

CENTRO DE PESQUISA DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO DOS EFEITOS DA  
RADIAÇÃO EM CRISTAIS DE KCl COM IMPUREZAS DE Sr

TESE DE DOUTORADO  
GIAN-MARIA A.A. SORDI

95827

NOVEMBRO 1974

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO DOS EFEITOS DA  
RADIAÇÃO EM CRISTAIS DE KCl COM IMPUREZAS DE Sr

TESE DE DOUTORADO  
defendida por  
*GIAN-MARIA A. A. SORDI*  
no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Prof. Jacques Danon

em 18 de Novembro de 1974

perante a banca integrada pelos senhores professores:

*Shiguo Watanabe*  
Professor Adjunto do Instituto de Física da U.S.P.

*Virgil Provenzano*  
Professor do Instituto de Energia Atômica da U.S.P.

*Jacques A. Danon*  
Professor Titular do C.B.P.F.

*Ramiro de Porto Alegre Muniz*  
Professor Adjunto do C.B.P.F.

*Catherine Djega Mariadassou*  
Professora Visitante do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

## E R R A T A

Pág.	Linha	onde se lê:	leia-se
6	21	eletretos doi	eletretos foi
8	16	onda hã	onde hã
20	17	de t recai-se	de T recai-se
21	1	toa	tos
44	4	Apresnta	Apresenta
45	7	Se $T_p$	Se $t_p$
52	3	imperezas	impurezas
66		eixo das coordenadas LOG TAU (S)	log (s)
85	14	encontrara	encontraram
86	14	impureza e responsável	impureza é responsável
95	13	Frenker	Frenkel
105	3	formação DE Trīmeros	formação de trīmeros
126	10	novamente pode ser	novamente podem ser
128		penūltima curva A : 94 horas	curva A: 48 horas

## Í N D I C E

	página
Resumo.....	III
Abstract.....	V
CAPÍTULO I - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
I.1 - Formação de dipolos elétricos.....	2
I.2 - Escolhas das técnicas.....	4
I.3 - Objetivos do presente trabalho.....	7
I.4 - Método de CTI.....	9
I.5 - Teorias de CTI.....	11
I.5.1 - Teoria estatística da mobilidade dos defeitos.	12
I.5.2 - Estatística de Boltzmann.....	14
I.5.3 - Teoria da superposição tempo e temperatura pa- ra eletretos.....	15
I.5.4 - Teoria da cinética de reorientação monomolecu- lar.....	19

CAPÍTULO II - DISCUSSÃO E DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES.....	22
II.1 - Cálculo da variação da entropia.....	23
II.2 - Dedução da expressão geral da densidade de corrente medida.....	30
II.3 - Dedução da equação da concentração de dipolos - Eq. (I-13).....	34
II.3.1 - Relação entre campo elétrico local e campo elétrico aplicado.....	37
II.3.2 - Prova de que $\frac{E_{10} \epsilon \mu}{kT p} \ll 1$ .....	40
II.4 - Dedução da equação da densidade de corrente.....	41
II.5 - Dedução da equação (I-12).....	45
CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	48
III.1 - Aparelhagem para medida da CTI.....	49
III.2 - Medidas ópticas.....	52
III.3 - Produção de centros $Z_1$ .....	54
III.4 - Irradiações no reator IEAR-1.....	55
III.5 - Medidas do espectro de energia da radiação gama das amostras.....	57
III.6 - Cálculo dos parâmetros característicos da CTI...	58
III.7 - Cristais utilizados.....	59
III.8 - Polarização dos cristais.....	61
CAPÍTULO IV - EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA.....	62
IV.1 - Resultados apresentados pelas curvas de CTI.....	63

IV,2 - Resultados apresentados pela espectrofotometria..	73
IV.2.1 - Bandas de absorção dos centros F e Z <sub>1</sub> .....	74
IV.2.2 - Bandas de absorção dos demais centros.....	88
IV.3 - Teorias da formação do centro F e explicação da destruição de dipolos pela radiação gama.....	95
IV.4 - Conclusões.....	106
 CAPÍTULO V - EFEITOS PRODUZIDOS PELOS NÊUTRONS RÁPIDOS..	109
V.1 - Resultados apresentados pelas curvas de CTI.....	110
V.2 - Resultados apresentados pela espectrofotometria..	115
V.3 - Discussão.....	120
V.3.1 - Zona de saturação da concentração de centros F	120
V.3.2 - Diminuição da concentração de dipolos.....	122
V.4 - Conclusões.....	123
 CAPÍTULO VI - EFEITOS PRODUZIDOS POR NÊUTRONS TÉRMICOS..	125
VI.1 - Resultados apresentados pelas curvas de CTI.....	126
VI.2 - Resultados apresentados pela espectrofotometria..	134
VI.3 - Discussão.....	140
VI.4 - Conclusões.....	141
 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
Teóricas.....	144
Experimentais.....	145

APENDICE A .....	147
APENDICE B.....	149
APENDICE C.....	152
APENDICE D.....	153
REFERENCIAS:.....	154

## Í N D I C E   D A S   F I G U R A S

	página
I-1 - Modelo simples da rede KCl com um íon de impureza divalente.....	3
I-2 - Método da CTI.....	10
II-1 - Esquema do circuito elétrico de medida de CTI.....	30
III-1- Câmara de medida de CTI.....	50
III-2- Aparato experimental.....	53
IV-1 - Curvas de CTI.....	64
IV-2 - Log $i$ em função de $1/T$ para o KCl:Sr <sup>++</sup> irradiado com raios gama, após tratamento térmico final.....	65
IV-3 - Log $\tau$ em função de $1/T$ obtido a partir dos dados da fig. IV-1.....	66
IV-4 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr <sup>++</sup> , utilizando o esquema E-C. Exposição de $2.10^8$ R de raios gama.....	75



	página
IV-5 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , utilizando o esquema CTI-L. Exposição de $2 \cdot 10^8 \text{R}$ de raios gama.....	76
IV-6 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , utilizando o esquema E-C. Exposição de $0,9 \cdot 10^7 \text{R}$ de raios gama.....	77
IV-7 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , utilizando o esquema E-L. Exposição de $0,9 \cdot 10^7 \text{R}$ de raios gama.....	78
IV-8 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , irradiado com $1,1 \cdot 10^6 \text{R}$ de radiação gama. Esquema E-C.....	79
IV-9 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , irradiado com $1,1 \cdot 10^6 \text{R}$ de radiação gama. Esquema CTI-L.....	80
IV-10- Modelos para o centro $Z_1$ .....	82
IV-11- Modelos propostos por Ishii e Rolfe para os centros D.....	93
IV-12- Esquema do processo de colisão por substituição...	97
V-1 - Curvas de CTI após irradiação com nêutrons rápidos	113
V-2 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , irradiado com nêutrons rápidos e obtido com o esquema E-C...	118
V-3 - Espectro de absorção óptica do $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , irradiado com nêutrons rápidos e obtido com o esquema CTI-L.	119
VI-1 - Curvas de CTI obtidas após irradiação com nêutrons térmicos .....	128
VI-2 - Curvas de CTI após a corrente de fundo voltar ao seu valor normal .....	130

VI-3 - Esquema do circuito elétrico usado para verificação da presença de cargas espaciais.....	131
VI-4 - Espectro de absorção óptica do $KCl:Sr^{++}$ , irradiado com nêutrons térmicos, obtido utilizando o esquema E-C.....	135
VI-5 - Espectro de absorção óptica do $KCl:Sr^{++}$ , irradiado com nêutrons térmicos, obtido utilizando o esquema CTI-L.....	136

AGRADECIMENTOS

A elaboração de um trabalho de pesquisa, principalmente experimental, exige que uma série de recursos materiais e humanos sejam organizados e canalizados. Por isso mesmo agradeço:

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni DD. Superintendente do Instituto de Energia Atômica por ter-me concedido a oportunidade de realizar o presente trabalho e por ter-me dado todo o apoio moral e financeiro de que necessitava.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela hospitalidade e pela liberdade de acesso aos seus departamentos.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pela ampla oportunidade de pesquisa, por seu interesse e pela orientação dada durante a realização do presente trabalho.

Ao Prof. Jacques Danon por ter colocado à minha disposição os recursos e facilidades do Departamento de Estado Sólido e Física Molecular do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Ao Prof. Dr. Ramiro de Porto Alegre Muniz pela leitu  
ra crítica da redação final e sugestões que me forneceu.

À minha mulher pelo contínuo apoio e incentivo que me  
deu durante a execução deste trabalho.

Aos amigos, colegas e a todos aqueles que um pouco de  
seu me deram em apoio, ajuda e colaboração à realização do pre  
sente trabalho.

R E S U M O

Estudaram-se os efeitos da radiação em cristais de KCl com impurezas de  $Sr^{++}$  utilizando as técnicas de corrente termo-iônica (CTI) e de espectrofotometria. Há diversos modelos teóricos que podem ser aplicados aos resultados apresentados pela técnica de CTI, porém, mostra-se que, na realidade, eles estão interligados e constituem casos particulares da teoria estatística, proposta por Lidiard, ou da teoria da superposição tempo e temperatura para eletretos, proposta por Gross. Calculou-se a variação de entropia para o salto dos dipolos a partir de resultados encontrados por vários autores. Analisando o efeito da irradiação gama, com três exposições diferentes notou-se que a concentração de dipolos, formados pelas impurezas e pelas vacâncias catiônicas, diminui com o aumento de exposição. Constatou-se também a presença de três novas bandas de absorção óptica, localizadas nas posições das bandas  $K, L_1$  e  $L_2$ .

Os centros de cor F, criados pela radiação gama, foram transformados em centros de cor Z<sub>1</sub> pela iluminação dos cristais com luz de comprimento de onda do pico do centro F. Através desses resultados, pudemos constatar que só um dos dois modelos propostos por Hartel e Luty era correto. A irradiação com nêutrons rápidos somada à irradiação com raios gama, aumentou a eficiência da destuição de dipolos. Os nêutrons rápidos causaram também o aparecimento de um segundo pico de CTI em temperaturas próximas a 123<sup>0</sup>K, pico este instável e que desapareceu em alguns dias. Por outro lado, os nêutrons térmicos, quando incididos juntamente com nêutrons rápidos e raios gama sobre as amostras, deixam inalterada a concentração de dipolos impureza-vacância obtida após a irradiação com gama mais nêutrons rápidos. A irradiação com nêutrons térmicos provoca o aparecimento de uma alta corrente de base tornando possível a resolução do pico de dipolos V.I. somente quando os portadores de carga polarizáveis elétrica e termicamente estiverem em número muito reduzido. Por esta razão é impossível comparar os picos em 123<sup>0</sup>K obtidos com e sem os nêutrons térmicos. Outro fato importante, é que tanto a irradiação com nêutrons rápidos quanto com térmicos, não altera a estrutura das bandas de absorção óptica criadas pela irradiação gama, simplesmente modifica a concentração de centros já existente.

A B S T R A C T

We have studied radiation damage in KCl crystals doped with  $Sr^{++}$  using thermo-ionic technique (ITC) and optical absorption measurements. There are several theoretical models that can be applied to the results given by ITC but, we show that, in reality, they are similar and are particular cases of the statistical theory, proposed by Lidiard, or the time temperature superposition theory for electrets, proposed by Gross. We have calculated the variation of the entropy for the dipole jump starting from the results reported by several different authors. Analyzing the radiation damage due to three different gamma ray exposures, we have noted that the dipole concentration, formed by the impurities and by the cationic vacancy, becomes smaller when the exposure increases. We also saw three new optical absorption bands in the same positions as the  $K, L_1$  and  $L_2$  bands. The F color centers created by gamma irradiation

Have been transformed in  $Z_1$  color centers by illuminating the crystals with light in the F band. Our results show that only one of the two models proposed by Hartel and Luty is correct. Fast neutron irradiation added to the gamma irradiation, increased the efficiency of destruction of dipoles. The fast neutrons also provoked the appearance of the second ITC peak at temperatures near  $123^{\circ}\text{K}$  which is unstable and disappears in a few days. On the other hand thermal neutrons bombarding the samples together with fast neutrons and gamma rays, leave unchanged impurity-vacancy dipole concentration obtained after the gamma plus fast neutron irradiation. With thermal neutron there is a high background current, and the peak resolution is only possible when thermally and electrostatically polarizable electrical carrier have already disappeared. For this reason it is impossible to compare the  $123^{\circ}\text{K}$  peak obtained with and without thermal neutrons. Another important observation is that the fast neutrons and the thermal neutrons do not change the optical absorption bands structure created by the gamma-rays but only change the concentration of the centers that are already there.



## CAPÍTULO I

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nos cristais iônicos, há em cada temperatura uma certa quantidade de vacâncias e de intersticiais cuja concentração de equilíbrio pode ser calculada através da mecânica estatística. Para alguns tipos de cristais iônicos, como os halogenetos alcalinos, o número de intersticiais é desprezível e o número de vacâncias positivas é praticamente igual ao de vacâncias negativas podendo-se mostrar que a fração molar de cada um desses tipos de defeitos é dada por:

$$\frac{n}{N} = \exp(-E/2kT) \quad (I-1)$$

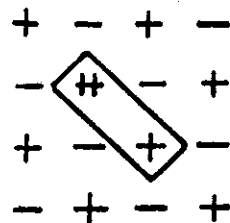
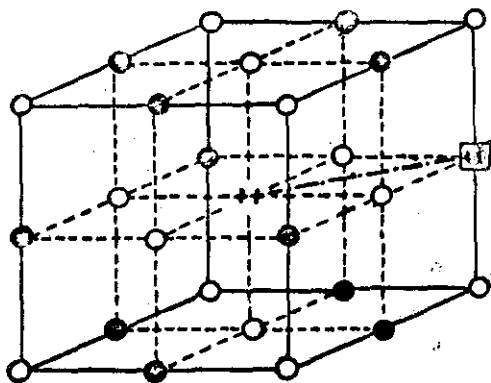
onde  $n$  é o número de vacâncias por unidade de volume,  $N$  o número

ro de íons por unidade de volume (positivos ou negativos),  $E$  a energia para a formação de um par de vacâncias isoladas,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do cristal.  $E$  é aproximadamente igual a 2 eV para os cristais iônicos, o que significa que, a temperatura ambiente, o número de vacâncias em equilíbrio é da ordem de  $10^5$  a  $10^6$  por centímetro cúbico.

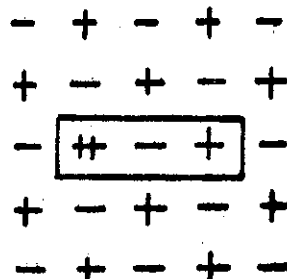
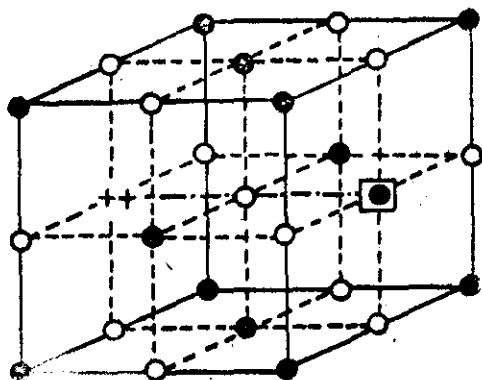
### I.1 FORMAÇÃO DE DIPOLOS ELÉTRICOS

É sabido que no halogeneto alcalino KCl, de estrutura cúbica face centrada, o cátion pode ser substituído por certos íons divalentes como o  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  etc. Com essa substituição, para que o cristal mantenha sua neutralidade elétrica, é necessário que apareça uma vacância positiva para cada íon divalente introduzido. A introdução de um íon divalente para cada  $10^6$  cátions, isto é 1 ppm, aumenta o número de vacâncias positivas de  $10^6$  para cerca  $10^{16}$  por centímetro cúbico. Nesse caso, em relação à rede cristalina, a impureza tem uma carga positiva em excesso enquanto que a vacância atua como uma carga negativa. Esse par vacância-impureza (V.I.) forma um dipolo elétrico.

Na figura I-1 estão assinalados dois tipos desses dipolos que diferem entre si pela distância entre as cargas que os constituem. Os dipolos formados pelas cargas separadas pela distância  $\sqrt{2}a$  (onde  $2a$  é o parâmetro da rede) são chamados de



a) dipolo  $n^2$



b) dipolo  $n^3$

Fig. I-1 - Modelo simples da rede KCl com um íon de impureza divalente

- - anion monovalente
- - cation monovalente
- ⦿ - impureza divalente
- ⊕ - vacância catiônica

nn, vizinhos mais próximos ou primeiros vizinhos e aqueles, nos quais a distância é  $2a$ , são chamados de nnn, segundos vizinhos. Podemos ter dipolos de ordem superior, porém sã estaremos interessados nos tipos acima definidos. Isto, em parte, porque muitos fenômenos podem ser bem explicados pela presença desses tipos de dipolos e, em parte, porque não há nenhuma teoria que leve em consideração, nos fenômenos de interesse neste trabalho, o efeito de dipolos de ordem superior a 3.

Os dipolos nnn foram introduzidos por Lidiard<sup>(1)</sup> para interpretar os dados experimentais fornecidos pelas perdas dielétricas. Dreyfus<sup>(2)</sup>, porém, acha que outras ordens de dipolos devem ser consideradas para explicar as suas experiências de despolarização.

As propriedades desses dipolos V.I. foram extensivamente estudadas utilizando-se diferentes métodos, a saber: perdas dielétricas<sup>(3,4)</sup>, ressonância de spin (EPR)<sup>(5)</sup>, polarização a temperatura constante<sup>(2)</sup>, atrito interno<sup>(6)</sup>, condutividade elétrica<sup>(7)</sup> e por fim pela corrente termo-iônica (GTI)<sup>(8)</sup>. Uma resenha sobre os resultados obtidos no estudo dos dipolos V.I. utilizando-se essas diferentes técnicas encontra-se no artigo de Barr et al<sup>(9)</sup>.

## I.2 ESCOLHA DAS TÉCNICAS

Ao se irradiar um cristal matriz, contendo esses di-

polos V.I., com radiação eletromagnética ou com partículas energéticas, como elétrons, prótons, nêutrons ou alfa, pode-se alterar, além de outros parâmetros, a concentração inicial de vacâncias ou concentração de equilíbrio, a uma temperatura T, dos dipolos, assim como também pode-se criar novos defeitos. Um estudo aprofundado das alterações produzidas na concentração de dipolos e na sua estrutura, bem como a análise da interferência dos novos defeitos criados no estado desses dipolos, pode dar informações sobre o tipo de modificações que a radiação produz na rede cristalina.

Para o estudo dos dipolos e das alterações elétricas produzidas pela radiação se sobressaem duas técnicas: perdas dielétricas, que é a mais clássica, e correntes termo-iônicas, que é bem mais recente. Escolhemos esta última porque:

1) permite obter um quadro completo do estado de polarização de uma amostra e os parâmetros característicos a partir de um único tipo de medida,

2) permite polarizar a amostra com campos elétricos muito elevados e fazer medidas em campo nulo. Estas características dão ao método uma grande sensibilidade. No caso dos dipolos V.I. nos halogenetos alcalinos, detetam-se concentrações superiores a  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto que, no melhor dos casos, o método das perdas dielétricas permite detetar somente concentrações superiores a  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,

3) a polarização pode ser feita em temperaturas mais baixas do que em outros métodos, sendo isto uma vantagem apre-

ciável, pois há um menor número de vacâncias livres,

4) o intervalo de temperatura acessível é muito maior do que aquele de perdas dielétricas, pois a frequência mínima utilizada para esse último é de 10 a 20 Hz correspondendo a medidas efetuadas próximas à temperatura ambiente enquanto que a CTI atualmente está sendo usada até a temperatura do hélio líquido<sup>(10)</sup>,

5) permite seguir facilmente a alteração do número de dipolos, bem como estudar, em princípio, a sua cinética. Este método pode ser aplicado a dipolos elásticos, substâncias ferroelétricas ou centros de cor com momentos de dipolo<sup>(11)</sup>,

6) a montagem experimental é simples.

Hoje o uso dessa técnica está se difundindo amplamente entre aqueles que trabalham com cristais iônicos e isolantes. No estágio atual do seu desenvolvimento vários grupos estão investigando outros materiais e tudo leva a crer que em futuro bem próximo ela será aplicada também a substâncias orgânicas. Para uma resenha do que foi investigado até o presente momento utilizando-se medidas de CTI veja-se o trabalho de Capelletti et al<sup>(12)</sup>. A importância que os resultados obtidos com essa técnica tem para a teoria dos eletretos foi discutida por Jannuzzi<sup>(13)</sup>.

Para o estudo dos defeitos ópticos criados pela radiação pode-se usar a espectrofotometria.

Nos halogenetos alcalinos há um grande intervalo de

transparência óptica que se estende desde a região ultravioleta até a infravermelha. Quando se introduzem determinadas impurezas químicas ou quando se submete o cristal a radiações ionizantes, aparecem, nesta região de transparência, bandas de absorção óptica causadas pelos centros de cor cujo estudo pode ser feito pela técnica de espectrofotometria.

No presente trabalho a espectrofotometria foi utilizada para complementar a técnica de CTI na interpretação dos fenômenos que ocorrem nos halogenetos alcalinos dopados, em particular dos efeitos produzidos pela radiação.

### I.3 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

A finalidade precípua deste trabalho é justamente a de estudar o comportamento dos dipolos criados por impurezas aliovalentes em halogenetos alcalinos, quando submetidos, à temperatura ambiente, a elevadas intensidades de radiação como aquelas produzidas num reator.

Os efeitos produzidos por bombardeamento neutrônico em diversos tipos de materiais foram muito estudados no passado, pois são de grande importância na tecnologia dos reatores<sup>(14)</sup>. Quanto aos halogenetos alcalinos, até o presente momento, Beltrami et al<sup>(15)</sup>, Laj et al<sup>(16)</sup> e Stott et al<sup>(17)</sup> foram os únicos a estudar o efeito provocado pela radiação utilizando a técnica de CTI.

Os primeiros limitaram-se ao exame do efeito provocado por 60.000 R de radiação produzida por uma máquina de raios X num cristal de  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$  e verificaram que a área da banda de CTI decresceu de 15%. Os segundos constataram que a corrente do pico de CTI no  $\text{LiF}:\text{Mg}^{++}$  e  $\text{LiF}:\text{Mn}^{++}$  diminuiu com a irradiação de raios gama do cobalto a uma exposição de  $10^6\text{R}$ . Os terceiros irradiaram  $\text{KCl}$  puro numa acelerador de elétrons de 1,5 MeV e observaram vários picos de CTI sendo o de mais baixa temperatura em  $125^\circ\text{K}$ .

Estudos de absorção óptica foram feitos por Nelson<sup>(18)</sup>, Krasnopevtsev<sup>(19)</sup> e Nishi et al<sup>(20)</sup> somente em cristais puros.

Como material a ser estudado foi escolhido o  $\text{KCl}$  dopado com  $\text{Sr}$ , porque até o momento é um dos cristais mais estudados e muitos de seus parâmetros já são conhecidos, o que possibilita uma interpretação mais segura dos defeitos causados por radiação de composição heterogênea e não monocromática, como aquela presente num reator atômico onde há principalmente radiação gama, nêutrons rápidos e nêutrons térmicos.

Procuramos separar a influência de cada um desses tipos de radiação supondo que o efeito simultâneo dos diversos tipos de radiação é igual à soma dos efeitos de cada tipo de radiação atuando isoladamente.



#### I.4 MÉTODO DE CTI

O método das correntes termo-iônicas, foi descrito por Bucci et al<sup>(8,21)</sup>. Em linhas gerais o método consiste em ( fig. I-2):

- 1) aplicação de um campo elétrico contínuo a um isolante que contenha um ou mais tipos de dipolos elétricos, a uma temperatura  $T_p$  e durante um tempo  $t_p$ ;
- 2) abaixamento rápido da temperatura, após o tempo  $t_p$ , com o campo elétrico ainda aplicado, em geral até a temperatura  $T_N$  do nitrogênio líquido;
- 3) retirada do campo elétrico aplicado a amostra;
- 4) conexão do elêtrômetro para a medida da corrente de despolarização;
- 5) medida da corrente de despolarização durante o aquecimento da amostra após um período quiescente.

As escolhas de  $T_p$ ,  $T_N$  e  $t_p$  dependem das características do dipolos e do cristal onde ele se encontra. A orientação, pelo campo elétrico, de um dipolos que se encontra embebido numa matriz, depende não só da intensidade do campo elétrico como também do tempo durante o qual este atua. Há um tempo médio  $\tau = \tau(T)$  de permanência do dipolo numa dada orientação e os valores de  $t_p$  e  $T_N$  são escolhidos de forma que  $t_p \gg \tau(T_p)$   $\tau(T_N) \gg t_p$ . Em outras palavras, os dipolos são orientados pelo campo elétrico e permanecem assim após a sua retirada, porque, por causa do abai-

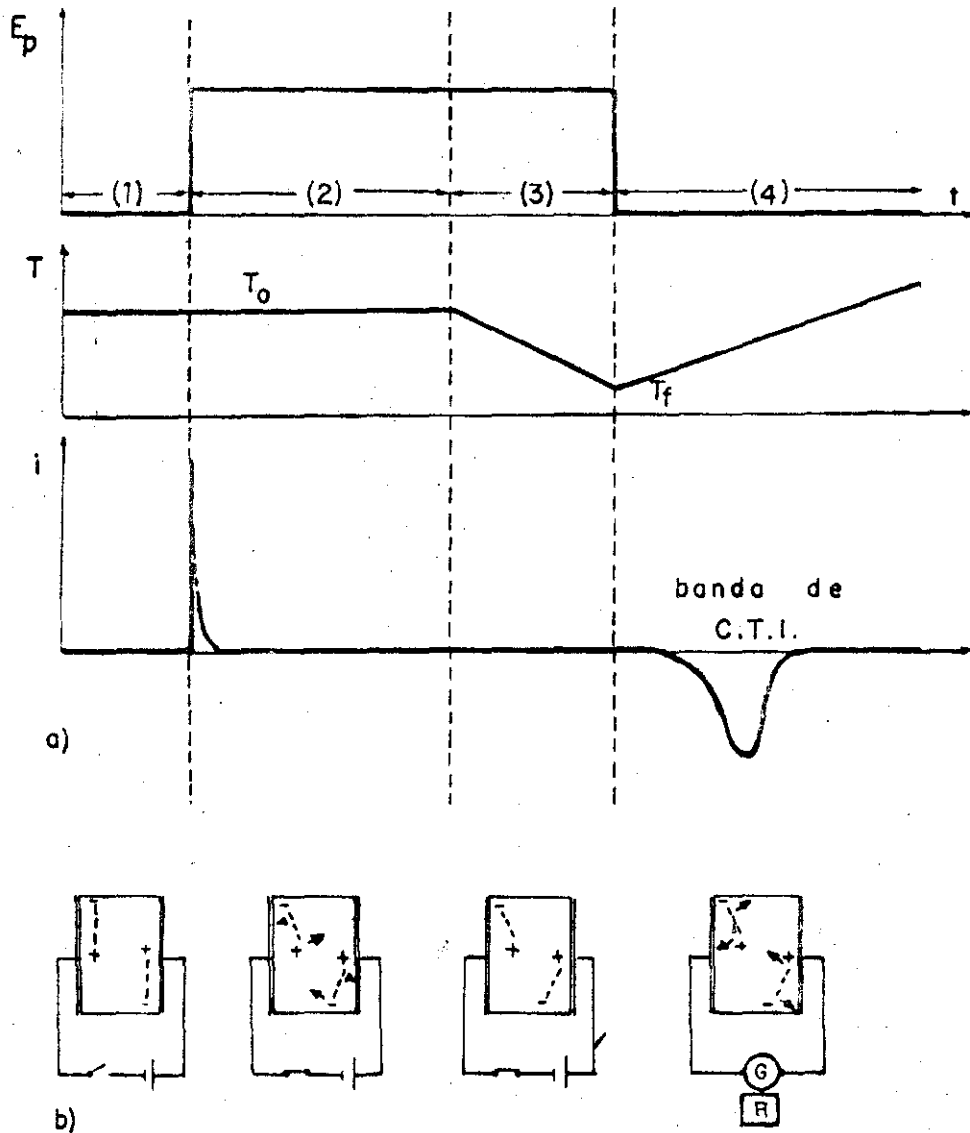


Fig. I-2 - Método da CTI

a) campo elétrico externo ( $E_p$ ), temperatura da amostra ( $T$ ) e corrente elétrica ( $i$ ) em função do tempo

b) esquema dos movimentos dos dipolos na amostra, correspondentes à situação física da figura a).

xamento da temperatura, eles tem uma vida média bastante grande, isto é, ficam "congelados".

### I.5 TEORIAS DA CTI

Segundo Kirk et al<sup>(22)</sup> em estados de equilíbrio para temperaturas inferiores a 450°K a cada impureza está associada u ma vacância e os defeitos correspondentes são todos dipolares ou complexos de ordem superior como trimeros e pentâmeros ou ainda a fase de Suzuki<sup>\*</sup>. Estes autores afirmam também que quando fazemos um recozimento acima de 400°C seguido de resfriamento rápido esses complexos e a fase de Suzuki são destruídos restando apenas os dipolos.

Para a descrição dos fenômenos ocorrentes abaixo de 60°C, em cristais iônicos com impurezas aliovalentes, utilizou-se a teoria estatística da mobilidade dos defeitos ou a equação de Arrhenius, a estatística de Boltzmann, a teoria da superposição tempo e temperatura para eletretos ou ainda a teoria da cinética da reorientação monomolecular.

Como todas essas teorias foram aplicadas a cristais cujo estado inicial só apresentava íons de impurezas ou dipolos (estes obtidos fazendo-se recozimentos seguidos de resfriamentos rápidos) elas são de certa maneira equivalentes e portanto poderiam ser aplicadas aos resultados da CTI que estuda justamente

---

\* A fase de Suzuki é formada por agregados cuja composição química é  $Sr^{++}Cl_2 \cdot 6 KCl$ .

cristais com defeitos dipolares. Porém os pesquisadores que fizeram medidas de CTI interpretaram seus resultados usando sempre a teoria da cinética da reorientação monomolecular.

A seguir apresentaremos sucintamente essas diversas teorias e daremos os critérios usados para a seleção daquela utilizada por nós.

### I.5. Teoria estatística da mobilidade dos defeitos (23)

Estudando a migração de um íon de uma posição intersticial a outra utilizando coordenadas canônicas determina-se a frequência de salto:

$$v = v_0 \exp(-\Delta G/kT) \quad (1-2)$$

onde  $v_0$  é a frequência vibracional do intersticial e  $\Delta G$  é a variação de energia livre de Gibbs que pode ser decomposta, segundo as fórmulas da termodinâmica, em:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (I-3)$$

onde  $\Delta E$  é a variação de entalpia criada pela migração,

$\Delta S$  e  $\Delta U$  as correspondentes variações de entropia e de energia interna,

P é a pressão e

$\Delta V$  a variação de volume.

A expressão inversa da (I-2) :

$$\tau(T) = \tau'_0 \exp (\Delta G/kT)$$

pode ser usada para descrever o tempo de relaxação da polarização.

Vale ainda:

$$\tau(T) = \tau'_0 \exp (-\Delta S/k) \exp (\Delta E/kT)$$

ou

$$\tau(T) = \tau_0 \exp (\Delta E/kT) \quad (I-4a)$$

onde

$$\tau_0 = \tau'_0 \exp (-\Delta S/k) \quad (I-4b)$$

A equação (I-4a) nada mais é do que uma equação do tipo Arrhenius<sup>(2)</sup> que pode ser escrita como:

$$\tau(T) = A^{-1} \exp (\Delta E/kT) \quad (I-5a)$$

onde de acordo com a teoria de Zener<sup>(24)</sup>

$$A = \nu_D \exp (\Delta S/k) \quad (I-5b)$$

em que:

$\Delta E$  e  $\Delta S$  são respectivamente as variações de entalpia e de entropia quando um íon salta da posição de equilíbrio para a posição de ponto de sela,

$\nu_D$  é a frequência vibracional iônica que é igual a frequência de Debye<sup>(25,26)</sup> e

$\lambda$  é o número de saltos semelhantes da vacância, no caso, igual a 2.

### I.5.2 Estatística de Boltzmann<sup>(27)</sup>

A destruição da polarização está associada a movimentos térmicos dos dipolos cuja probabilidade pode ser descrita pela estatística de Boltzmann. Chamando de  $U$  a altura da barreira de potencial que separa duas posições de equilíbrio e  $\nu$  a frequência de vibração natural do dipolo temos que na frequência  $\nu$  cada tipo de dipolo tenta ultrapassar a barreira duas vezes em cada período ( $\tau' = \frac{1}{2\nu}$  onde  $\tau'$  é o tempo entre duas "tentativas" sucessivas). O produto do tempo entre as "tentativas" por  $\exp(U/kT)$  dá:

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp(U/kT) \quad (I-6)$$

O fator exponencial é o recíproco da probabilidade de uma transição de acordo com a estatística de Boltzmann.

Em relação a equação de Arrhenius esta teoria apresenta a vantagem de não impor que a frequência da rede seja igual a de Debye, o que é válido somente para cristais puros, mas descreve o tempo de relaxação levando em conta que a presença do dipolo altera localmente a frequência da rede cristalina. Por outro lado esta teoria peca no fato de limitar a variação de energia do processo ao valor de energia necessária para vencer a altura da barreira para o salto, contrariamente à estatística da mobilidade que, considerando a variação de entalpia do salto, leva também em conta a energia gasta em pequenas variações volumétricas locais causadas pela presença dos dipolos.

### I.5.3 Teoria da superposição tempo e temperatura para eletretos

Gross conseguiu desenvolver uma teoria geral a respeito do comportamento não isotérmico de eletretos por analogia a circuitos elétricos<sup>(28)</sup>. A seguir daremos brevemente a estrutura dessa teoria.

Inicialmente admite o princípio da invariabilidade da carga que diz: "a quantidade de carga que pode ser liberada pelo reaquecimento de um eletreto, que contem uma carga "congelada", é uma constante que depende unicamente do estado do sistema no instante em que começa o reaquecimento e não da subsequente taxa desse aquecimento ou do valor da temperatura". Em seguida supõe que o sistema é linear, ou seja, que pode ser descrito por meio de

equações diferenciais lineares, chegando desse modo à expressão que descreve a corrente transiente liberada durante o reaquecimento :

$$i(t) = \int_0^{\infty} \Phi(t,E) \frac{d\Phi}{dE} dE \quad (I-7)$$

onde:

$$\Phi(t,E) = \frac{1}{\tau[E,T(t)]} \exp \left\{ - \int_0^t \frac{dS}{\tau[E,T(S)]} \right\}$$

Para obter uma expressão explícita para  $\Phi$  determinou  $\tau$  utilizando o formalismo da "rate theory"<sup>(29)</sup>.

$$\tau = \left( \frac{h}{kT} \right) \exp \left( \frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (I-8)$$

onde  $\Delta G$  é o aumento de energia livre de Gibbs para o sistema ativado e  $h$  a constante de Planck.

Desde que  $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$  onde  $\Delta E$  é a entalpia do processo e  $\Delta S$  o aumento de entropia tem-se:

$$\tau = \tau_0(T) \exp \left( \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (I-9a)$$



$$\tau_0(T) = \left(\frac{h}{k T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (\text{I-9b})$$

No caso geral, examinado por MacDonald<sup>(30)</sup>, dever-se-iam introduzir distribuições tanto para  $\Delta E$  como para  $\Delta S$ , entretanto no tratamento usual considera-se uma distribuição somente para os níveis de energia e toma-se para  $\Delta S$  um valor médio.

Essa teoria, além de sanar os defeitos das duas anteriores, a saber, frequência da rede tomada igual a de Debye na teoria dada em I.5.1 e entalpia de salto igualada a altura da barreira em I.5.2, é sem dúvida bem mais geral.

Lembrando que a temperatura de Debye está relacionada à frequência de Debye pela equação:

$$h \nu_D = k T_D$$

poderíamos generalizar esta equação para:

$$h \nu(T) = k T$$

e as equações (I-9) tornar-se-iam:

$$\tau(T) = \tau_0(T) \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{I-10a})$$

$$\tau_0(T) = \frac{1}{\nu(T)} \exp \left( - \frac{\Delta S}{k} \right) \quad (I-10b)$$

que a menos do fator  $\lambda=2$  equivaleriam a equação da teoria de Zener, com a generalização de ser uma frequência local como estabelecido pela estatística de Boltzmann e ainda dependente da temperatura.

Em 1972 Gross<sup>(31)</sup> reformulou esta teoria geral para o caso específico de uma polarização volumétrica causada pela orientação de dipolos ou pelo deslocamento de portadores de cargas ao longo de distâncias microscópicas dentro de uma matriz dielétrica.

Para isto, além de impor que o sistema fosse linear Gross teve que impor que os processos de relaxação dielétrica linear nos sólidos dielétricos tivessem um espectro finito e discreto de energias de ativação, que as energias de ativação fossem constantes físicas independentes da temperatura e que as variáveis do sistema fossem variáveis de estado o que significa que, com a mudança de temperatura os valores dos parâmetros de estado passam de um estado inicial a um estado final através de uma sucessão de estados de equilíbrio.

Com estas hipóteses e usando o modelo de Maxwell, Gross demonstrou que o princípio de invariância de carga continua válido para esta nova situação e chegou a equação (I-11) da teoria da cinética de reorientação monomolecular.

I.5.4 Teoria da cinética de reorientação monomolecular:

Veneyard<sup>(32)</sup>, partindo do tratamento geral da reorientação de dipolos e empregando o sistema de equilíbrio canônico, obteve a distribuição das posições e velocidades dos átomos e, a partir disso, analisou a amplitude do salto dentro da configuração espacial completa do sólido; isso correspondeu a descrever explicitamente o movimento de todos os átomos com exceção daquele que sofreu o salto.

No caso da relaxação dipolar o máximo de perdas dielétricas ocorre na frequência de ressonância  $\nu_0$  que é inversamente proporcional ao tempo de relaxação do dipolo na temperatura de medida<sup>(10)</sup>:

$$\nu^{-1} = \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (I-10)$$

De onde se chega à expressão da densidade de corrente de despolarização (seção II-4):

$$j(T) = \frac{N_{dip} E_0 \mu^2}{3 k T_p} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left\{ \exp\left\{ \int_{T_N}^T \left[ -b \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT'}\right) \right]^{-1} dT' \right\} \right. \quad (I-11)$$

onde:

$N_{dip}$  é o número de dipolos por unidade de volume

$\mu$  o momento de dipolo

$E_0$  o campo aplicado

$\Delta E$  a variação de entalpia

$\tau_0$  a constante de tempo de relaxação, e

$b$  a velocidade de aquecimento  $dT/dt$ , geralmente constante.

A partir desta expressão chega-se (seção II-5) a:

$$\ln \frac{\int_{t_1}^{\infty} i(t) dt}{i(T_1)} = \ln \tau(T_1) = \ln \tau_0 + \frac{\Delta E}{kT_1} \quad (I-12)$$

Por outro lado (seção II-3):

$$N_{\text{dip}} = \frac{k T_p P_0}{3 \mu^2 E_0} \quad (I-13)$$

em que  $T_1$  é a temperatura no instante  $t_1$  e  $P_0$  é a polarização total, quando o campo elétrico é desligado.

Comparando esta teoria com aquela geral de Gross (I. 5.3) percebe-se que a diferença está na relaxação,  $\tau_0$ , que aqui é constante e na de Gross depende de uma certa distribuição de  $\Delta S$  em função de  $T$ . Se porém a distribuição de  $\Delta S$  for tal que compense a variação de  $t$  recai-se num valor constante para  $\tau_0$ .

As experiências já efetuadas em cristais de halogêne

toa alcalinos com impurezas divalentes confirmam que se  $\tau_0$  tivesse uma certa distribuição esta deveria ser menor que o erro do valor encontrado experimentalmente, o que pode ser considerado como um único valor de  $\tau_0$ .

Em vista disso, as equações que utilizamos na interpretação das curvas de CTI foram aquelas da teoria da cinética de reorientação monomolecular em que  $\tau_0$  é constante.

## CAPÍTULO II

### DISCUSSÃO E DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES

Começaremos este capítulo mostrando que, supondo válida a equação de Arrhenius para a descrição dos fenômenos dipolares a baixas temperaturas, é possível determinar a variação de entropia na desorientação dos dipolos. A partir dos resultados encontrados pudemos de maneira qualitativa estabelecer as bases da validade do uso dessa equação.

A seguir deduziremos todas as equações da teoria da cinética de reorientação monomolecular que nós utilizamos mostrando as aproximações feitas e o intervalo de sua validade.

## II.1 CÁLCULO DA VARIAÇÃO DA ENTROPIA

A partir da equação de Arrhenius (I-5a) é possível de terminar a variação de entropia durante um processo de despolarização. Para tanto exprimindo-se a frequência de Debye em função da temperatura de Debye obtem-se:

$$\tau_0 = \frac{h}{2kT_D} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (\text{II-1})$$

de onde se tira:

$$\frac{\Delta S}{k} = - \ln \frac{2kT_D \tau_0}{h} \quad (\text{II-2})$$

A partir dos valores de  $\tau_0$  determinados experimentalmente por diferentes autores, empregando diversas técnicas no estudo de vários cristais com diferentes impurezas, calculamos a variação de entropia utilizando a equação (II-2).

Esses resultados encontram-se na sexta coluna da tabela II-1. A quarta e a quinta coluna dessa tabela dão os valores experimentais do tempo de relaxação e da variação de entalpia obtidos pelos diversos autores e a sétima, a técnica por eles usada.

Segundo Zener<sup>(24)</sup>, nos halogenetos alcalinos quando

TABELA II-I

Cristal e parâmetro da rede	Impurezas	Raio iônico da impureza Å	$\tau_0$ (seg)	E (eV)	$\Delta S/k$	Processo experimental usado	Referência
NaCl 5,63 Å	Ca <sup>++</sup>	0,94	$6,25 \cdot 10^{-14}$	0,68	2,52	Relaxação	4
	Co <sup>++</sup>	0,74	$2,7 \cdot 10^{-13}$	0,67	-1,24	Relaxação	33
	Co <sup>++*</sup>		$1,3 \cdot 10^{-14}$	0,72	1,79	Relaxação	33
	Mn <sup>++</sup>	0,80	$8,3 \cdot 10^{-15}$	0,63	2,24	Relaxação	5
	Mn <sup>++</sup>		$6,67 \cdot 10^{-15}$	0,69	2,46	Relaxação	34
	Be <sup>++*</sup>	0,30	$5 \cdot 10^{-9}$	0,26	-11,19	CTI	35
	Be <sup>++</sup>		$1,5 \cdot 10^{-13}$	0,50	-0,65	CTI	35
	Ni <sup>++</sup>		$1,6 \cdot 10^{-13}$	0,52	-0,72	CTI	36
	Ni <sup>++</sup>		$7,35 \cdot 10^{-13}$	0,525	-2,24	Relaxação	37
	KCl 6,28 Å	Ca <sup>++</sup>	0,94	$1,25 \cdot 10^{-13}$	0,64	-0,22	Relaxação
Ca <sup>++</sup>			$10^{-14}$	0,64	2,31	CTI	13



Cristal e parâmetro da rede	Impurezas	Raio iônico da impurezas Å	$\tau_0$ (seg)	E (eV)	$\Delta S/k$	Processo experimental usado	Referência
KCl	Ca <sup>++</sup>		$3,03 \cdot 10^{-13}$	0,64	-1,11	CTI	38
	Sr <sup>++</sup>	1,13	$1,8 \cdot 10^{-14}$	0,65	-1,76	CTI	Pres. trab.
	Sr <sup>++</sup>		$1,25 \cdot 10^{-13}$	0,67	-0,22	Relaxação	4
	Sr <sup>++</sup>		$\cdot 10^{-13}$	0,657	0,00	CTI	21
	Sr <sup>++</sup>		$5,3 \cdot 10^{-13}$	0,64	-1,67	Relaxação	39
	Sr <sup>++</sup>		$7,0 \cdot 10^{-13}$	0,65	-1,94	CTI	13
	Sr <sup>++</sup>		$6,9 \cdot 10^{-13}$	0,65	-1,93	Relaxação	13
	Sr <sup>++</sup>		$5,4 \cdot 10^{-14}$	0,65	0,61	Relaxação	37
	Sr <sup>++</sup>		$5,86 \cdot 10^{-13}$	0,64	-1,77	CTI	37
	Sr <sup>++</sup>		$4 \cdot 10^{-14}$	0,67	0,96	Relaxação	34
	Sr <sup>++</sup>		$3,7 \cdot 10^{-13}$	0,63	-1,27	CTI	38
	Ba <sup>++</sup>	1,29	$1,25 \cdot 10^{-13}$	0,70	-0,22	Relaxação	4
	Ba <sup>++</sup>		$4 \cdot 10^{-14}$	0,70	0,96	Relaxação	34
	Ba <sup>++</sup>		$3,2 \cdot 10^{-14}$	0,71	1,18	CTI	38
Be <sup>++*</sup>	0,30	$\cdot 10^{-8}$	0,24	-11,61	CTI	35	

Cristal e parâmetro da rede	Impurezas	Raio fônico da impureza Å	$\tau_0$ (seg)	E (eV)	$\Delta S/k$	Processo experimental usado	Referência
KCl	Be <sup>++</sup>	0,30	$5 \cdot 10^{-13}$	0,45	-1,61	CTI	35
	Co <sup>++</sup>	0,74	$1,9 \cdot 10^{-14}$	0,635	1,66	CTI	37
	Co <sup>++</sup>		$1,45 \cdot 10^{-14}$	0,650	1,94	Relaxação	37
	Pb <sup>++</sup>	1,21	$2,1 \cdot 10^{-13}$	0,65	-0,70	CTI	38
KBr 6,59 Å	Ca <sup>++</sup>	0,94	$7,2 \cdot 10^{-11}$	0,47	-6,25	Relaxação	37
	Ca <sup>++</sup>		$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,45	-13,67	CTI	37
	Ba <sup>++</sup>	1,29	$1,42 \cdot 10^{-13}$	0,68	-0,02	Relaxação	4
	Sr <sup>++</sup>	1,13	$1,42 \cdot 10^{-13}$	0,65	-0,02	Relaxação	4
LiF 4,017 Å	Mg <sup>++</sup>	0,65	$7,7 \cdot 10^{-14}$	0,64	-0,72	CTI	40
	Ni <sup>++</sup>	0,72	$9,1 \cdot 10^{-14}$	0,62	-0,89	CTI	40
	Co <sup>++</sup>	0,74	$2,8 \cdot 10^{-13}$	0,61	-2,01	CTI	40
	Mn <sup>++</sup>	0,80	$2,0 \cdot 10^{-12}$	0,58	-3,97	CTI	40
	Cd <sup>++</sup>	0,97	$1,0 \cdot 10^{-11}$	0,54	-5,52	CTI	40

Cristal e parâmetro da rede	Impurezas	Raio iônico da impureza Å	$\tau_0$ (seg)	E (ev)	$\Delta S/k$	Processo experimental usado	Referência
LiF	Sr <sup>++</sup>	1,13	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,51	-7,19	CTI	40
NaF 4,62 Å	Mg <sup>++</sup>	0,65	$8,3 \cdot 10^{-14}$	0,68	-0,41	CTI	40
	Co <sup>++*</sup>	0,74	$5,0 \cdot 10^{-14}$	0,79	0,09	CTI	40
	Mn <sup>++*</sup>	0,80	$1,0 \cdot 10^{-13}$	0,74	-0,61	CTI	40
	Cd <sup>++</sup>	0,97	$5,0 \cdot 10^{-13}$	0,65	-2,22	CTI	40
	Cd <sup>++*</sup>			0,77	0,78	CTI	40
	Sr <sup>++*</sup>	1,13	$1,0 \cdot 10^{-12}$	0,70	-2,91	CTI	40
	Os valores das temperaturas de Debye utilizados são de Mulimani <sup>(41)</sup> , Namjoski et al <sup>(42)</sup> , Launay <sup>(43)</sup> e Plendl <sup>(44)</sup> .						
* Refere-se ao segundo pico.							
Relaxação refere-se à relaxação dielétrica.							

um íon vai da posição de equilíbrio à posição de ponto de sela dá-se uma variação de entropia da ordem de  $2k$ .

Os tempos de relaxação retirados da literatura e utilizados no cálculo da tabela II-1 apresentam variação de um fator 6, o que implica num desvio de  $\pm 1,8k$  na entropia, ou seja, numa indeterminação da mesma ordem de grandeza que o seu verdadeiro valor.

Haven<sup>(45)</sup> justifica valores negativos da entropia mostrando que isso acontece com sistemas que tenham uma energia de ativação decrescente com a temperatura, sendo esse comportamento causado pela diferença nos calores específicos. Acreditamos que isso não pode ser afirmado para os valores negativos de  $\Delta S/k$  que estão na tabela enquanto não for possível determinar o tempo de relaxação com maior precisão.

Separando-se os resultados da tabela II-1 por autor, vê-se, imediatamente, que o valor absoluto da variação de entropia aumenta com o parâmetro da rede do cristal ou com o espaçamento entre os íons e diminui com o aumento do raio iônico da impureza. Para este último, existe uma tendência à saturação para raios iônicos da ordem do raio do Sr,  $1,13 \text{ \AA}$ .

Verifica-se também, para diversos autores, que o valor da entropia é mais próximo do valor estipulado por Zener para impurezas que tem raio iônico aproximadamente igual ao do cátion.

Acreditamos então que o uso da frequência de Debye

nas equações apresenta o seu menor erro justamente quando o cãtion da matriz e a impureza tem o mesmo tamanho. Em outras palavras, se a impureza tiver tamanho diferente do cãtion da matriz a vibração da rede local assume um valor de frequência ligeiramente diferente da de Debye.

Deixamos como sugestão para trabalho futuro justamente uma verificação mais quantitativa do que acabamos de expor. Esta poderia ser feita realizando-se na mesma amostra medidas de CTI e de variação de entropia causadas pela reorientação dos mesmos dipolos. Com o valor da variação da entropia  $\Delta S$ , por meio da fórmula (II-1), poder-se-ia encontrar o valor da frequência real de vibração local da rede, que, quando comparada com a frequência de Debye do cristal puro, daria informações a respeito da ~~de~~formação causada pela presença da impureza. Em seguida comparar-se-ia este valor da frequência real de vibração local da rede com a frequência encontrada pela técnica de CTI numa tentativa de melhor caracterizar a natureza desta última.

Fazendo-se essa experiência com várias matrizes e diferentes impurezas poder-se-ã constatar aquilo que os resultados que temos em mãos parecem afirmar e que, a nosso ver, tem uma explicação simples. Se o raio iônico da impureza aliovalente é próximo ao do cãtion da matriz a distorção da rede causada pela dupla carga é pequena e a frequência da rede local é praticamente inalterada. Quando o raio iônico da impureza for muito diferente do raio do cãtion da matriz a distorção local

será maior e a frequência de vibração local será alterada.

De posse desses resultados poder-se-ia tentar estudar métodos de avaliação dos parâmetros da rede local.

## II.2 DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO GERAL DA DENSIDADE DE CORRENTE MEDIDA

Na figura II-1 está representado o circuito elétrico, utilizado na medida da corrente termo-iônica durante o aquecimento da amostra.

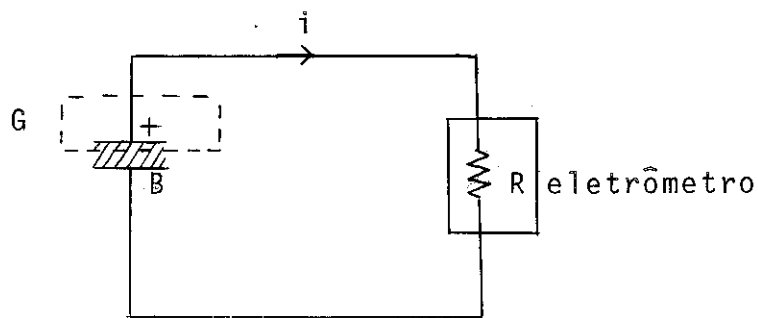


Fig. II-1 - Esquema do circuito elétrico de medida de CTI

A amostra, que no caso é  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ , é um dielétrico que está colocado entre duas placas de área  $A$  e espaçadas de  $d$  comportando-se como um capacitor  $B$  que no instante em que começa o aquecimento está carregado. O capacitor  $B$  se descarrega dando origem a uma corrente  $i$  que, no nosso caso, é função da temperatura  $i(T)$ .

Pela equação da continuidade sabe-se que a corrente total, a de condução mais a de deslocamento, numa superfície fechada, representada por  $G$  na figura, é nula. Desta maneira podemos escrever:

$$i = i_d + A \frac{dD}{dt} \quad (\text{II-3})$$

onde  $i$  é a corrente de descarga,  $i_d$  a corrente de condução dentro do dielétrico impuro e  $D$  o vetor deslocamento.

O vetor deslocamento pode ser escrito como:

$$D = \epsilon_0 E_0 - P \quad (\text{II-4})$$

onde  $E_0$  é o campo elétrico aplicado e  $P$  a polarização, pois tem-se uma despolarização.

Dessa maneira a equação (II-3) pode ser escrita como:

$$i = i_d + A\epsilon_0 \frac{dE_0}{dt} - A \frac{dP}{dt} \quad (\text{II-5})$$

O campo  $E_0$  e a voltagem entre os terminais do capacitor estão relacionados por:

$$V = - E_0 d = R i \quad (\text{II-6})$$

onde  $R$  é a impedância de entrada do eletrômetro.

Além disso, para dada temperatura e dado histórico de irradiação da amostra, podemos definir a resistência de fuga  $R_d$  no dielétrico. Temos então:

$$i_d = - \frac{V}{R_d} = - i \frac{R}{R_d} \quad (\text{II-7})$$

A equação (II-5) torna-se:

$$i \left(1 + \frac{R}{R_d}\right) + R \frac{A \epsilon_0}{d} \frac{di}{dt} = - A \frac{dP}{dt} \quad (\text{II-8})$$

Como a capacidade  $C$  do capacitor é igual a  $\frac{A \epsilon_0}{d}$  vem:

$$i \left(1 + \frac{R}{R_d}\right) + R C \frac{di}{dt} = - A \frac{dP}{dt} \quad (\text{II-9})$$

É importante observar que na realidade deveríamos ter escrito a expressão (II-4) como:

$$D = \epsilon_0 E_0 - P' - P \quad (\text{II-10})$$

onde teríamos separado a polarização  $P$  dos defeitos, que é a





que se quer medir, da polarização  $P'$  do material perfeito.

Neste caso devemos juntar  $\epsilon_0 E_0$  e  $P'$  para formar  $K\epsilon_0 E_0$ . A constante dielétrica  $K$  do material entraria na expressão da capacidade do capacitor

$$C = K \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (\text{II-11})$$

Examinemos agora com mais detalhes a equação (II-9). A razão entre parênteses  $R/R_d$  na parte esquerda da equação é desprezível pois a impedância de entrada do nosso eletrômetro, na escala utilizada, era de  $R=10^{11}\Omega$  e a impedância  $R_d$  de nossas amostras que variava de acordo com o tamanho delas era de 3 a  $5 \cdot 10^{13}\Omega$  (medidas com um medidor de alta resistência da Hewlett Packard mod. 4329A série 948-00587 com uma célula de resistividade mod. 1600A série 830-00167). O termo em RC também é desprezível pois a constante de tempo do nosso circuito era de 2 segundos e portanto muito inferior à escala de tempo empregada na medida. Desta maneira a equação (II-9) pode ser escrita como:

$$i = - A \frac{dP}{dt} \quad (\text{II-12})$$

ou

$$J = \frac{i}{A} = - \frac{dP}{dt} \quad (\text{II-13})$$

onde  $J$  é a densidade de corrente que, como  $i$ , é função da temperatura,  $J(T)$ .

### II.3 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIPOLOS - Eq.(I-13)

Integrando a equação (II-12) entre o instante zero, quando a polarização vale  $P_{E_{loc}}$  (o índice  $E_{loc}$  indica que a polarização considerada é aquela criada pelo campo elétrico local) e o infinito, quando a polarização e a corrente vão a zero, tem-se:

$$\int_0^{\infty} i dt = A P_{E_{loc}} \quad (II-14)$$

Portanto podemos conhecer a polarização de nossa amostra determinando-se a área sob a curva da corrente elétrica. Agora vamos verificar como podemos relacionar esta polarização com a concentração de dipolos  $N_{dip}$ .

Chamemos de  $z$  a direção em que foi aplicado o campo elétrico à nossa amostra, lembremos que os nossos cristais de KCl:Sr foram clivados na direção (001).

Chamemos de  $N_1$  a concentração de dipolos que se orientam no sentido  $+z$  e de  $N_2$  a concentração daqueles que se orientam no sentido  $-z$ . Então:

$$N_{\text{dip}} = N_1 + N_2 \quad (\text{II-15})$$

A orientação dos dipolos  $\bar{e}$  é um processo que segue a estatística de Boltzmann e dessa maneira podemos escrever:

$$N_1 = N_d \exp \left( \frac{E_{\text{loc}} \mu_z}{k T_p} \right) \quad (\text{II-16a})$$

$$N_2 = N_d \exp \left( - \frac{E_{\text{loc}} \mu_z}{k T_p} \right) \quad (\text{II-16b})$$

onde  $N_d$  é a concentração de dipolos antes da aplicação do campo elétrico,

$E_{\text{loc}}$  é o campo elétrico local,

$\mu_z$  é o momento de dipolo

$T_p$  é a temperatura absoluta de polarização e

$k$  a constante de Boltzmann.

A polarização resultante será dada por:

$$P_{E_{\text{loc}}} = (N_1 - N_2) \mu_z \quad (\text{II-17})$$

Fazendo

$$\frac{E_{\text{loc}} \mu_z}{k T_p} = a \quad (\text{II-18})$$

podemos escrever:

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}} = \tanh a$$

de onde,

$$N_1 - N_2 = (N_1 + N_2) \tanh a$$

ou pela equação (II-15)

$$N_1 - N_2 = N_{dip} \tanh a \quad (\text{II-19})$$

se  $E_{loc} \mu_z \ll kT$  (veja seção II.3.2)  $\tanh a \approx a$  e então a (II-19) se torna:

$$N_1 - N_2 = N_{dip} a \quad (\text{II-20})$$

Substituindo as equações (II-20) e (II-18) na (II-17) vem:

$$P_{E_{loc}} = N_{dip} \frac{E_{loc} \mu_z^2}{k T_p} \quad (\text{II-21})$$

Por outro lado:

$$\mu^2 = \langle \mu_x^2 \rangle + \langle \mu_y^2 \rangle + \langle \mu_z^2 \rangle$$

e para a simetria esférica ou cúbica  $\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \langle \mu_z^2 \rangle$  então  $\mu^2 = 3 \mu_z^2$  ou  $\mu_z^2 = \mu^2/3$  e a equação II-21 torna-se :

$$P_{E_{loc}} = N_{dip} \frac{E_{loc} \mu^2}{3 k T_p} \quad (II-22a)$$

ou

$$N_{dip} = \frac{3 k T_p P_{E_{loc}}}{E_{loc} \mu^2} \quad (II-22b)$$

Uma dedução da expressão (II-22b) para o caso mais geral em que o campo elétrico  $\vec{E}$  numa direção qualquer está no apêndice A.

### II.3.1 Relação entre campo elétrico local e campo elétrico aplicado

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \quad (II-23)$$

onde  $E_0$  é o campo elétrico aplicado;  $E_1$  é o campo elétrico criado pela carga superficial da amostra;  $E_2$  é o campo elétrico na cavidade de Lorentz e  $E_3$  é o campo elétrico criado pelos dipolos dentro da cavidade de Lorentz.

Os valores desses campos são respectivamente<sup>(46)</sup>:

$$E_1 = -4\pi P_{E_{loc}} \quad (\text{II-24a})$$

$$E_2 = \frac{4\pi}{3} P_{E_{loc}} \quad (\text{II-24b})$$

$$E_3 = 0 \quad (\text{II-24c})$$

Substituindo o valor de  $E_{loc}$  dado pelas equações (II-23) e (II-24) em (II-22a) :

$$\begin{aligned} P_{E_{loc}} &= \frac{N_{dip} \mu^2}{3 k T_p} \left( E_0 - \frac{8\pi}{3} P_{E_{loc}} \right) = \\ &= N_{dip} \frac{\mu^2 E_0}{3 k T_p} - N_{dip} \frac{\mu^2}{3 k T_p} \frac{8\pi}{3} P_{E_{loc}} \end{aligned}$$

ou transferindo o último termo da direita para o primeiro membro e pondo  $P_{E_{loc}}$  em evidência vem:

$$P_{E_{loc}} \left( \frac{9kT + N_{dip} \mu^2 8\pi}{9 k T_p} \right) = N_{dip} \frac{\mu E_0}{3 k T_p} \quad (\text{II-25})$$

O termo do segundo membro poderia se chamado, por analogia às equações (II-22) e (A-5b), de  $P_{E_0} = P_0$  e então a equação (II-25) poderia ser escrita como:

$$P_{E_{loc}} = P_0 \left( \frac{9 k T_p}{9kT_p + 8\pi\mu^2 N_{dip}} \right)$$

ou

$$P_{E_{loc}} = P_0 c \quad (II-27a)$$

onde:

$$c = \frac{9 k T_p}{9kT_p + 8\pi\mu^2 N_{dip}} \quad (II-27b)$$

Calculemos o valor de  $c$  no caso mais desfavorável. Para a temperatura de polarização do cristal,  $T_p = 226^0K$ , vem:

$$9 k T_p = 2807 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

No caso mais desfavorável o valor de  $N_{dip}$  é  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e como  $\mu = 30,1 \cdot 10^{-18}$  ues CGS.cm vem:

$$8\pi \mu^2 N_{dip} = 341,36 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$$

De onde:

$$c = \frac{2807 \cdot 10^{-16}}{(2807 + 341) \cdot 10^{-16}} = 0,892$$

Assim  $\frac{P_{E_{10c}}}{P_{E_0}} = 0,892$ , o que significa que se se utilizar a expres

são de  $P_0$  em lugar de  $P_{E_{10c}}$  na determinação da concentração de dipolos teremos, no máximo, um erro de 11%. E se repetirmos o cálculo para os valores obtidos após a irradiação este cairá para 3%. Como isto é pequeno diante do erro na determinação do parâmetro da rede, 20%, podemos utilizar:

$$P_0 = N_{dip} \frac{E_0 \mu^2}{3 k T_p} \quad (II-28a)$$

$$N_{dip} = \frac{3 k T_p P_0}{E_0 \mu^2} \quad (II-28b)$$

### II.3.2 Prova que $(E_{10c} \mu / kT_p) \ll 1$

Para o nosso caso temos:

$$\mu = a e$$

onde  $a$  é o parâmetro da rede igual a  $6,28 \cdot 10^{-8}$  cm, e  $e$  a carga



do elétron igual a  $4,8 \cdot 10^{-10}$  ues CGS, então:

$$\mu = 3,01 \cdot 10^{-17} \text{ ues CGS.cm}$$

e como:

$$E_0 = 4.000 \text{ V/cm,}$$

$$T_p = 226^\circ\text{K e}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{K}^{-1}$$

vem:

$$\frac{\mu E_{loc}}{k T_p} = 0,012 \ll 1 \quad \text{o que prova o afirmado.}$$

#### II.4 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE

Considera-se uma amostra que no instante  $t_0$  tenha uma polarização  $P_0$ , depois de decorrido um intervalo de tempo  $dt$  a polarização será  $P_0 + dP$  onde:

$$dP = -P \nu dt \quad (\text{II-29})$$

em que  $\nu^{-1} = \tau$ , vida média do dipolo, também chamado tempo de relaxação, é um parâmetro que depende da temperatura segundo a estatística de Boltzmann:

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (\text{II-30a})$$

ou

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta E / k T) \quad (\text{II-30b})$$

$\nu_0$  é uma constante chamada fator de frequência.

Admitindo que a amostra seja aquecida com uma velocidade constante temos:

$$T = T_1 + b t \quad (\text{II-31})$$

$$dT = b dt \quad (\text{II-32})$$

que substituída na equação (II-29) dá:

$$\frac{dP}{P} = - \frac{1}{b \tau_0} \exp \left( - \frac{\Delta E}{k T} \right) dT$$

ou

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = - \int_{T_N}^T \frac{1}{b \tau_0} \exp \left( - \frac{\Delta E}{k T'} \right) dT'$$

ou ainda:

$$P = P_0 \exp \left[ - \frac{1}{b \tau_0} \int_{T_N}^T \exp \left( - \frac{\Delta E}{k T'} \right) dT' \right] \quad (\text{II-33})$$

A densidade de corrente de polarização  $\bar{J}$  é dada pela equação (II-13), que pode ser escrita como:

$$J(t) = - \frac{dP(t)}{dt} = - \frac{dP(T)}{dT} = J(T)$$

portanto usando a (II-29) obtem-se:

$$J(T) = P v$$

e pela equação (II-33)

$$J(T) = P_0 v \exp \left[ - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_N}^T \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (\text{II-34})$$

introduzindo ainda as expressões (II-30) vem:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT_1} \right) \exp \left\{ \int_{T_N}^T \left[ -b\tau_0 \exp \frac{\Delta E}{kT'} \right]^{-1} dT' \right\} \quad (\text{II-35})$$

Por outro lado pela equação (II-28a) sabemos que:

$$P_0 = \frac{N_{dip} E_0 \mu^2}{3 k T_p}$$

vem:

$$J(T) = \frac{N_{dip} E_0 \mu^2}{3 k T_p} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left\{\int_{T_N}^T \left[-b\tau_0 \exp\frac{\Delta E}{kT'}\right]^{-1} dT'\right\} \quad (II-36)$$

Citaremos agora algumas propriedades dessa equação:

1) Apresenta um pico de corrente na temperatura  $T = T_m$  dada por:

$$T_m^2 = \frac{b \Delta E \tau(T_m)}{k} \quad (II-37)$$

2) Se o valor da exponencial que contem a integral na equação (II-35) for próximo de 1, o que acontece a temperaturas inferiores a cerca de 20°C abaixo da temperatura do pico de corrente, teremos:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ou

$$i(T) = \frac{AP_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (II-38)$$

de onde

$$\ln i(T) = C - \frac{\Delta E}{kT} \quad (II-39)$$

Com as equações (II-37) e (II-39) pode-se determinar  $\Delta E$  e  $\tau_0$ .

3) Partindo da equação (II-14), e considerando que, durante a polarização, existe também um fenômeno de despolarização ditado pelo termo  $\tau(T_p)$ , podemos escrever que a área delimitada pelo pico  $\bar{E}$  dada por:

$$\int_{T_N}^{\infty} i(T) dT = A P_0 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t_p}{\tau(T_p)} \right) \right] \quad (\text{II-40})$$

onde  $t_p$  é o tempo de polarização. Se  $T_p$  não for muito maior que  $\tau(T_p)$  não alcançaremos a polarização total  $P_0$  e a equação (II-14) não será a correta.

Pela equação (II-40) pode-se verificar que o desvio será de 5% para  $t_p = 3 \tau(T_p)$  e 1% para  $t_p = 4 \tau(T_p)$ .

No nosso caso utilizamos  $t_p = 5 \tau(T_p)$ .

4) Se  $P(T)$  é a polarização que ainda resta na amostra a uma temperatura  $T$  durante o aquecimento temos:

$$P(T) = P_0 - \frac{1}{A} \int_{T_N}^T i(t) dt \quad (\text{II-41})$$

## II.5 DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO (I-12)

Fazendo uma mudança de variáveis de  $T$  para  $t$  na ex-

pressão de J da equação (II-35) e integrando ambos os membros entre dois instantes  $t_1(T_1)$  e  $t_2(T_2)$  teremos:

$$\int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} J(t) dt = \frac{P_0}{\tau_0} \int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left\{\int_{T_N}^T \left[-b\tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT'}\right)\right]^{-1} dT'\right\} dt$$

(II-42)

Fazendo:

$$\mu = P_0 \exp \int_{T_N}^T \left[-b\tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT'}\right)\right]^{-1} dT'$$

vem que:

$$\int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} J(t) dt = - \int_{t_1(T_1)}^{t_2(T_2)} d\mu = - J(T_2) \tau(T_2) + J(T_1) \tau(T_1)$$

(II-43)

Se no fim do processo  $J \cdot \tau = 0$ , isto é, a despolarização é completa, vem:

$$\int_{t_1}^{\infty} J(t) dt = J(T_1) \tau(T_1)$$

(II-44)

Multiplicando ambos os membros pela área A da amostra vem:

$$\int_{t_1}^{\infty} i(t) dt = i(T_1) \tau(T_1) \quad (\text{II-45})$$

ou

$$\frac{\int_{t_1}^{\infty} i(t) dt}{i(T_1)} = \tau(T_1)$$

mas pela equação (II-30b) podemos escrever:

$$\frac{\int_{t_1}^{\infty} i(t) dt}{i(T_1)} = \tau(T_1) = \tau_0 \exp(\Delta E/kT_1) \quad (\text{II-46})$$

ou

$$\ln \frac{\int_{t_1}^{\infty} i(t) dt}{i(T_1)} = \ln \tau(T_1) = \ln \tau_0 + \frac{\Delta E}{kT_1}$$

que é a equação (I-12).

Para cada valor de  $T_1$  temos  $\tau(T_1)$  e fazendo um gráfico de  $\ln \tau(T)$  em função de  $T^{-1}$  determina-se  $\tau_0$  e  $\Delta E$ .

## CAPÍTULO III

### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Na execução do presente trabalho usamos as técnicas da CTI e da espectrofotometria óptica.

Além do equipamento necessário para essas medidas, utilizamos também um monocromador de luz para produzir novos centros de cor, o reator IEAR-I para a irradiação das amostras, um analisador multicanal para obter os espectros de energias gama dos cristais irradiados e um computador IBM-1620, modelo II, para o cálculo dos parâmetros característicos da CTI.

Descreveremos, a seguir, todo esse instrumental.



### III.1 APARELHAGEM PARA MEDIDA DA CTI

As correntes de despolarização, que chegavam a ser da ordem de  $10^{-14}$  A, foram medidas com o eletrômetro Keithley 610 C acoplado com o registrador modelo 370 também da Keithley.

A tensão para a polarização era fornecida por uma fonte de alta tensão modelo 245 da Keithley.

A câmara de medida (fig. III-1) era um recipiente de aço inoxidável estanque que nos permitiu trabalhar com vácuo entre  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$  mm de Hg. Um dos eletrodos estava em contato com a massa do sistema e o outro, colocado entre o cristal a ser medido e um cristal puro, que portanto não apresentava CTI, estava isolado por meio de peças de teflon. Para evitar problemas de gradientes térmicos, já que a fonte fria (ou quente) estava ligada a um dos eletrodos, uma fina folha de índio recobria os dois cristais uniformizando a temperatura. Verificou-se que ao longo da espessura do cristal havia no máximo  $2^{\circ}\text{C}$  de gradiente durante o aquecimento da amostra. O conjunto era mantido em posição por meio de uma mola.

O resfriamento ou aquecimento da amostra era feito através de um tubo de admissão onde se podia colocar nitrogênio líquido ou uma resistência aquecedora. Usamos uma taxa de aquecimento de  $0,1^{\circ}\text{K/s}$  que é a mais conveniente, pois aquecimentos mais rápidos poderiam criar gradientes térmicos consideráveis (21).

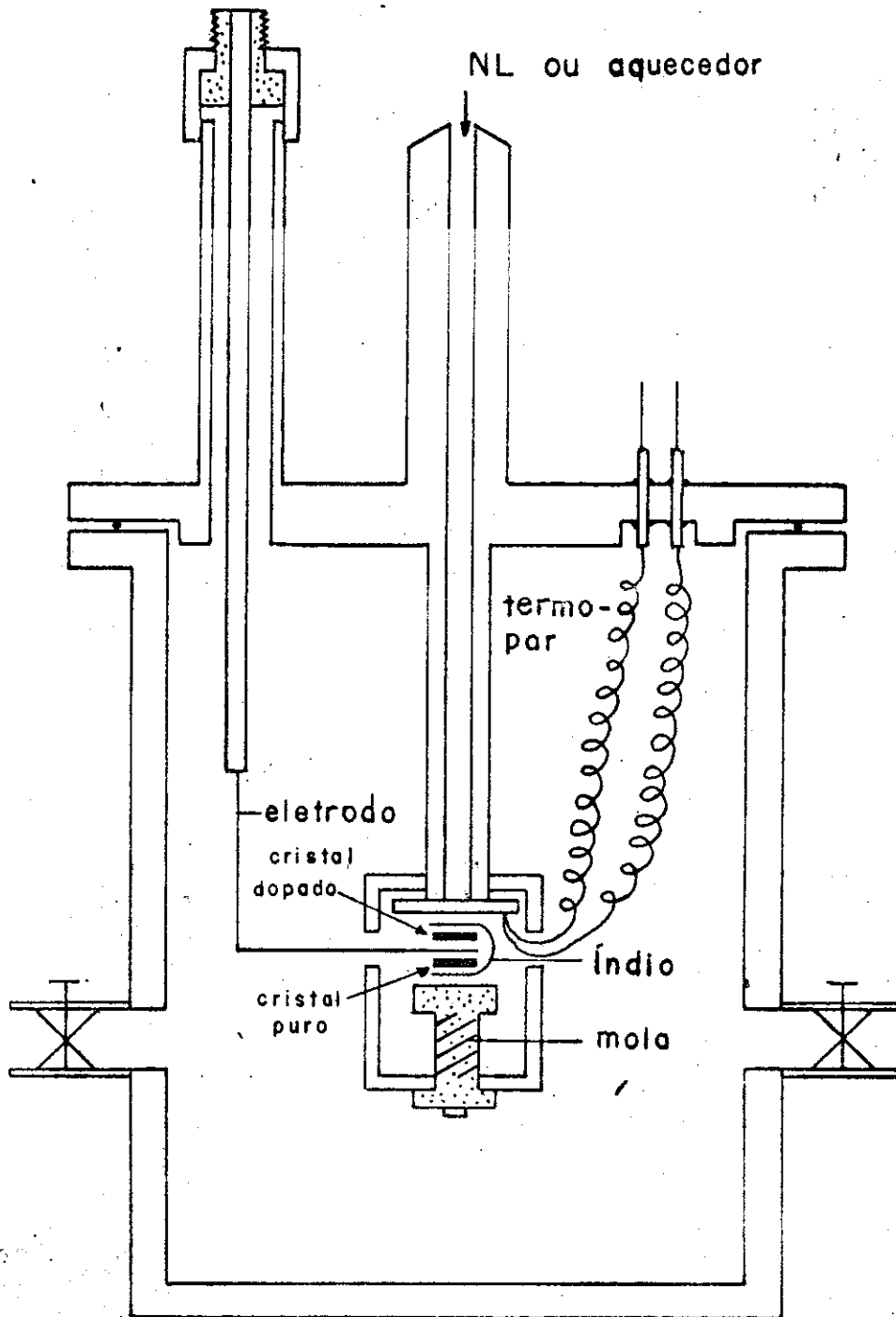


Fig. III-1 - Câmara de medida de CTI

Um termo-par de cobre-constantan, soldado à placa onde estava apoiado o cristal, nos permitiu determinar a sua temperatura. Esse termo-par estava ligado ao registrador modelo 680 M da Hewlett Packard. O termo-par foi aferido à temperatura do nitrogênio líquido, à do gelo seco e, com um termômetro de quartzo, entre  $-80^{\circ}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ .

A impedância de entrada de eletrômetro era, na escala utilizada, de  $10^{11}\Omega$ , a corrente de fundo era inferior a  $5 \cdot 10^{-15}$  A quando não havia amostra e igual a  $10^{-14}$  A quando havia, e a constante de tempo do circuito, no intervalo de medida da corrente por nós usado, era de 2 segundos.

Com este tipo de equipamento, pudemos conseguir medidas da energia de ativação, com um erro de 3% e da concentração de dipolos, com um erro de 20%. Este provém da incerteza no valor do momento do dipolo que é elevado ao quadrado no cálculo da concentração de dipolos. Esta incerteza é causada pelo desconhecimento da distância real entre a impureza divalente e a vacância negativa. A medida da CTI de duas amostras pertencentes ao mesmo lingote mostra um erro de 10% na reprodutibilidade. Quando esta comparação é feita entre medidas de uma mesma amostra, o erro é de 5%.

Esses erros de reprodutibilidade eram causados principalmente por problemas de contato entre as amostras e os eletrodos e pelo fato das amostras provirem de diferentes pontos do lingote.

Sabe-se que o crescimento de cristais pelo método de Kyropoulos, como é o nosso caso, tem a desvantagem de apresentar uma maior concentração de impurezas, inclusive daquelas es  
púrias, na parte final do crescimento.

A figura III-2 dá uma visão de conjunto do equipament  
o.

### III.2 MEDIDAS ÓPTICAS

As medidas de absorção óptica foram feitas através de um espectrofotômetro\* marca Zeiss modelo DMR 21 WZ, que registra diretamente a densidade óptica da amostra em função do número de onda no intervalo de  $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  a  $54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  com um tempo de resposta para a caneta do registrador de um segundo. Neste instrumento dois feixes são derivados de um único par de sistemas ópticos: um passa pela amostra e outro pelo sistema de referência. Estes dois feixes chegam alternadamente sobre a fotomultiplicadora ou célula fotoelétrica de PbS e sua diferença amplificada é utilizada para comandar a caneta do registrador. A resolução, que varia com o número de onda utilizado, era nos picos F e Z<sub>1</sub>, menor que  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Essas medidas foram feitas seguindo dois esquemas. No primeiro (CTI-L) o mesmo cristal foi submetido a medidas de CTI e de absorção óptica. Como suas faces estavam pintadas com

\* Doado pelo CNPq

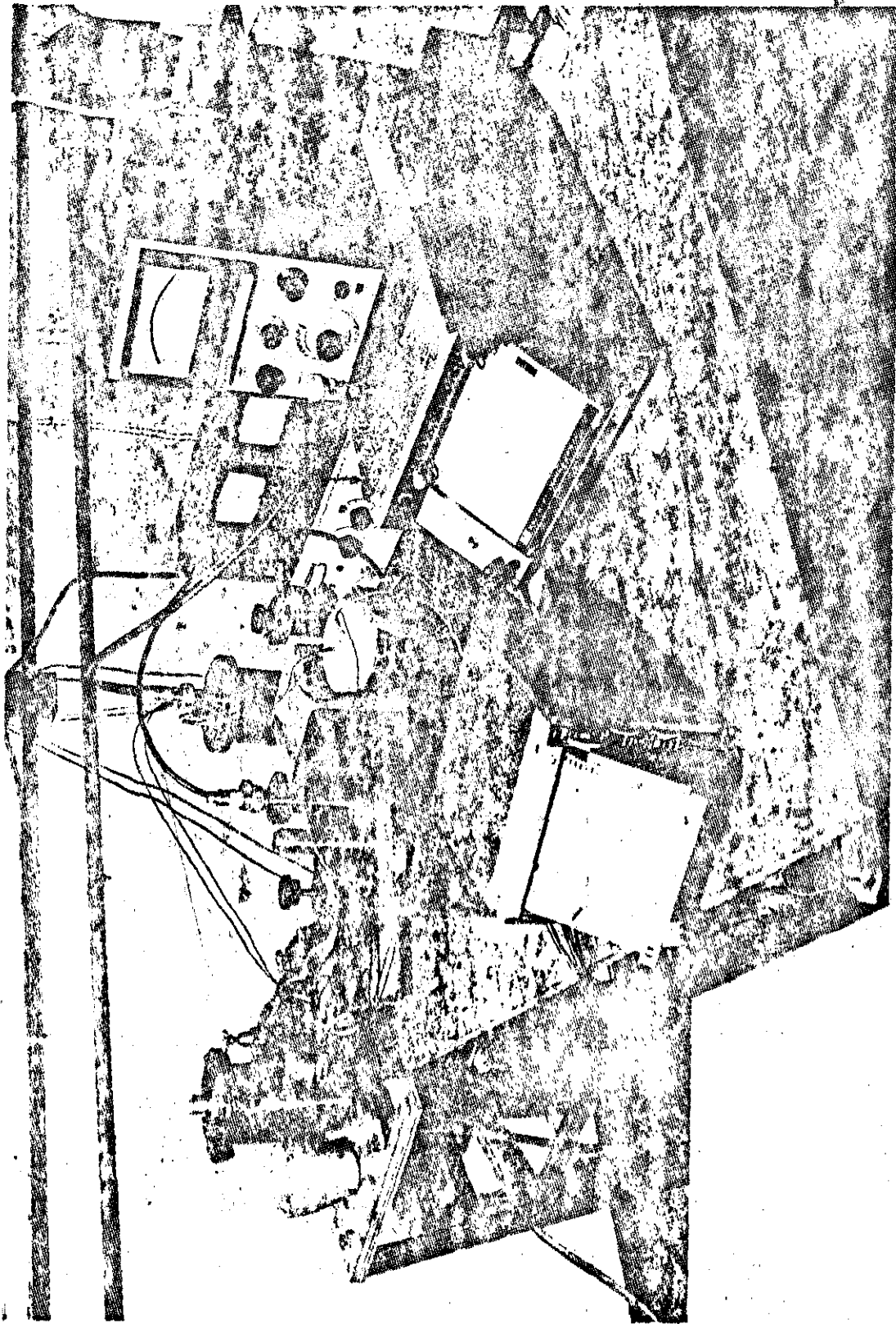


Fig. III-2 - Aparato experimental

prata condutora (ver III-7) a luz foi incidida segundo o eixo perpendicular à espessura resultando daí um longo caminho óptico, de 0,5 cm. Conforme o segundo esquema (E) uma determinada amostra era utilizada somente para medidas de espectrofotometria fazendo-se incidir a luz tanto perpendicularmente à espessura do cristal (caso E-L) como perpendicularmente às suas faces (caso E-C), caso este em que o caminho óptico era da ordem de 0,5 a 1 mm.

Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente.

### III.3 PRODUÇÃO DE CENTROS $Z_1$

Criamos centros  $Z_1$  iluminando, durante uma hora e à temperatura ambiente, nossos cristais com luz de 556 nm que é exatamente o comprimento de onda em que a absorção pelos centros F é máxima. A amplitude da banda da luz usada foi de 19,2 nm.

Utilizamos um monocromador mod. nº 33-86-26 série nº 7137LK com uma grade U-V visível mod. nº 33-86-07 série 609AB, da firma Bausch & Lomb. A lâmpada de xenônio utilizada era mod. nº 33-330-20 e a fonte de luz de xenônio 33-86-62.

O aclaramento total <sup>(47)</sup>, definido como o aclaramento integrado no tempo, era de  $2,15 \text{ J/cm}^2$ , com esse valor conseguimos a máxima eficiência de transformação de centros F em  $Z_1$ .

#### III.4 IRRADIAÇÕES NO REATOR IEAR-1

O reator IEAR-1 (48) é do tipo piscina, refrigerado e moderado a água. Foi calculado para trabalhar continuamente na potência de 5 MW. Atualmente opera em 2 MW durante 8 horas por dia. O elemento combustível é de urânio enriquecido, em parte, a 20% e, em parte, a 94% do seu isótopo U-235. Os elementos combustíveis podem ser dispostos sobre uma placa dotada de 80 orifícios quadráticos na qual é possível adaptar vários arranjos experimentais.

As irradiações de nossas amostras foram feitas num dispositivo chamado guia de irradiação (G.I.) na posição 32. O objetivo de nossos estudos era o de examinar separadamente o efeito de cada um dos principais tipos de radiação presentes num reator, isto é, gama, nêutrons rápidos e nêutrons térmicos. Para tanto, tivemos que seguir procedimentos específicos.

##### a) Radiação gama

Irradiamos as amostras no reator desligado fazendo uso da radiação emitida pelos produtos de fissão. Evidentemente o espectro de energia na G.I. com o reator desligado é diferente daquele com o reator em funcionamento, pois neste caso além dos raios gamas provindos dos produtos de fissão há os fótons energéticos liberados durante a fissão e cuja energia média é igual a 3 MeV<sup>(49)</sup>. Desse modo a energia média quando o reator está desligado é de 0,9 MeV enquanto que com o reator

em funcionamento oscila entre 1 e 2 MeV. Para que os danos provocados nas amostras, pela radiação gama, fossem iguais em quantidade com o reator ligado ou desligado, usamos como padrão a quantidade de exposição em unidade de Roentgen (50).

As medidas de exposição no reator foram feitas com um calorímetro, anteriormente às nossas experiências porém foram corrigidas para a configuração que o reator apresentava na época de nossas irradiações\*.

b) Nêutrons rápidos

As amostras foram irradiadas com o reator em funcionamento. Para eliminar o efeito dos nêutrons térmicos os cristais foram recobertos com folhas de cádmio de 0,6 mm de espessura. Comparando os resultados assim obtidos com aqueles da radição gama, pudemos isolar o efeito causado pelos nêutrons rãpidos.

O fluxo de nêutrons rápidos foi obtido usando a técnica de medida da atividade de folhas de cobalto recobertas de cádmio e de folhas de níquel\*\*.

---

\* Os valores nominais das exposições foram-nos fornecidos pela Coordenadoria de Operação e Manutenção do Reator do IEA.

\*\* Medidas feitas pela Coordenadoria de Física Nuclear do IEA.



c) Nêutrons têrmicos

Irradiamos os cristais com o reator em funcionamento. Neste caso os danos foram produzidos por radiação gama, nêutrons rãpidos e têrmicos. O efeito deste ũltimo foi conseguido por comparaçãõ com os resultados globais da irradiaçãõ com nêutrons rãpidos.

O fluxo de nêutrons têrmicos foi determinado medindo se a diferença de atividade produzida em folhas de cobalto cobertas e nãõ cobertas com cãdmio\*.

III.5 MEDIDAS DO ESPECTRO DE ENERGIA DA RADIAÇÃO GAMA DAS AMOS  
TRAS

Para essas medidas\*\* foi utilizado um analisador multicanal da Nuclear Chicago com detetor de germãnio da ORTEC do qual foram usados 2048 canais.

---

\* Medidas feitas pela Coordenadoria de Física Nuclear do IEA.

\*\* Os espectros foram obtidos pela Coordenadoria de Radioquímica do IEA.

As finalidades dessa análise foram:

a) mostrar que, durante a irradiação gama com o reator desligado, o bombardeamento das amostras pelos nêutrons residuais era desprezível não chegando a ativá-las,

b) determinar a atividade global, o seu descrêscimo no tempo e a energia média das amostras irradiadas com nêutrons rápidos e térmicos,

c) ainda para esse caso, verificar se entre os descendentes dos isótopos radioativos havia algum não monovalente e numa quantidade tal a alterar o número de dipolos.

### III.6 CÁLCULO DOS PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS DA CTI

Calculamos a concentração de dipolos, a entalpia de salto dos dipolos e o tempo de relaxação  $\tau_0$  utilizando um computador IBM-1620 modelo II\*.

Os nossos programas são análogos àqueles feitos por Silva<sup>(51)</sup> diferindo, entre outros pontos,

a) no cálculo da temperatura fornecida pelo termo-par

---

\* Esse computador pertence ao Centro de Processamento de Dados do IEA e os programas em linguagem Fortran foram feitos por membros desse centro.

que, no nosso caso, é feito consultando a tabela de conversão de milivoltagem para temperatura em cada ponto do cálculo e fazendo uma interpolação linear enquanto que no trabalho citado a tabela de conversão foi ajustada a um polinômio de terceiro grau, e

b) na linguagem, pois a nossa é Fortran II e a de Silva é Fortran IV para o computador IBM-1130.

O computador gasta, em média, oito minutos para uma análise completa de cada curva de CTI.

Em síntese foram feitos quatro programas denominados Logcor, Calcor, Diptau e Trelax e quatro subrotinas. Os detalhes encontram-se no apêndice B.

### III.7 CRISTAIS UTILIZADOS

Estudamos cristais de KCl com impurezas de  $Sr^{++}$ , na concentração de  $10^{-3}$  em fração molar, provenientes do "Department of Physics, Crystal Growth Laboratory" da "University of Utah".\*

---

\* Foram-nos cedidos pelo Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Para completar os dados referentes aos cristais por nós usados, Rosenberger<sup>(52)</sup>, da "University of Utah", forneceu nos a lista das prováveis impurezas existentes nos cristais e suas porcentagens (apêndice C).

Os cristais a serem polarizados tinham geralmente de 0,5 a 1cm<sup>2</sup> de área e de 0,5 a 1 mm de espessura. Pintamos as duas faces com prata condutora para melhorar os contatos térmico e elétrico durante a medida da CTI.

Antes de realizar as medidas da CTI e de irradiar os cristais os submetemos a um tratamento térmico para destruir os aglomerados existentes em seu interior. Esses aglomerados são conjuntos de dipolos vacância-impureza (V.I.) que não obedecem facilmente a um campo elétrico externo<sup>(34)</sup> ou são agregados na face de Suzuki<sup>(22)</sup>.

O tratamento térmico consistiu em manter o cristal a uma temperatura entre 590<sup>o</sup> e 610<sup>o</sup>C durante meia hora e em seguida resfriá-lo à temperatura ambiente.

Frequentemente, após a medida de uma CTI, o cristal era novamente resfriado (sem aplicação do campo elétrico) e aquecido fazendo-se a medida da corrente para se constatar que não apresentava mais despolarização. Chamamos esta operação de "CTI-simulada".

### III.8 POLARIZAÇÃO DOS CRISTAIS

As amostras foram polarizadas a  $226^{\circ}\text{K}$ , isto é, praticamente na temperatura do pico da corrente termo-iônica ( $225^{\circ}\text{K}$ ). Isto foi necessário para minizar o erro no cálculo da polarização total  $P_0$  (53).

Constatamos que a curva da CTI não se modifica quando a temperatura de polarização é alterada de alguns graus para cima ou para baixo da temperatura do pico.

Verificamos que cinco minutos eram suficientes para saturar a polarização do cristal. Salientamos que a escolha do tempo e da temperatura de polarização são importantes, pois, se não forem bem selecionados, pode-se não chegar a saturação.

Outro cuidado tomado foi o da escolha de um valor adequado para o campo elétrico pois se fosse demasiadamente grande poder-se-ia ter efeitos não lineares. Nas nossas medidas esse campo era da ordem de 400 V por milímetro de espessura do cristal.

## CAPÍTULO IV

### EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA

Todos os cristais estudados foram inicialmente submetidos ao tratamento térmico descrito em III.7. Após o que mediu-se a corrente termo-iônica e o espectro de absorção óptica de cada amostra; os valores encontrados nessas condições foram chamados de "resultados antes da irradiação".

Os cristais foram separados em 4 grupos denominados A, A', B e C e foram irradiados respectivamente com as seguintes exposições:  $2,0 \cdot 10^8 R$ ,  $2,0 \cdot 10^8 R$ ,  $0,9 \cdot 10^7 R$  e  $1,1 \cdot 10^6 R$ .

Para uma mesma exposição, foram feitas medidas de CTI e de absorção óptica segundo os dois esquemas já descritos, ou seja, utilizando-se caminhos ópticos longos (L) e curtos (C) e, em algumas amostras, fazendo-se espectrofotometria (E-L)

e (E-C) e em outras, espectrofotometria e CTI. (CTI-L).

Observou-se, durante algum tempo, o comportamento das amostras de  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$  para verificar se havia, e como se processava, o seu envelhecimento; para o grupo A' este tempo foi de 135 dias enquanto que para o grupo A somente de 5 dias e para os grupos B e C de 8 dias. Em seguida as amostras foram irradiadas com luz F alterando-se assim os centros de cor já detectados. Medidas de CTI e de espectros ópticos continuaram sendo feitas durante algum tempo até que finalmente as amostras foram submetidas a nova temperatura, idêntica à inicial, para verificar se se reproduzia o estado das amostras virgens.

#### IV.1 RESULTADOS APRESENTADOS PELAS CURVAS DE CTI

A figura IV-1 é a representação de curvas típicas de CTI obtidas antes e após a irradiação com  $1,1 \cdot 10^6 \text{R}$  de exposição.

Na figura IV-2 está representada a curva de  $\ln i(T)$  em função de  $1000/T$  usada para corrigir as leituras de corrente elétrica próxima ao valor da corrente de base ( $10^{-14} \text{A}$ ) encontrada na CTI simulada.

Na figura IV-3 está a representação de uma curva de  $\ln \tau(T)$  em função de  $1000/T$  por meio da qual determina-se  $E$  e  $\tau_0$  (cap. II).

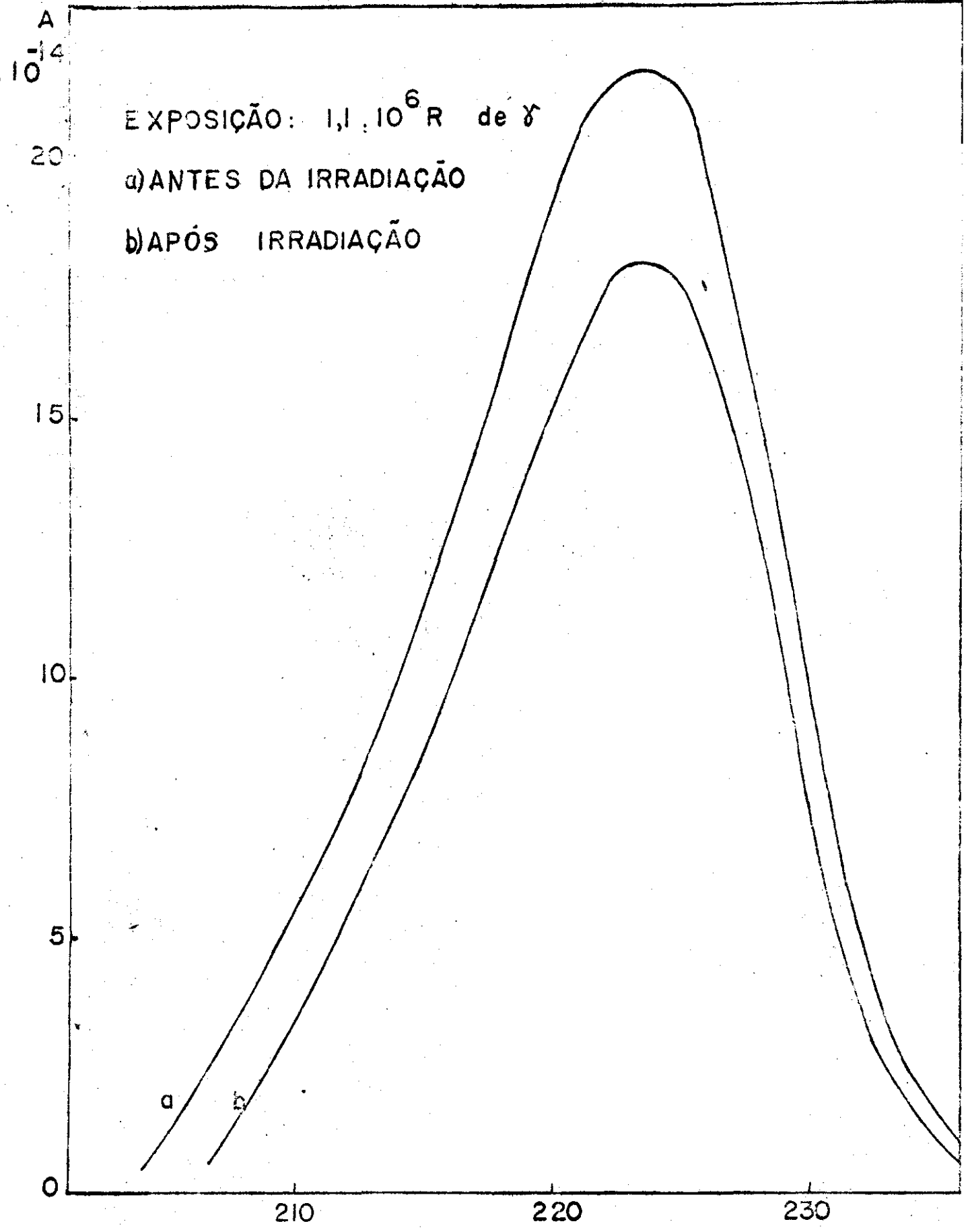


Fig. IV-1 Curvas de CTI.

T (



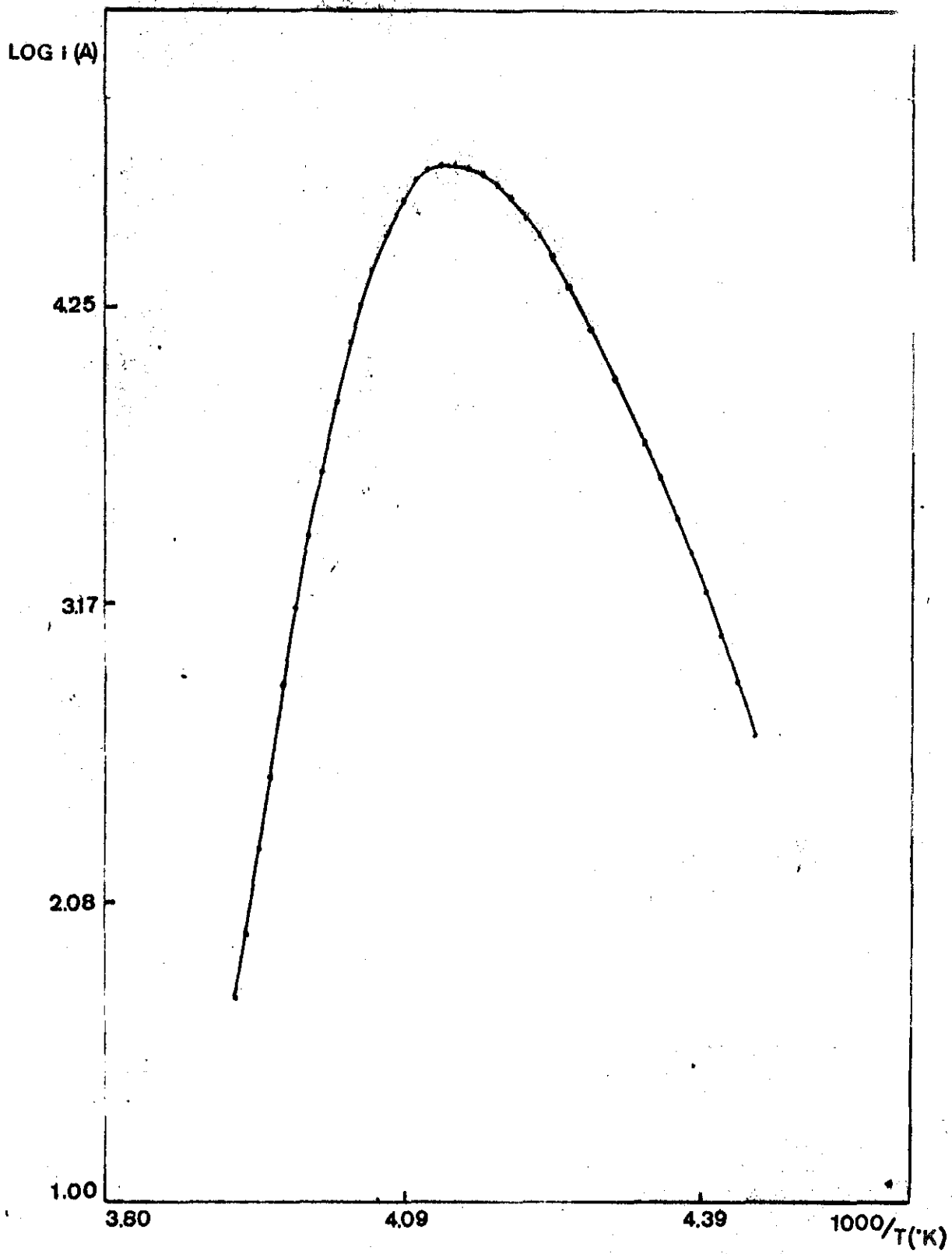


Fig. IV-2 - Log i em função de 1/T para o KCl:Sr<sup>++</sup>, irradiado com raios gama, após tratamento térmico final.

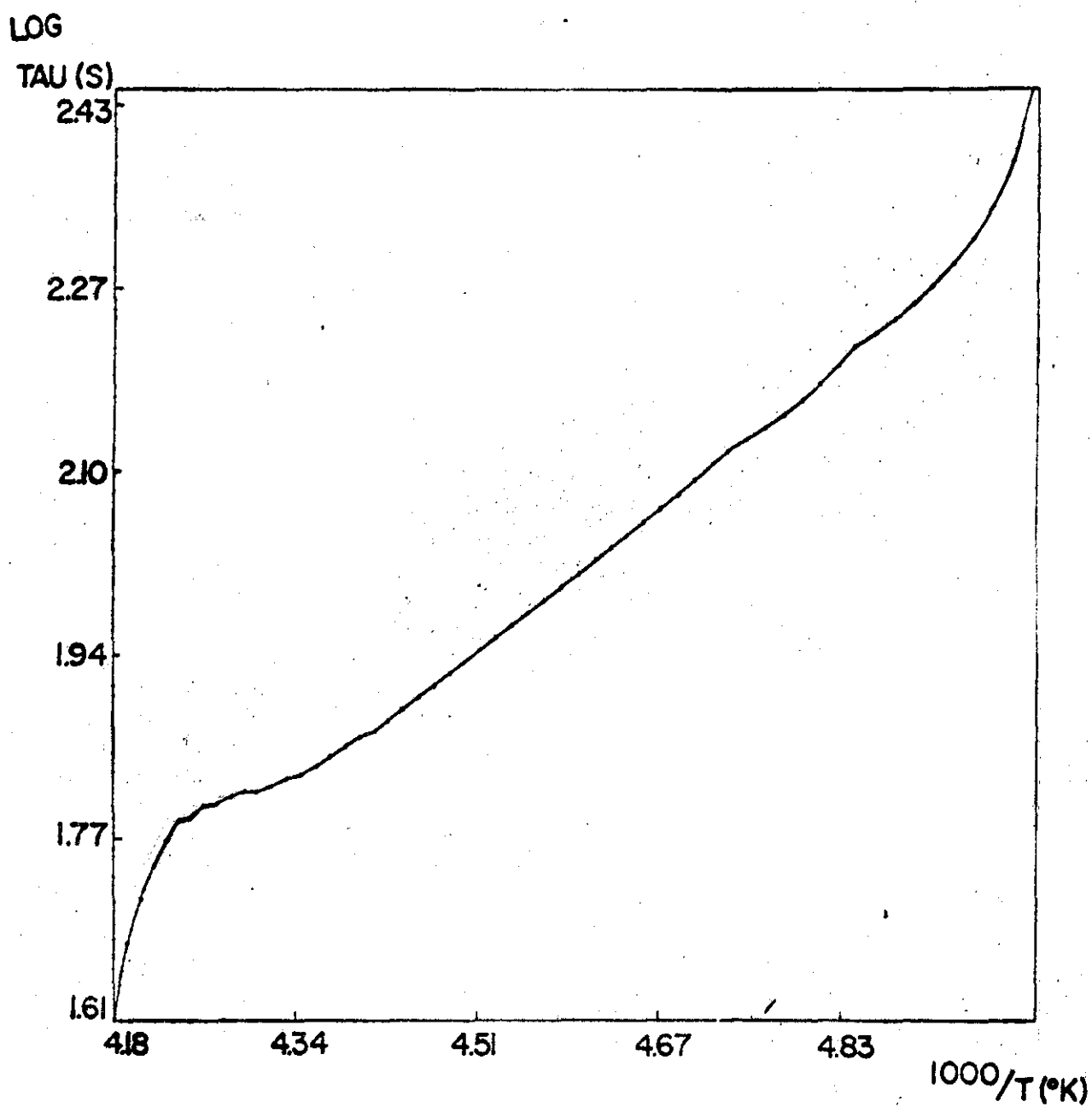


Fig. IV-3 - Log  $\tau$  em função de  $1/T$  obtido a partir dos dados da fig. IV-1.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela IV-1. Na primeira coluna estão representados os grupos de amostras na segunda coluna a entalpia de salto, na terceira coluna o tempo de relaxação  $\tau_0$  e a partir da 4a. até a sétima a concentração de dipolos, respectivamente antes e após a irradiação gama, após a incidência de luz F e finalmente após o tratamento térmico final.

Cada medida foi repetida aproximadamente 5 vezes por cristal, como cada grupo era formado por dois ou três cristais, cada valor da tabela é média de 10 a 15 medidas.

O erro apresentado na tabela é o desvio médio quadrático obtido entre as medidas feitas nas mesmas condições com as diferentes amostras de um grupo.

Os grupos A e A' ambos irradiados com  $2,0 \cdot 10^8 R$  apresentaram resultados um pouco diferentes (coluna 5) porque as amostras A' foram irradiadas alguns meses antes que as amostras A. Isto é explicado pelo fato da configuração do reator ser alterada de tempos em tempos. Assim as amostras A' foram irradiadas em condições um pouco diferentes que as amostras A, B, C. Isto de certo modo mostra que as correções introduzidas nos resultados das exposições determinadas com o calorímetro não foram muito precisas, mas, para este estudo, isso não é tão importante, pois o interesse maior está em se conhecer os diferentes tipos de efeitos produzidos e não na relação de suas dependências com a exposição.

TABELA IV-1 - RESULTADOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DA CTI

Grupo de amostras	$\Delta E(\text{ev})$	$10^{14} \cdot \tau_0$	antes da irradiação $10^{-17} \cdot N_{\text{dip}}$	após irradiação $10^{-17} \cdot N_{\text{dip}}$	-após luz F $10^{-17} \cdot N_{\text{dip}}$	após tratamento final $10^{-17} \cdot N_{\text{dip}}$
A	$0,64 \pm 0,01$	4,0	$(13,9 \pm 0,4)$	$(8,3 \pm 0,3)$	$(8,8 \pm 0,3)$	$(16,2 \pm 0,6)$
A'	$0,64 \pm 0,01$	2,5	$(14,3 \pm 0,3)$	$(5,1 \pm 0,2)^*$		
A''				$(3,9 \pm 0,1)^{**}$	$(4,1 \pm 0,3)$	$(11,3 \pm 0,6)$
B	$0,66 \pm 0,02$	0,5	$(15,8 \pm 0,4)$	$(11,4 \pm 0,4)$	$(10,8 \pm 0,3)$	
C	$0,65 \pm 0,02$	1,8	$(11,9 \pm 0,6)$	$(10,2 \pm 0,4)$	$(11,8 \pm 0,4)$	$(15,3 \pm 0,4)$

\* antes do envelhecimento

\*\* após 135 dias de envelhecimento

Dos resultados apresentados podemos concluir que:

a) durante a despolarização encontrou-se somente um pico de CTI o que nos garante que houve somente um processo de reorientação com uma energia bem definida. Como se sabe que durante a polarização há a mudança de dipolos nn para nnn a energia de ativação para a desorientação corresponde à volta dos dipolos nnn para nn<sup>(13)</sup>. Assim a essa altura já se pode dizer que, na temperatura de polarização por nós usada, o cristal tinha essencialmente dipolos do tipo nn.

b) Os valores de entalpia de salto  $\Delta E$  que se encontram na tabela, reproduzem aqueles encontrados por outros autores<sup>(13,21,37)</sup>. Neste trabalho, a determinação da entalpia de salto e do tempo de relaxação serviu quase que somente para se constatar a confiabilidade do equipamento experimental pois a alteração desses valores durante toda a sequência de procedimentos é desprezível diante do erro com que estas grandezas estão afetadas, entalpia de salto 3% e tempo de relaxação um fator 10.

c) Lembrando-se que a concentração de impurezas de estrôncio no KCl é de  $10^{-3}$  de fração molar, o que significa  $1,6 \cdot 10^{19}$  íons por centímetros cúbico, ve-se, ao examinar a quarta coluna da tabela IV-1, que  $N_{dip}$  é inferior à concentração de impurezas. Há, para isso, duas explicações diferentes.

Jannuzzi<sup>(13)</sup>, trabalhando com KCl: Sr ( $2,3 \cdot 10^{-4}$ % molar) encontrou uma razão 4 entre o número de dipolos e o número de impurezas, por centímetro cúbico. Ele justificou esse fato, ba

seando-se em Kliewer et al<sup>(54)</sup> e Wimmer et al<sup>(55)</sup> que, fazendo respectivamente trabalhos experimentais e teóricos, encontraram um campo efetivo,  $E_{ef}$  no interior dos cristais, menor que o campo aplicado  $E_p$ . Kliewer et al<sup>(54)</sup> e Kliewer<sup>(56)</sup> mostraram que as impurezas tendem a aumentar a carga espacial na vizinhança das superfícies do cristal, o que contribui para diminuir  $E_{ef}$ . Esse campo efetivo reduzido não seria suficiente para polarizar todos os dipolos; assim, a medida de  $N_{dip}$  corresponderia ao número de dipolos polarizados e não ao número de dipolos presentes.

Laj<sup>(40)</sup>, por outro lado, constatou o mesmo fenômeno no  $LiF:Mg^{++}$  para diversas concentrações da impureza (Tabela IV-2). Segundo ele, as impurezas, introduzidas sob forma de  $MgF_2$ , não estão totalmente dissolvidas dentro da rede cristalina. Esse autor afirma ainda que apesar de ser difícil precisar qual fração não está dissolvida, estudos de difração por raios-X<sup>(57)</sup> feitos em cristais fortemente dopados com  $Mg^{++}$  (concentração da ordem de  $10^{-2}$ ), mostraram que uma grande parte de  $Mg^{++}$  precipita-se sob a forma de  $MgF_2$ .

É provável que, tanto a redução do campo elétrico interno, quanto a precipitação de impurezas, sejam responsáveis pelo fato de  $N_{dip}$  ser menor que a concentração de impurezas, mas através das técnicas utilizadas nesse trabalho, não foi possível precisar a contribuição de cada um dos fenômenos.

TABELA IV-2 - Concentração de dipolos em função da concentração total de impurezas

$c_{\text{tot}} \text{Mg}^{++}$	$c_{\text{dipolos}}$	$c_{\text{tot}} \text{Mg}^{++}$	$c_{\text{dipolos}}$
$10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
$6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4}$
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$		

Como há um grande desvio entre os valores da concentração de dipolos ( $N_{\text{dip}}$ ) encontrados para diferentes amostras apresentar-se-ã a tabela IV-1 de outro modo, ou sejam, dando as variações de  $N_{\text{dip}}$  causadas por cada procedimento, tabela IV-3.

a) Comparando entre si os resultados obtidos antes e apõs a irradiação, coluna II, vê-se imediatamente que houve uma importante diminuição na concentração de dipolos apõs a irradiação, fato este observado também por Laj et al<sup>(16)</sup> no  $\text{LiF:Mg}$  para radiação de cobalto com exposições de  $10^6 \text{R}$  e por Beltrani<sup>(15)</sup> no  $\text{KCl:Sr}$  para raios-X. Uma explicação para isso serã dada na seção IV-3.

b) Ainda da coluna II vê-se que a diminuição na concentração de dipolos causada pela irradiação gama aumenta com a exposição, para um mesmo espectro de energia.

TABELA IV-3 RELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE DIPOLOS

Amostras	$\frac{N_{dip} \text{ após irrad.}}{N_{dip} \text{ antes irrad.}}$	$\frac{N_{dip} \text{ depois envelhec.}}{N_{dip} \text{ antes envelhec.}}$	$\frac{N_{dip} \text{ após luz F}}{N_{dip} \text{ após irrad.}}$
A	0,59		1,07*
A'	0,36	0,77	1,03**
B	0,72		0,94
C	0,85		1,16
* não envelhecido ** envelhecido			



c) Os cristais A' foram envelhecidos durante 135 dias à temperatura e pressão ambiente, dentro de um dessecador, tendo sido mantidos no escuro. As medidas obtidas depois desse procedimento, mostraram que houve uma diminuição na concentração de dipolos (coluna III). Provavelmente nos demais cristais, essa destruição não foi notada, pois o tempo máximo que transcorria entre a irradiação gama e a iluminação com luz F era de oito dias. Se essa destruição tiver, desde o início, um comportamento linear com o tempo de envelhecimento, a sua variação em tão poucos dias estará ainda dentro da flutuação estatística da medida.

d) A coluna IV mostra uma variação na concentração de dipolos, causada pela incidência da luz F, menor que o erro, mesmo para as amostras envelhecidas, o que portanto não nos permite fazer qualquer afirmação a respeito.

#### IV.2 RESULTADOS APRESENTADOS PELA ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria mostrou que antes da irradiação não havia bandas de absorção no intervalo óptico que vai de  $4 \cdot 10^3$  a  $54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Após a irradiação com radiação gama e também após a incidência da luz F sobre as amostras essa mesma técnica evidenciou um número apreciável de bandas de absorção, bandas estas que examinaremos a seguir (fig. IV-4 a fig. IV-9).

Para facilidade de exposição dividiremos esta seção IV.2 em duas partes. Na primeira examinaremos as bandas de absorção dos centros F e  $Z_1$  que, para o nosso trabalho revestem-se de maior importância e na segunda analisaremos as demais bandas.

#### IV.2.1. Bandas de absorção dos centros F e $Z_1$

Atualmente o modelo aceito para o centro F é o de um elétron capturado por uma vacância aniônica, e pode ser gerado por coloração aditiva ou por exposição à radiação ionizante. Uma prolongada irradiação com raios-X, gama ou com luz da banda F, à temperatura ambiente, converte parcialmente os centros F em agregados, isto é, em centros M, R e N que aparecem nesta ordem. Para esses agregados foram sugeridos diversos modelos entre os quais foram confirmados <sup>(58)</sup> os de Van Doorn e Haven, e de Pick, respectivamente, para os centros M e R. O centro M é constituído de dois centros F vizinhos colocados num eixo  $[110]$ . O centro R é formado por três centros F vizinhos em forma de triângulo equilátero no plano  $(111)$ . O centro N não será discutido porque não chegou a ser criado no nosso caso.

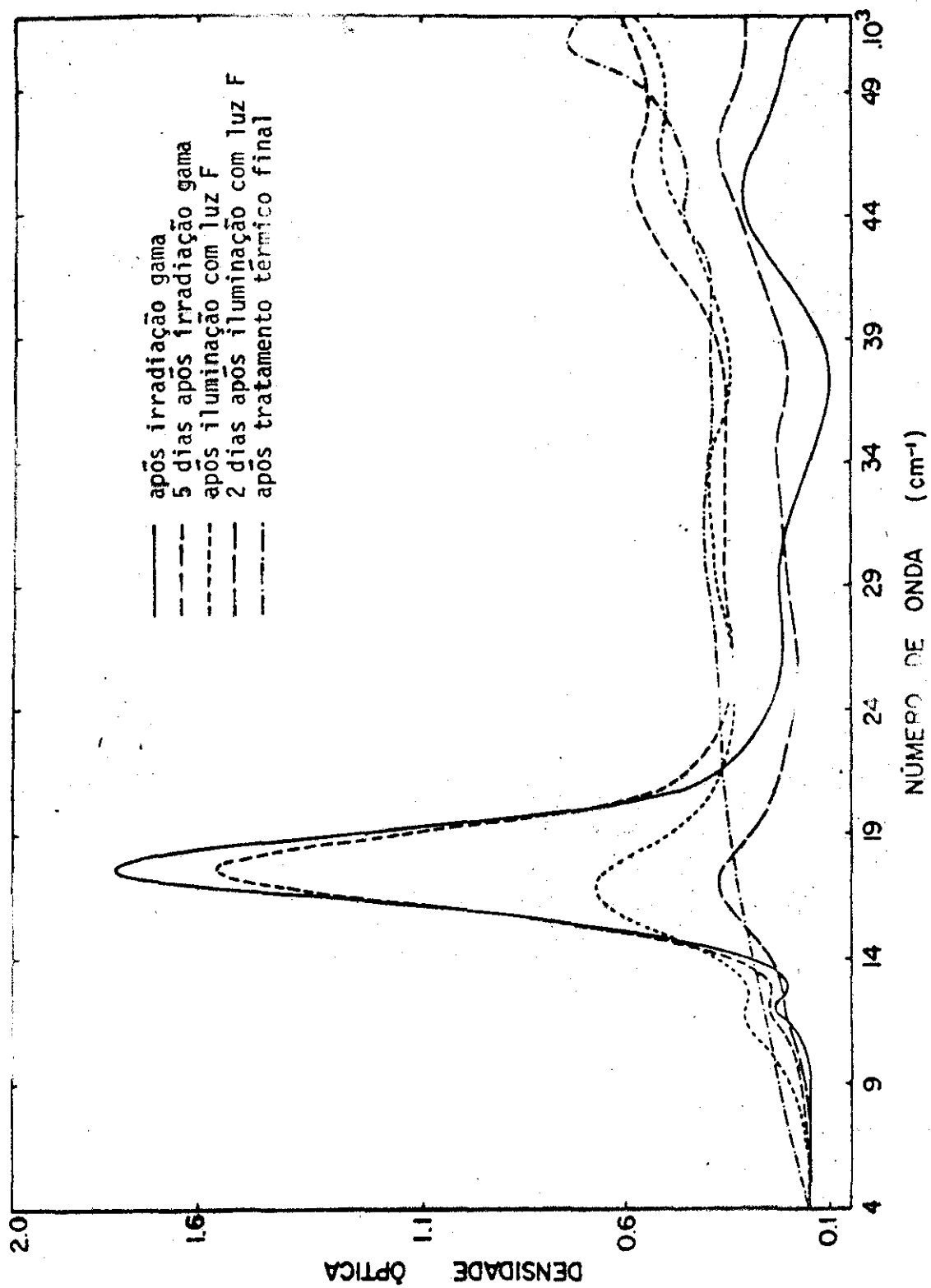


Fig. IV-4 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup> utilizando o esquema ma EC. Exposição de 2.10<sup>8</sup> R de raios gama.

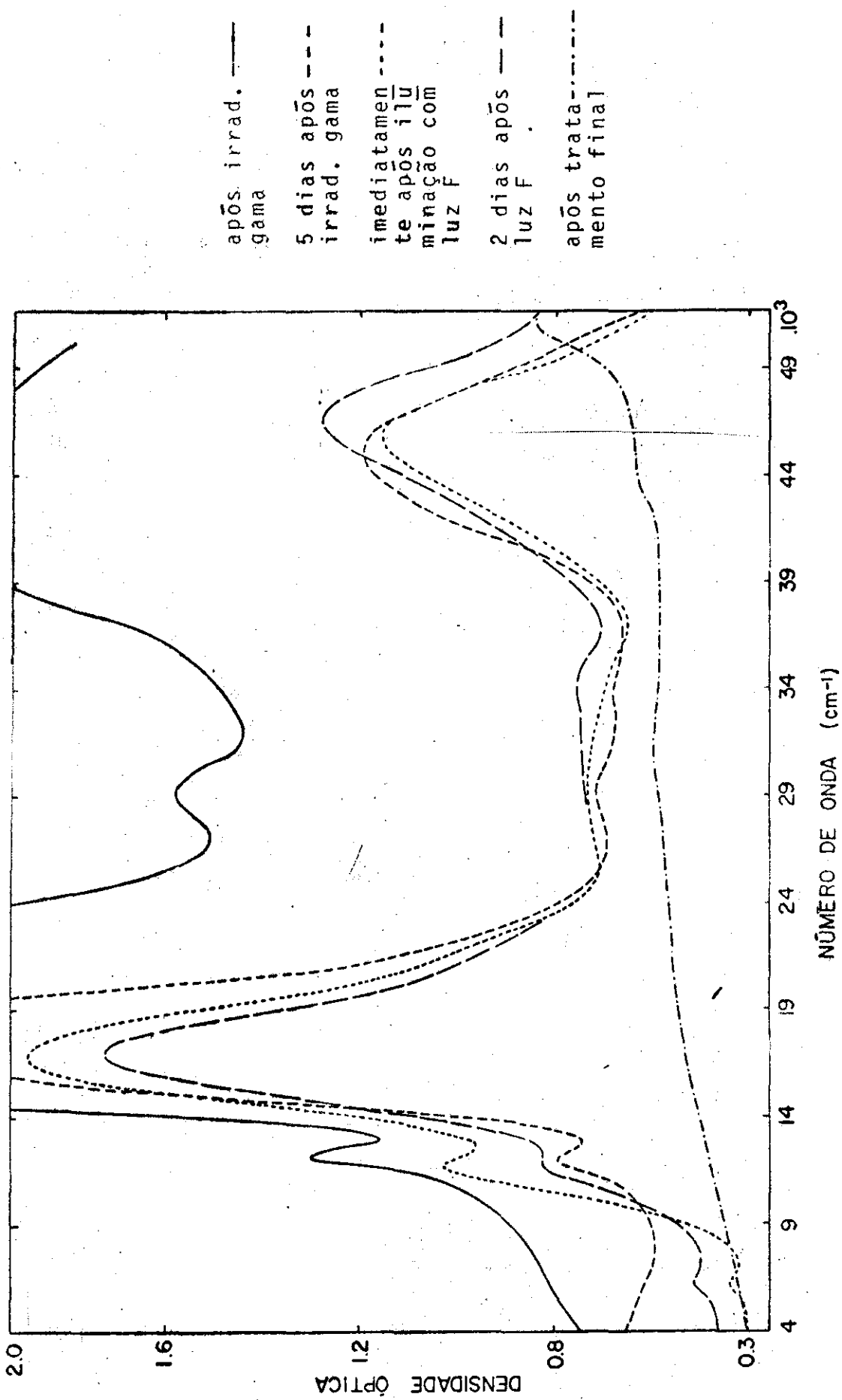


Fig. IV-5 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup> utilizando o esquema C.T.I.-L. Exposição de:  $2 \cdot 10^8$  R de raios gama.

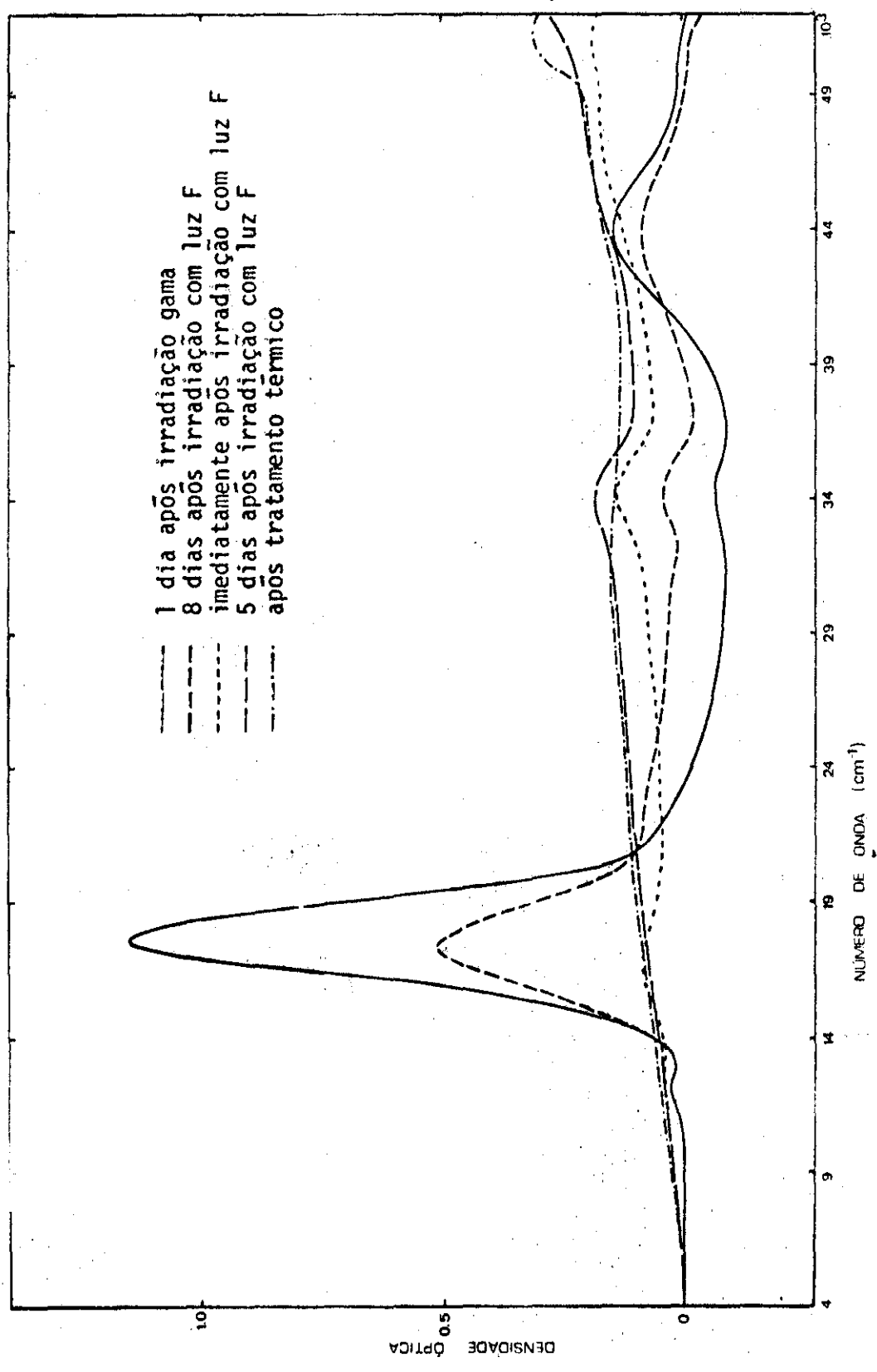


Fig. IV-6 - Espectro de absorção óptica de KCl:Sr<sup>++</sup>, utilizando esquema E-C.  
Exposição: 0,9.10<sup>7</sup> R de raios gama.

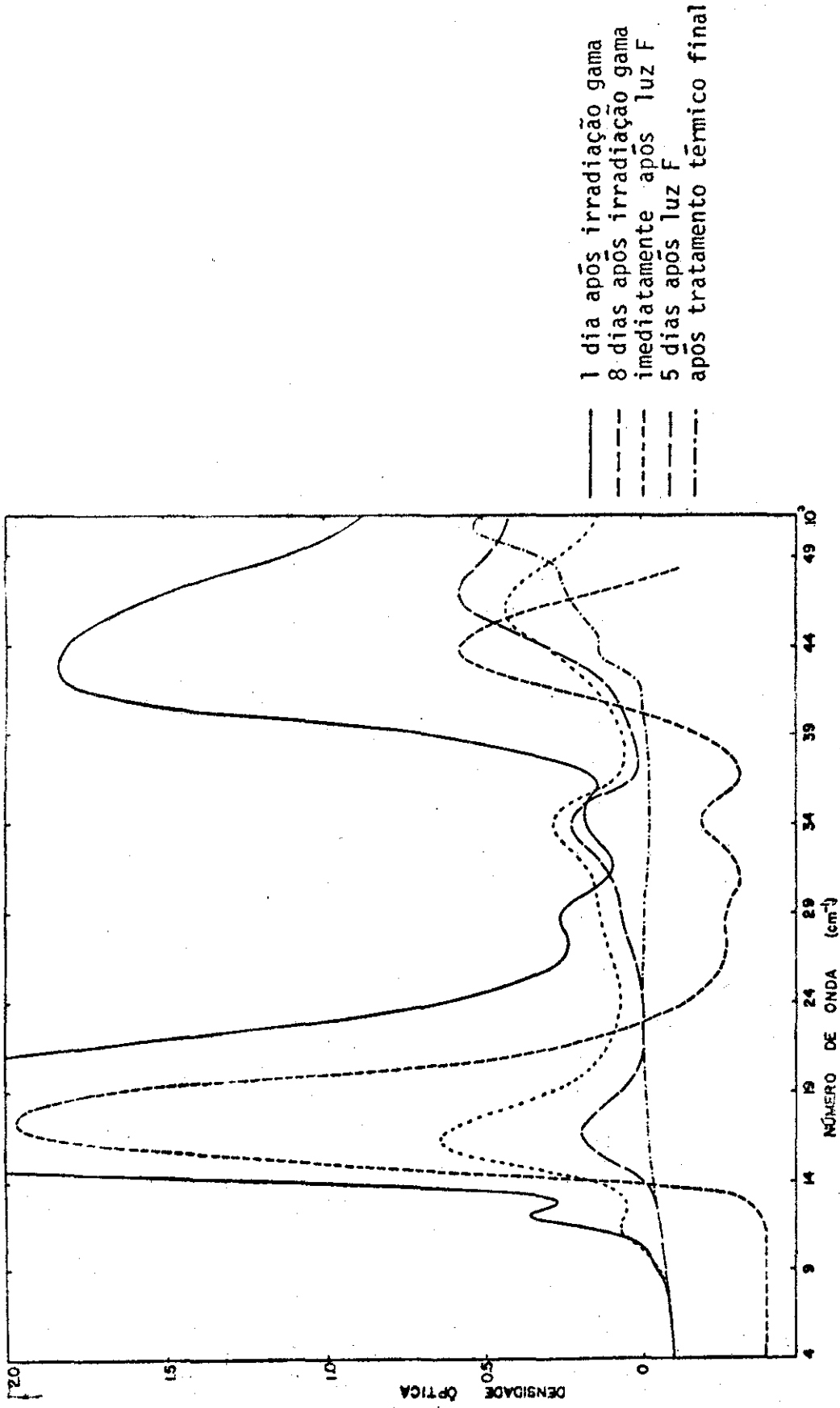


Fig. IV-7 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup>, utilizando o esquema E-L.  
Exposição de:  $0,9 \cdot 10^7$  R de raios gama.

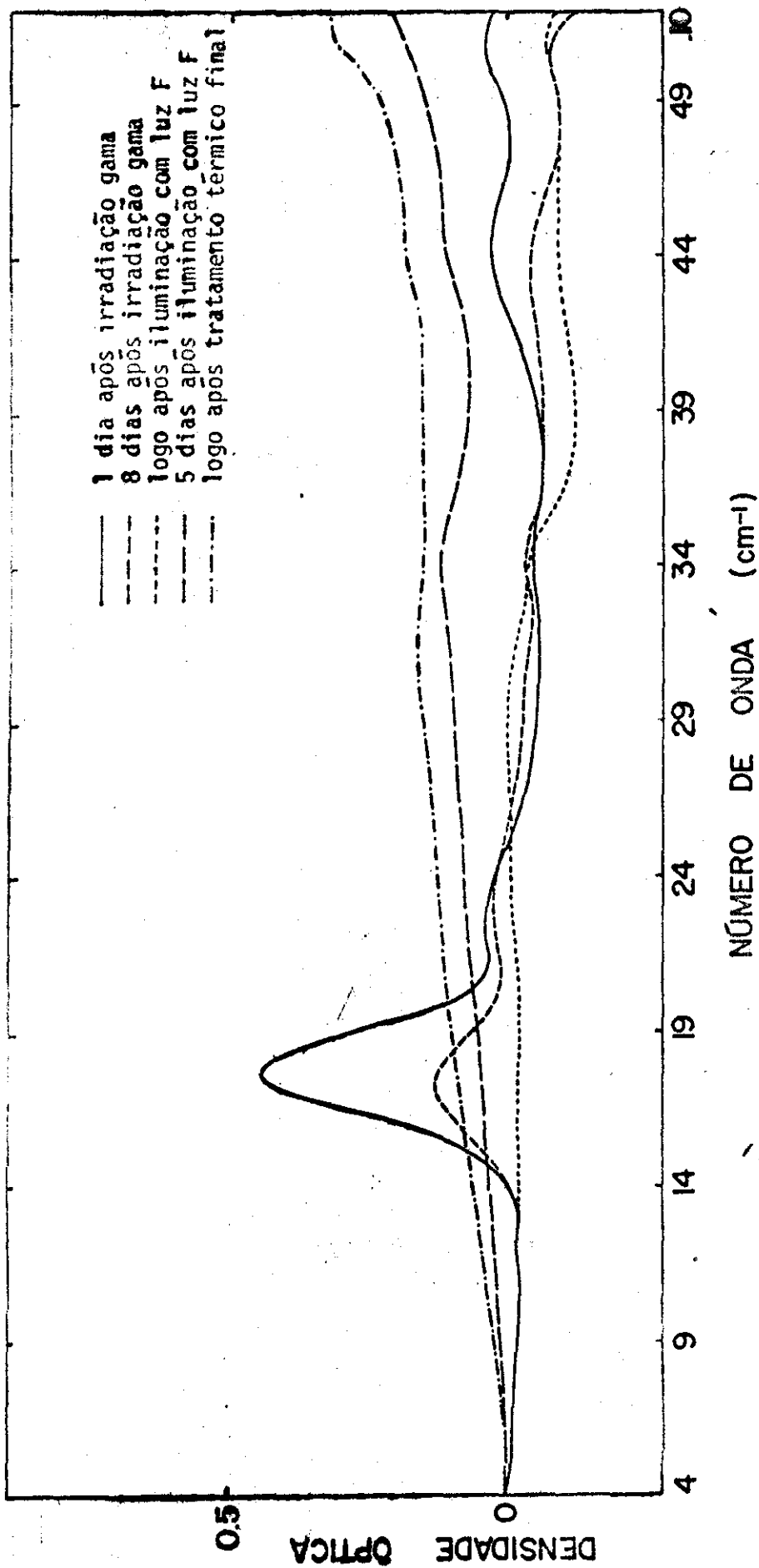


Fig. IV-8 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup>, irradiado com  $1,1 \cdot 10^6$  R de radiação gama. Esquema E-C.

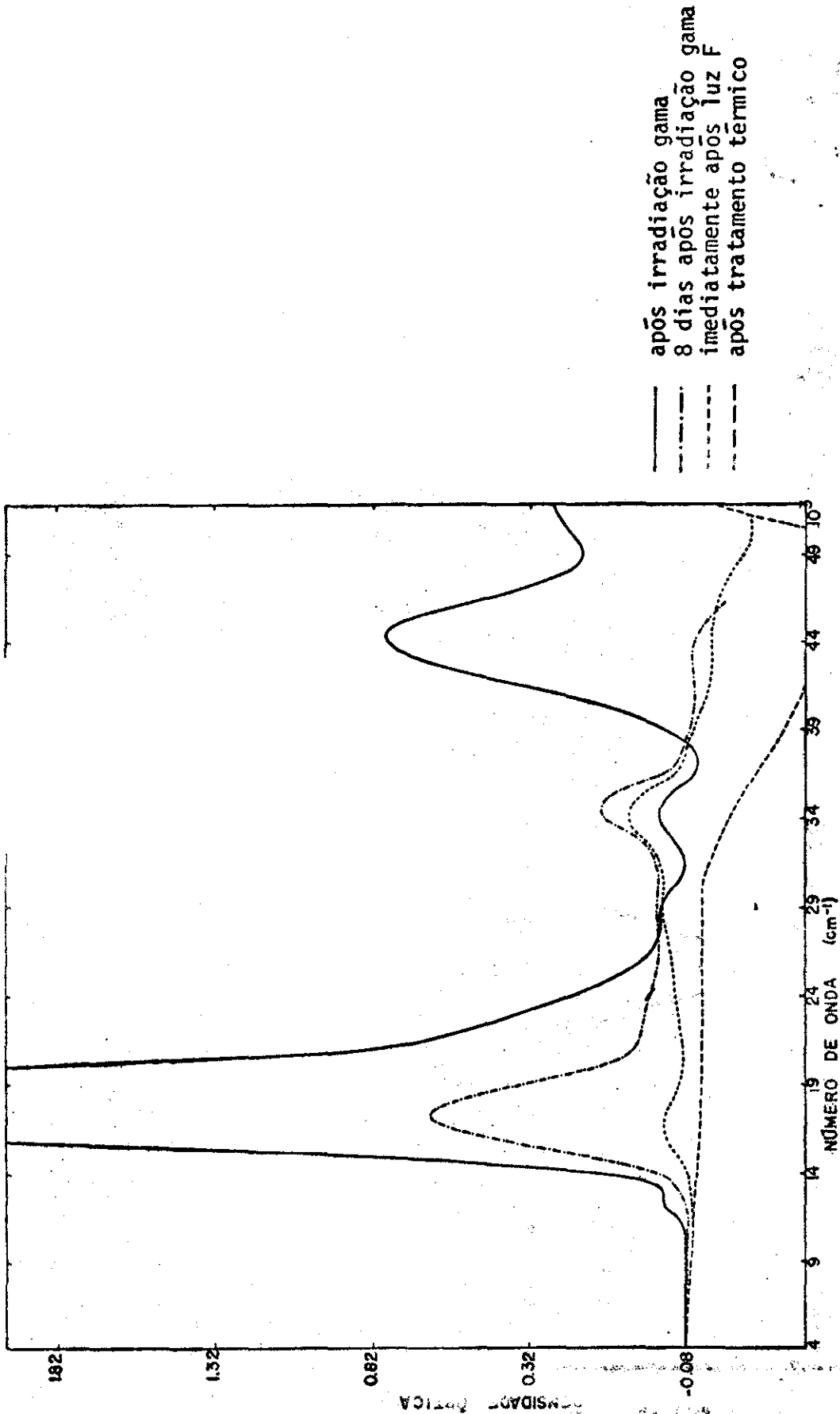


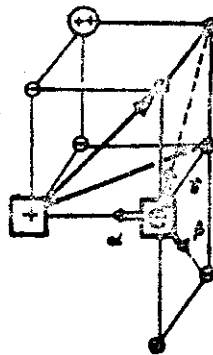
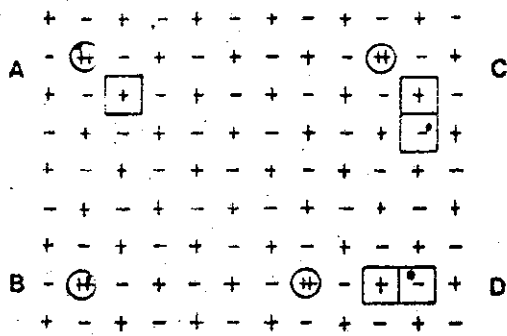
Fig. IV-9 Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup>, irradiado com 1,1.10<sup>6</sup> R de radiação gama.  
Esquema C.T.I.-L.



Iluminando-se um cristal de  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$  que contenha centros F com luz da banda F, à temperatura ambiente, forma-se a banda  $Z_1$  na posição de  $16,13 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (59), banda esta que, segundo os quatro modelos existentes (fig. IV-10), e um elétron num complexo que contem impurezas divalentes. Fazendo um pequeno resumo, pode-se dividir esses quatro modelos em dois grupos, dependendo de se o elétron está centrado na impureza ou na vacância aniônica.

O primeiro grupo é constituído pelo modelo de Pick, com um elétron centralizado numa impureza tendo como vizinho uma vacância catiônica, e pelo de Seitz, tendo somente o elétron capturado pela impureza. No segundo grupo estão os dois modelos propostos por Hartel e Luty. Paus et al (60) fazendo experiências de rotação de Faraday em cristais de  $\text{KCl}:\text{Sr}$  coloridos aditivamente mostraram que os modelos em que o elétron está centrado na impureza não são os melhores. Rosenberger et al (61), fazendo experiências de efeito Stark no mesmo tipo de cristal e impureza verificaram que os seus resultados eram muito bem explicados pelo modelo C (fig. IV-10).

Os nossos resultados de CTI mostraram que a concentração de dipolos permaneceu inalterada com a formação de centros  $Z_1$ , fato este também confirmado por Bucci et al (62) em cristais de  $\text{KCl}:\text{Sr}$  coloridos aditivamente. Se levarmos também em conta que não houve a formação de um segundo pico de CTI causado por dipolos nnn podemos concluir que o modelo C é o



Modelo C em três dimensões

- $\boxed{+}$  -vacância catiônica
- $\boxed{-}$  -vacância aniônica
- $\oplus$  -impureza
- -elãtron

Fig. IV-10 -Modelos para o centro  $Z_1$  propostos por Pick (A), Seitz (B) e Hartel e Luty (C,D).

único aceitável, em vista da eliminação dos modelos A e B pelo trabalho de Pauss et al<sup>(60)</sup>.

O cálculo do número de centros F e  $Z_1$  foi feito a partir da equação de Smakula. Os valores da largura da banda na meia altura  $\omega_F$  e  $\omega_{Z_1}$ , e da força de oscilação,  $f_F$  e  $f_{Z_1}$ , utilizados, foram obtidos de Camagni et al<sup>(59)</sup> e o índice de refração de Schulman et al<sup>(63)</sup>. O erro nos resultados é de 25%.

A tabela IV-4, que segue, dá os valores da concentração de centros F ( $N_F$ ) correspondentes à banda F localizada em  $17,66 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  no  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$ <sup>(59)</sup> antes da incidência da luz F e os valores da concentração de centros F e  $Z_1$  ( $N_F$  e  $N_{Z_1}$ ), correspondentes respectivamente às bandas F e  $Z_1$  após a incidência da luz F sobre as amostras.

Com o esquema E-C obtém-se resultados mais exatos que com os outros, porque, sendo o caminho óptico curto, a absorção por parte do cristal é menor, resultando numa densidade óptica inferior a 2, o que significa que a concentração de centros F pode ser calculada a partir da densidade óptica do pico. Isto é muito importante, porque como há bandas do centro R em  $13,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $14,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(64)</sup>, uma medida da densidade óptica fora do pico engloba contribuições desses centros R, o que torna a medida de  $N_F$  maior que a real.

Medidas utilizando um longo caminho óptico (CTI-L e E-L), foram úteis no estudo das pequenas bandas de absorção que serão examinadas em IV.2.2.

TABELA IV-4 CONCENTRAÇÃO DE CENTROS F e Z<sub>1</sub> (cm<sup>-3</sup>)

Amostras	Tempo após irradiação Dias	Após gama esquema E-C:10 <sup>-17</sup>		Após gama esquema CTI=L.10 <sup>-17</sup>		Após luz F esquema E-C.10 <sup>-15</sup>		Após luz F esquema CTI=L.10 <sup>-15</sup>		Após luz F esquema E=L.10 <sup>-15</sup>	
		N <sub>F</sub>	Z <sub>1</sub>	N <sub>F</sub>	Z <sub>1</sub>	N <sub>F</sub>	Z <sub>1</sub>	N <sub>F</sub>	Z <sub>1</sub>	N <sub>F</sub>	Z <sub>1</sub>
A e A'	1*	1,0		(5,4)		6,9	16,6	**		(5,3)	(12,0)
	2	0,9		(3,1)		3,4	7,9			(8,9)	(9,6)
	3			(0,8)							
	35			(0,5)							
	135										
B	1	1,3		(1,8)		1,7	3,1	(1,2)		(1,7)	(3,2)
	4					0,5	1,0			(0,7)	(1,5)
	6	0,5		(0,8)							
	8										
C	1	0,4		(0,4)		***	***	(0,4)		(0,1)	(0,2)
	8	0,1		(0,1)							

\* na realidade não são 24 h após a irradiação mas a medida foi feita no dia seguinte à irradiação.

\*\* a densidade óptica no máximo da banda era superior a dois, razão pela qual, no ponto em que se tomou a densidade havia influência dos centros R. que, por não terem sido considerados no cálculo de N<sub>F</sub> causaram um resultado negativo.

\*\*\* como o caminho óptico é curto, não foi possível fazer a medida da altura da banda.

Okamoto<sup>(65)</sup>, medindo a absorção dicróica, mostrou que sob a banda F existe uma componente da banda M, cuja altura é menor que a sua outra componente de pico em  $12,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , por um fator variando entre 0,5 e 1 para a temperatura do nitrogênio líquido. Sibley et al<sup>(66)</sup>, trabalhando na temperatura ambiente, usou esse fator igual a 0,8. No presente trabalho, essa correção foi feita usando o mesmo fator Sibley.

Analisando a tabela pode-se tirar diversas conclusões:

1ª Da terceira coluna (esquema E-C), ve-se que a concentração de centros F alcançou a saturação na exposição de  $0,9 \cdot 10^7 \text{ R}$ . Levy<sup>(67)</sup> também encontrou saturação do pico F ao irradiar NaCl com radiação gama do Co-60 a uma exposição de  $10^7 \text{ R}$ . Sonder et al<sup>(68)</sup>, trabalhando com cristais de KCl, encontraram que a saturação do pico F depende da intensidade da radiação e que, para uma taxa de exposição equivalente à nossa, a saturação dava-se próxima a  $10^7 \text{ R}$ . Sugeriram, para explicar este fenômeno, que há exaurimento dos lugares disponíveis na rede ou dos constituintes necessários para formar os centros F. Acrescentaram ainda que, nas condições de sua experiência, o modelo mais plausível seria o da competição entre dois processos, um de formação e outro de destruição dos centros F, que chegariam a se igualar. A esse respeito, Farge<sup>(69)</sup> introduziu um modelo de recombinação intersticial-centro F, que explica um grande número de resultados experimentais, inclusive o nosso.

2ª A terceira coluna mostra que o número de centros F criados cresce com a exposição.

3ª Para qualquer exposição e qualquer esquema, houve uma diminuição bastante rápida do número de centros F com o passar do tempo, apesar das amostras terem permanecido o máximo de tempo possível no escuro. São ficaram expostas à luz do dia durante a sua colocação no porta-amostra ou na câmara de medida de CTI. Essa instabilidade do centro F, que também é apresentada pelos outros centros, foi igualmente constatada por Levy<sup>(66)</sup> e Camagni<sup>(59)</sup>.

O principal mecanismo<sup>(64)</sup> que governa a destruição da banda F no cristal com impurezas, é a recombinação dos elétrons liberados pelo nível F com os íons  $Sr^{++}$ , formando-se o centro  $Z_3$ . Portanto, segundo esse mecanismo, a impureza é responsável pela diminuição da estabilidade térmica dos centros F. Atualmente o modelo mais aceito para o centro  $Z_3$  é o modelo B, isto é, o modelo de Seitz para o centro  $Z_1$ , fig. IV-10.

O pico da banda do centro  $Z_3$  encontra-se, na temperatura ambiente, em  $19,13 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e portanto está completamente encoberto pela banda do centro F.

Outros mecanismos de destruição dos centros F, à temperatura ambiente, são determinados:

- a) pelo tunelamento de elétrons para centros de buracos,
- b) pela ionização térmica dos centros de buracos, e

c) por processos fônicos que convertem centros F em centros M.

Todos esses processos são mais intensos na presença de uma impureza, já que ela aumenta a formação de regiões com uma maior concentração de vacâncias de ambos os sinais. Isto, por sua vez, aumenta a probabilidade dos processos que convertem centros F em centros M. Posteriormente verificamos que, nas nossas amostras, a destruição de centros de cor, através dos mecanismos apresentados, era causada pela luz solar que incidia sobre os cristais durante a sua colocação no porta-amostras ou na câmara de CTI. Experiências feitas no escuro mostraram que a estabilidade dos centros é relativamente boa. No caso porém em que o invólucro de uma amostra apresentava 5 ou 6 furos de 0,5 mm de diâmetro o número de centros de cor decresceu rapidamente, o que evidenciou a importância da luz na destruição dos centros de cor.

4ª Os valores negativos encontrados no cálculo de  $N_F$  (colunas 6 e 7) no caso das amostras expostas a  $2 \cdot 10^8 R$ , após a incidência da luz F, são explicado pelo fato das bandas  $R_1$  e  $R_2$  que não tinham desaparecido, não terem sido consideradas no cálculo. Sabe-se<sup>(70)</sup> que as bandas  $R_1$  e  $R_2$  são influenciadas pela iluminação e que diminuem em cristais irradiados com exposições altas chegando a desaparecer sô em irradiações com exposições mais baixas.

5ª A formação de centros  $Z_1$ , para um certo aclaramen

to, como foi usado no presente trabalho, é função da concentração de centros F presentes antes da iluminação e, consequentemente, da exposição como pode ser visto pelas colunas 3, 7, 9 e 11. Devemos notar que a concentração de centros  $Z_1$  nas amostras A é superior àquela das amostras B, porque para as primeiras, o intervalo de tempo entre a irradiação e a iluminação é menor (5 dias) que para as segundas (8 dias).

6ª O fenômeno de desvanecimento causado pela luz solar existe também para os centros  $Z_1$ .

#### IV.2.2 Bandas de absorção dos demais centros

Na tabela IV-5 apresentamos os resultados da concentração de centros M antes e após a iluminação com a luz da banda F.

Da coluna 3 do esquema E-C vê-se que a concentração de centros M, ( $N_M$ ) cujo pico da banda de absorção encontra-se em  $12,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (63), aumenta nos primeiros dias após a irradiação, diminuindo nos dias subsequentes. O aumento durante os primeiros dias é justificado pela conversão de centros F em M, já explicada no item anterior e a subsequente diminuição pela acidental iluminação dos cristais durante a sua colocação no porta-amostra (65,71)

Da coluna 7 pode-se observar que a banda M após a incidência da luz F já era tão pequena que, a não ser para a



TABELA IV-5 CONCENTRAÇÃO DE CENTROS M ( $\text{cm}^{-3}$ )

Esquema	Amostra	Tempo entre irradiação e medida	Concentração após irradiação gama. $10^{-17}$	Concentração logo antes da luz F. $10^{-15}$	Tempo entre irradiação e medida	Concentração após luz F. $10^{-15}$
E-C	A	1 dia	0,09	0,119	3 dias	0,033 0,010
	B	2 dias	0,12			
	C	1 dia	0,06			
CTI-L	A	8 dias	0,03	(0,070)	-	(0,167)
		1 dia	0,05			
		7 dias	(0,09)			
	B	1 dia	(0,10)			
		2 dias	(0,105)			
		3 dias	(0,11)			
C	4 dias	(0,10)				
	7 dias	(0,08)				
	11 dias	(0,06)				
E-L	A	25 dias	(0,05)	(0,053)	3 dias	(0,162) (0,013) (0,028)
		1 dia	(0,08)			
	B	2 dias	(0,05)			
		7 dias	(0,08)			
		1 dia	(0,01)			
C	8 dias	(0,002)				

exposição de  $2,0 \cdot 10^8 R$ , só era visualizada para caminhos ópticos longos. Neste caso contrariamente aos resultados apresentados nas seções anteriores os caminhos ópticos longos são os mais fidedignos. Nota-se então (colunas 4 e 7) que o desvanecimento ontinua com o decorrer do tempo.

Encontraram-se ainda outras cinco bandas com os se<sup>g</sup>uintes números de onda:  $46,5 \cdot 10^3$ ,  $43,5 \cdot 10^3$ ,  $34,3 \cdot 10^3$ ,  $28,8 \cdot 10^3$  e  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . As duas primeiras, superpostas, que aumentaram com a exposição, correspondem aos centros  $V_2$  e  $V_3$  que, como os demais centros, decaem com o transcorrer do tempo. As suas estruturas ainda não estão bem definidas mas parece que ambas são causadas por íons moleculares  $Cl_3^-$ . Winter et al <sup>(72)</sup> propuseram para o centro  $V_3$  um modelo similar ao de Varley <sup>(73)</sup>, em que o íon molecular  $Cl_3^-$  ocuparia o lugar de um cátion e de dois ani<sup>ons</sup> em linha com o eixo na direção [100]. Para o centro  $V_2$ , propuseram o mesmo íon molecular  $Cl_3^-$  com um par de vacâncias, cati<sup>ônica</sup> e ani<sup>ônica</sup>, como vizinhos.

Como o centro F é um elétron capturado por uma vacância ani<sup>ônica</sup>, devem também existir no cristal centros criados pelos buracos presos em ani<sup>ons</sup> intersticiais ou em vacâncias cati<sup>ônicas</sup>. Foi sugerido <sup>(74)</sup> que estes centros de buracos são os res<sup>ponsáveis</sup> pela bandas V, cuja absorção óptica ocorre na região de número de onda mais longo que a banda F.

Sendo assim, determinamos quantitativamente só o cen<sup>tro</sup> F.

Observando as figuras IV-4 a IV-9 nota-se a confirmação do fato já conhecido<sup>(75)</sup> de que a iluminação dos cristais com luz F causa o desaparecimento da banda  $V_2$  restando somente a banda  $V_3$ .

Para examinar as bandas localizadas em  $34,3 \cdot 10^3$  e  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , pode-se consultar a tabela IV-6.

TABELA IV-6 - DENSIDADE ÓPTICA DAS BANDAS CENTRADAS EM  $34,3 \cdot 10^3$  e  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Amostra	Altura máxima da banda centrada em $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	Altura máxima da banda centrada em $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
A	-	1,15
B	0,40	0,40
C	0,29	0,23

Estas bandas aumentaram com a exposição, mas aquela situada em  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  para a exposição de  $2,0 \cdot 10^8 \text{ R}$  (amostras A) foi completamente mascarada pelo grande aumento das bandas  $V_2$  e  $V_3$  como pode ser visto na fig. IV-5.

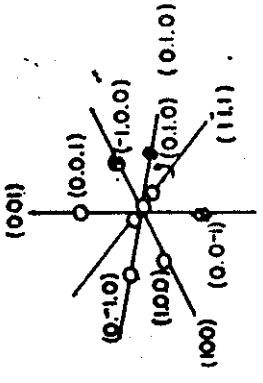
Estas bandas talvez sejam causadas por impurezas, pois nunca foram observadas em cristais puros. Procuramos verificar

se não eram as bandas  $D_1$  e  $D_2$  causadas por impurezas e encontradas por Ishii et al<sup>(76)</sup> em KBr dopado com alcalinos terrosos ( $Ca^{++}$ ,  $Sr^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ).

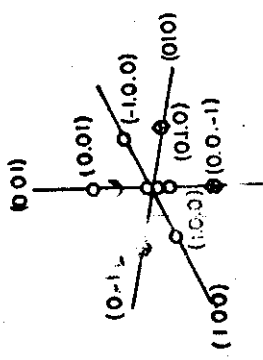
O KBr e o KCl tem o mesmo tipo de espectro de absorção óptica, estando as bandas do primeiro defasadas para valores menores de número de onda, em cerca de 10%. Ishii encontrou no KBr os picos  $D_1$  e  $D_{2A}$  ambos em  $38,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $D_{2B}$  em  $34,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Se a relação entre a posição das bandas do KBr e do KCl se mantivesse também para estas, nos cristais de  $KCl: Sr^{++}$  deveriam situar-se, respectivamente, em  $43,5 \cdot 10^3$  e  $39,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , o que não corresponde ao nosso resultado.

Segundo Ishii os centros  $D_1$  e  $D_2$  são formados por um íon molecular de  $Cl_3^-$  circundado por um trîmero (fig. IV-11). Esses trîmeros, como o próprio autor afirma, são facilmente orientáveis por campo elétrico e portanto poderiam ser detectados durante a determinação da concentração de dipolos através da medida da CTI. Dada a sua configuração a orientação dar-se-ia pela troca entre a vacância catiônica e a impureza o que seria, portanto, um salto de nn para nn. Como por outro lado sabemos<sup>(13)</sup> que a polarização por nós medida é causada por salto de nn para nnn e que durante a despolarização há retorno de nnn para nn as bandas de absorção  $D_1$  e  $D_2$  deveriam então criar um novo pico de CTI com uma energia de salto para transição nn→nn o que não ocorreu.

Através dessas duas argumentações pode-se eliminar a



Centro D<sub>2</sub>



Centro D<sub>1</sub>

Fig. IV-11 - Modelos propostos por Ishii e Rolfe.

possibilidade que as bandas por nós encontradas em  $28,8 \cdot 10^3$  e  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , correspondam aos centros  $D_1$  e  $D_2$ , se o modelo apresentado for correto.

Ishii e Rolfe<sup>(76)</sup> notaram que após longa exposição aos raios-X, à temperatura ambiente, se a banda F for muito grande, aparecem também as bandas  $L_1$  e  $L_2$  ( $29,1 \cdot 10^3$  e  $34,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondentes aos estados excitados do centro F, mas que em geral estas são observadas a  $93^\circ \text{K}$ .

Pode-se pensar que as bandas que encontramos, são justamente as  $L_1$  e  $L_2$ , porém, pelas técnicas utilizadas, nada se pode afirmar de categórico. Além do que, como os cristais usados eram todos do mesmo lingote, não se tem certeza se não houve influência de alguma impureza estranha.

Estas bandas não sofreram grandes variações com a incidência da luz F.

Quanto à última banda, observada em  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , está em parte coberta pela banda F sendo difícil a sua visualização. No capítulo VI retomaremos sua análise.

Os 5% de  $\text{OH}^-$  que poderiam existir como impureza adicional nas nossas amostras (apêndice C) não devem estar presentes, pois não foi encontrado o seu pico característico em  $49,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Finalizando a seção IV-2 devemos ainda informar que após o tratamento térmico a curva de absorção óptica mostrou-se sem bandas entre  $4 \cdot 10^3$  e  $52 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , o que indica que houve desaparecimento dos centros de cor neste intervalo.

#### IV.3 TEORIAS DA FORMAÇÃO DO CENTRO F E EXPLICAÇÃO DA DESTRUIÇÃO DE DIPOLOS PELA RADIAÇÃO GAMA

Atualmente existem três teorias<sup>(71)</sup> que explicam a formação do centro F por meio da radiação para cristais puros e uma sugestão dada por Crawford<sup>(77)</sup> para quando existem impurezas aliovalentes, que expomos resumidamente a seguir.

A mais antiga, a de Varley<sup>(73)</sup>, admite que um halogênio sofre uma dupla ionização, tornando-se positivo, e, evidentemente, instável do ponto de vista eletrostático. Se o tempo de vida desse estado de ionização é suficientemente longo, o anion, agora positivo, irá para uma posição intersticial a alguma distância de sua origem, criando desse modo um defeito de Frenkel (no caso, par anion intersticial-vacância). A captura de elétrons pelo par, criará um centro F e um átomo halógeno intersticial que, conforme a temperatura, formará um centro H ou um centro V estável, um centro V no nosso caso.

Essa teoria foi modificada várias vezes, pois não conseguia explicar a enorme concentração de centros F encontrada experimentalmente. Uma das modificações foi considerar a participação de elétrons de Auger da camada K e L na dupla ionização.

A segunda teoria, introduzida por Silsbee<sup>(78)</sup>, admite que a energia dos raios-X é insuficiente para deslocar os átomos diretamente de sua posição na rede por meio de colisões

elásticas entre "fôto-elétrons" e os átomos da rede, pois, esse processo requer uma transferência de energia de 10 e V para o átomo, que os raios-X entre 20 KeV e 50 KeV dificilmente poderiam fazê-lo. Porém se ao invés de colisão elástica direta, houver colisão por substituição (fig. IV-12) a energia limiar necessária seria bem inferior a 10eV e o fenômeno seria possível. Um tratamento mais teórico deste modelo foi dado por Balazrin<sup>(71)</sup>. O principal problema desta teoria é a pobreza no rendimento do processo de criação dos centros F.

O terceiro e mais recente modelo, proposto independentemente por Hersh e Pooley no mesmo Simpósio Internacional sobre Centros de Cor em Halogenetos Alcalinos em Urbana-Illinois, 1965, é chamado de deslocamento por um processo simples de ionização. Em síntese, o modelo de Hersh parte de desexcitação de uma molécula de halogênio, que ao invés de emitir radiação usaria sua energia para jogar um átomo na posição intersticial; a equação seria



em que  $I_2^*$  é o éxciton, cujo decaimento não radioativo fornecerá a energia para esse processo. O modelo de Pooley, semelhante ao de Hersh, foi proposto para explicar o fato de que os defeitos podem ser criados em quantidades apreciáveis por fotólise ultravioleta e que o rendimento da criação dos centros aumenta abruptamente no mesmo intervalo de temperatura em que



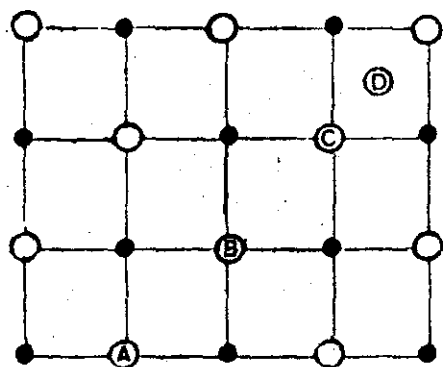
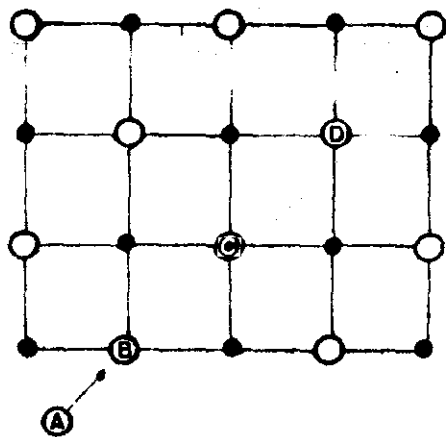


Fig. IV-12 - Esquema do processo de colisão por substituição.

existe uma drástica perda na eficiência da luminescência. Ele propôs que a energia liberada durante a recombinação do  $\bar{\text{exciton}}$  via decaimento não radioativo, podia ser usada para iniciar o processo de colisão por reposição. Do ponto de vista quantitativo, este mecanismo de recombinação de  $\bar{\text{excitons}}$  parece razoável para justificar os rendimentos a baixa temperatura. Porém ainda não é satisfatório para temperaturas mais elevadas.

Para cristais com impurezas divalentes que é o nosso caso, Crawford et al<sup>(77)</sup> sugeriram que o número de centros F poderia ser aumentado pela presença da impureza catiônica. Nesse caso o halogênio vizinho à vacância catiônica, capturaria uma lacuna e passaria para essa vacância vizinha. A vacância aniônica formada, estaria livre para migrar. Este processo requer uma menor energia e justificaria um maior número de centros de cor.

Luty e Seifritz, em 1965, observaram, de maneira indireta, que, para obter um par de Frenkel no KCl irradiado com raios-X, são necessários 20 eV. Se isso for correto, os cálculos de Pooley ou preveem uma energia maior do que a real para iniciar a colisão por substituição, ou deve haver outro processo de ionização simples, mais eficiente, responsável pela formação de centros F.

Vejamos agora qual dessas teorias é a que melhor se aplica aos resultados por nós encontrados. Partiremos fazendo uma previsão da concentração de centros F que deveria haver nas

amostras submetidas às exposições de  $2 \cdot 10^8 R$ ,  $0,9 \cdot 10^7 R$  e  $1,10^6 R$  e para tanto consideramos:

a) o resultado final encontrado por Luty e Seifritz (1965), segundo o qual para criar um defeito de Frenkel no KCl sob irradiação X, são necessário 20 eV, e

b) o fato que o coeficiente de absorção de massa no KCl e no ar são praticamente iguais<sup>(79)</sup> na energia média dos raios gama do reator desligado (0,9 MeV).

Assim, calculando a concentração de centros F criados ( $N_{F_c}$ ), tem-se:

$$N_{F_c} = N_i \frac{E_i}{E_F} R$$

em que  $N_i$  é o número de íons produzidos por Roentgen de radiação no ar,  $E_i$  é a energia gasta para produzir um par de íons no ar,  $E_F$  a energia para produzir um par de Frenkel no KCl e R, o valor da exposição usada.

Comparando esses resultados ( $N_{F_c}$ ) com aqueles obtidos por nós, pode-se construir a tabela que segue e que nos permite concluir que:

a) para as amostras A e concentração calculada é bem maior porque não se levou em conta que há saturação no entorno de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  imposta pela densidade de fluxo gama e pelo fato de termos  $1,6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  íons no cristal,

TABELA IV-7 - CONCENTRAÇÃO DE CENTROS F ( $\text{cm}^{-3}$ )

Amostra	Concentração calculada de centros F, ( $N_{F_c}$ )	Concentração de centros F, medida após irradiação gama ( $N_F$ - esquema E-C)
A ( $2 \cdot 10^8 R$ )	$6,80 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{17}$
B ( $0,9 \cdot 10^7 R$ )	$0,31 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{17}$
C ( $1,1 \cdot 10^6 R$ )	$0,04 \cdot 10^{17}$	$0,4 \cdot 10^{17}$

b) Lembrando que Luty e Seifritz determinaram que são necessários 20 eV para produzir um par de Frenkel no KCl puro e que a impureza aumenta a probabilidade da formação do centro F<sup>(80)</sup>, pode-se admitir que a energia necessária para a formação do par de Frenkel em nossas amostras seja inferior a 20 eV. Isso justificaria porque os valores calculados são inferiores aos experimentais para as amostras submetidas às exposições de  $0,9 \cdot 10^7$  e  $1,1 \cdot 10^6 R$ ,

c) partindo do resultado encontrado para as amostras C, que foram submetidas a uma exposição bem menor que a da saturação, verifica-se que para igualar os valores experimentais aos calculados bastaria que tivéssemos considerado 2 eV como energia necessária para produzir um par de Frenkel, valor este que, segundo Farge<sup>(69)</sup>, corresponderia ao valor estimado para o mecanismo de formação de centros proposto por Crawford.

Uma vez verificada a viabilidade do modelo de Crawford resta analisar se a concentração de centros de cor criados pela radiação é suficiente para justificar a diminuição encontrada na concentração de dipolos. Mesmo sem particularizar para o modelo de Crawford de criação de centros F deve-se frisar que todos os modelos mencionados admitem a formação de pares de Frenkel e supõe ainda que a vacância aniônica do par, captando um elétron, forma o centro F e que o anion intersticial migrando pela rede acaba sendo capturado numa posição intersticial ou ainda numa vacância catiônica para formar os centros  $V_2$  e  $V_3$ . Pode-se dizer que esse segundo processo é o mais provável uma vez que se constatou a presença das bandas  $V_2$  e  $V_3$ . Neste caso, o anion ocupando a vacância catiônica destruiria o dipolo.

O número máximo de dipolos que poderiam se destruídos é, no caso mais desfavorável, aquele em que todos os anions de cloro intersticiais vão para a vacância catiônica. Deste modo estamos supondo que todos os cloros liberados intersticialmente migram para a vacância catiônica. Neste caso se a concentração de anions intersticiais for bem superior à concentração de dipolos que desapareceu com a irradiação, poderemos afirmar que esses anions são os responsáveis pelo desaparecimento dos dipolos. Em caso contrário poderemos afirmar que os fenômenos são independentes, pois se a concentração de cloros fosse inferior à concentração de dipolos e aqueles fossem responsáveis pelo desaparecimento de parte destes, com a diminuição dos centros

de cor deveria haver regeneração de dipolos o que não foi achado experimentalmente.

O número de centros F dá o número de anions liberados intersticialmente para a sua criação enquanto que o dobro do número total de centros M, soma das bandas  $M_1$  e  $M_2$ , dá a contribuição de cloros intersticiais produzidos por este centro. Para a banda R foi suposta a liberação do mesmo número de anions que para as bandas M. Na realidade o número de anions liberados por esta banda é inferior pois a concentração de centros R é cerca de 10 vezes menor que a de centros M.

Somando todas essas contribuições, teremos um número máximo de cloros liberados intersticialmente, ou seja, no caso mais desfavorável, ou número máximo de dipolos destruídos (coluna cinco da tabela IV-8).

Pela diferença entre as concentrações de dipolos, antes e após a irradiação, obtidas das curvas de CTI, determinou-se a concentração de dipolos destruídos (coluna dois da tabela IV-8).

Da tabela IV-8, vê-se então que a destruição de dipolos é sempre maior que o número de cloros liberados e portanto a criação de centros de cor é independente do desaparecimento de dipolos. Em vista disto, acredita-se que a radiação facilite a formação de agregados de ordem superior como trimeros e outros complexos já estudados por diversos autores<sup>(34, 81)</sup>. Atendo-se somente aos trabalhos de Capelletti et al<sup>(82, 83)</sup>, sabe-se que a

TABELA IV-8

COMPARAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE DIPOLOS DESTRUÍDOS E O DE CLOROS LIBERADOS ( $\text{cm}^{-3}$ )

Amostras	Nº de dipolos destruídos pela irradiação. $10^{-17}$	Nº de centros F criados pela irradiação. $10^{-17}$	Nº de centros M criados pela irradiação. $10^{-17}$	Nº total de cloros liberados. $10^{-17}$
A	6,2	1,0	0,09	1,64
A'	9,3*			
B	5,0	1,3	0,06	1,71
C	1,7	0,4	0,05	0,76
* amostras que posteriormente foram envelhecidas				

concentração de equilíbrio\* das impurezas associadas (V.I.) para o KCl:Sr, à temperatura ambiente, é de 18 ppm, o que corresponde a uma concentração de  $2,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , valor esse bem inferior àquele encontrado por nós para o estrôncio, tanto antes como após a irradiação.

Como Jain<sup>(84)</sup> afirma, a concentração de impurezas num cristal pode exceder o limite de solubilidade\*, na temperatura ambiente, e então dá-se o fenômeno de agregação ou precipitação, cujo intervalo de tempo para alcançar o equilíbrio, varia de horas a anos, dependendo do cristal e da impureza. É por meio dessa agregação que os dipolos em excesso formam trímeros, pentâmeros e a fase de Suzuki.

No caso das amostras que estudamos, após o tratamento térmico, havia excesso de dipolos em relação ao limite de solubilidade. A irradiação gama, diminuindo a concentração de dipolos, aproximou esse valor ao de equilíbrio ( $2,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Um posterior envelhecimento diminuiu ainda mais a concentração de dipolos presente, sempre tendendo ao valor limite da solubilidade.

Assim, parece que a afirmação de Jain esclarece o que se passa em nossos cristais.

---

\* Concentração de equilíbrio ou solubilidade é a concentração de dipolos em equilíbrio na rede.



A cinética de formação de agregados, dímeros e trimeros foi muito bem esclarecida por Crawford<sup>(83)</sup> e Wintle<sup>(84)</sup> e parece que existe, para a formação DE Trimeros, uma fase intermediária de dimerização. Como Suzuki<sup>(87)</sup>, por meio de raios -X, verificou a presença de complexos de ordem superior aos trimeros e inclusive da fase de Suzuki num cristal de NaCl: Cd envelhecido, acreditamos que, também em nossas amostras, estes complexos estejam presentes.

Deixamos como sugestão para trabalho futuro uma verificação experimental da hipótese que a radiação facilita a formação de agregados de ordem superior como trimeros, pentâmeros etc.. Para essa verificação usar-se-iam dois grupos de cristais, um irradiado e outro envelhecido termicamente. O procedimento que deveria ser utilizado seria: fazer-se inicialmente um tratamento térmico a 600°C (descrito na seção 2.7) nos dois grupos. A seguir fazer medidas de CTI antes e após a irradiação no primeiro grupo e antes e após o envelhecimento térmico no segundo grupo. Depois desses procedimentos os dois grupos seriam submetidos a recozimentos sucessivos a partir de 100°C até 600°C. Entre cada um desses recozimentos seriam feitas medidas de CTI. Se se encontrassem os mesmos resultados nos dois grupos de amostras estaria confirmada nossa hipótese.

#### IV.4 CONCLUSÕES

Nesta seção serão enumeradas as principais conclusões obtidas neste capítulo.

1. A radiação gama tem o poder de diminuir a concentração inicial de dipolos, provavelmente formando agregados de ordem superior. Essa diminuição é função da exposição.

2. Com o passar do tempo há uma diminuição na concentração de dipolos mesmo após a irradiação gama. A concentração de dipolos tendendo ao seu valor de equilíbrio à temperatura ambiente para um cristal envelhecido.

3. Uma possibilidade para se explicar a destruição na concentração de dipolos é supor que as irradiações com gama aceleram o envelhecimento do cristal.

4. Com a incidência da luz F não houve variação na concentração de dipolos, mas houve na concentração de centros de cor dando provas da independência dos dois fenômenos.

5. Um recozimento seguido de resfriamento rápido feito após a irradiação gama e/ou após a incidência de luz F regenera a concentração de dipolos anteriormente estabelecida com o mesmo tratamento.

6. As bandas de absorção em espectrofotometria tanto após irradiação gama, como com luz, decaem com o decorrer do tempo, à temperatura ambiente, a não ser a banda M que cresce nos primeiros dias após a irradiação gama. Este decaimento é

resultado da incidência de luz solar a que a amostra ficava submetida quando era colocada no porta amostras, para a medida de espectrofotometria, ou quando era colocada na câmara, para medida de CTI.

7. Outra prova da independência entre os centros de cor formados e a diminuição na concentração de dipolos é que com o desaparecimento de centros de cor pela luz solar não há regeneração de dipolos.

8. A energia necessária para a formação de centros F é de 2 eV, e isto está de acordo com o modelo de Crawford para a sua formação.

9. A irradiação gama criou, à temperatura ambiente, três novas bandas de absorção localizadas em  $23,5 \cdot 10^3$ ,  $28,8 \cdot 10^3$  e  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

10. Foi eliminada a possibilidade que as bandas existentes em  $28,8 \cdot 10^3$  e  $34,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  fossem as bandas  $D_1$  e  $D_2$  identificadas por Ishii e Rolfe no KBr:Sr.

11. As bandas em  $28,8 \cdot 10^3$  e em  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  tem número de onda respectivamente iguais ao das bandas  $L_1$  e  $L_2$ . Se estas puderem ser observadas à temperatura ambiente quando as amostras forem irradiadas com exposições gama elevadas, como Ishii et al afirmaram, então existe a possibilidade daquelas bandas por nós observadas serem estados excitados da banda F.

12. Os resultados obtidos após a irradiação com luz F comprovam o modelo de Hartel e Luty, para o centro  $Z_1$ , em

que uma vacância catiônica tem por vizinhos uma impureza divalente e uma vacância aniônica com um elétron.

13. A formação dos centros de cor não explica o decréscimo observado na concentração de dipolos.

14. Os centros de cor criados pela irradiação com raios gama e com luz F são destruídos por um tratamento térmico a  $600^{\circ}\text{C}$  seguido de resfriamento rápido.

## CAPÍTULO V

### EFEITOS PRODUZIDOS PELOS NÊUTRONS RÁPIDOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos com as amostras irradiadas simultaneamente com uma fluência de nêutrons rápidos e uma certa exposição de radiação gama. O efeito isolado dos nêutrons rápidos pôde ser obtido subtraindo-se dos resultados da irradiação simultânea, que acabamos de descrever, os resultados da irradiação gama apresentados no capítulo anterior.

Utilizamos novas amostras que foram submetidas à seguinte sequência de tratamentos:

- a) tratamento térmico inicial conforme descrito na seção III-7,
- b) irradiação simultânea com radiação gama e nêu -

trons rápidos à temperatura ambiente,

c) tratamento térmico final idêntico ao inicial.

Entre cada tratamento foram feitas medidas de CTI e de absorção óptica.

As amostras foram expostas simultaneamente a um feixe de nêutrons rápidos com uma fluência de  $(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  e a  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ R}$  de radiação gama com uma velocidade de exposição 14 vezes superior a do caso do capítulo anterior; isto é, irradiação gama com o reator desligado.

Foram usados dois cristais sobre os quais foram feitas 5 medidas de CTI antes da irradiação, 10 após a irradiação e 5 cinco após o tratamento térmico final.

#### V.1 RESULTADOS APRESENTADOS PELAS CURVAS DE CTI

Na tabela V-1 é dada a concentração de dipolos após cada passo da sequência de tratamentos já descrita, concentração esta obtida por meio de medidas de CTI.

TABELA V-1 CONCENTRAÇÃO DE DIPLOS V.I. ( $\text{cm}^{-3}$ )

Antes da irradiação $N_{\text{dip}} \cdot 10^{-17}$	Após a irradiação $N_{\text{dip}} \cdot 10^{-17}$	Após tratamento térmico final $N_{\text{dip}} \cdot 10^{-17}$
$15,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,4$

O erro apresentado na tabela  $\bar{e}$ , como no caso da irradiação gama, o desvio médio quadrático das medidas de CTI.

Considerando o erro de 20% que existe na determinação de  $N_{dip}$  pode-se dizer, ao observar as colunas 1 e 3, que o tratamento térmico final, restabelece a concentração inicial de dipolos como nas amostras irradiadas com gama.

TABELA V-2 CONCENTRAÇÃO DE DIPOLOS DESAPARECIDOS ( $cm^{-3}$ )

Desaparecimento causado pela radiação gama $N_{dip} \cdot 10^{-17}$	Desaparecimento causado pelos nêutrons rápidos $N_{dip} \cdot 10^{-17}$
$5,7 \pm 0,5$ *	$6,0 \pm 0,5$ **
* valor obtido da tabela IV-1 ** valor obtido por comparação dos dados das tabelas IV-1 e V-1	

A tabela V-2 mostra que a fluência neutrônica usada faz desaparecer uma concentração de dipolos da mesma ordem que a exposição gama utilizada, este valor será discutido na seção V-3.

As medidas de CTI foram começadas 30 horas após a irradiação simultânea com gama e com nêutrons rápidos. Duran-

te este tempo as amostras foram mantidas no escuro, à temperatura ambiente. As medidas de CTI deram uma grande corrente de fundo na região de temperaturas inferiores e superiores à temperatura do pico de dipolos V.I.,  $4 \cdot 10^{-14}$  A em vez de  $10^{-14}$  A (fig. V-1A).

Uma medida de CTI simulado (sem aplicação de campo elétrico) mostrou uma corrente de  $1,1 \cdot 10^{-14}$  A que cresceu até  $1,8 \cdot 10^{-14}$  A na região do pico de dipolos V.I. (fig. V-1B).

O grande valor da corrente fora da região do pico provavelmente é causado pela relaxação de portadores de carga, ao longo de alguns parâmetros da rede, e é razoável supor que estes portadores sejam em sua maioria íons intersticiais, desde que, como veremos adiante, a concentração de intersticiais estimada é grande,  $2,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . A existência dessa relaxação é sustentada também por outros experimentadores (17).

Uma outra pequena contribuição dos portadores pode ser atribuída à emissão beta causada pela pequena atividade apresentada pela amostra. Como a contribuição direta dessa emissão é desprezível em vista do baixo valor de corrente encontrado na CTI simulada resta eventualmente só a contribuição daquela radiação beta de baixa energia que pode ser orientada pelo campo em direção ao eletrodo coletor. Os portadores de cargas não podem ser elétrons capturados e liberados pelo campo pois a realização das medidas de CTI não alterou a concentração de centros de cor.



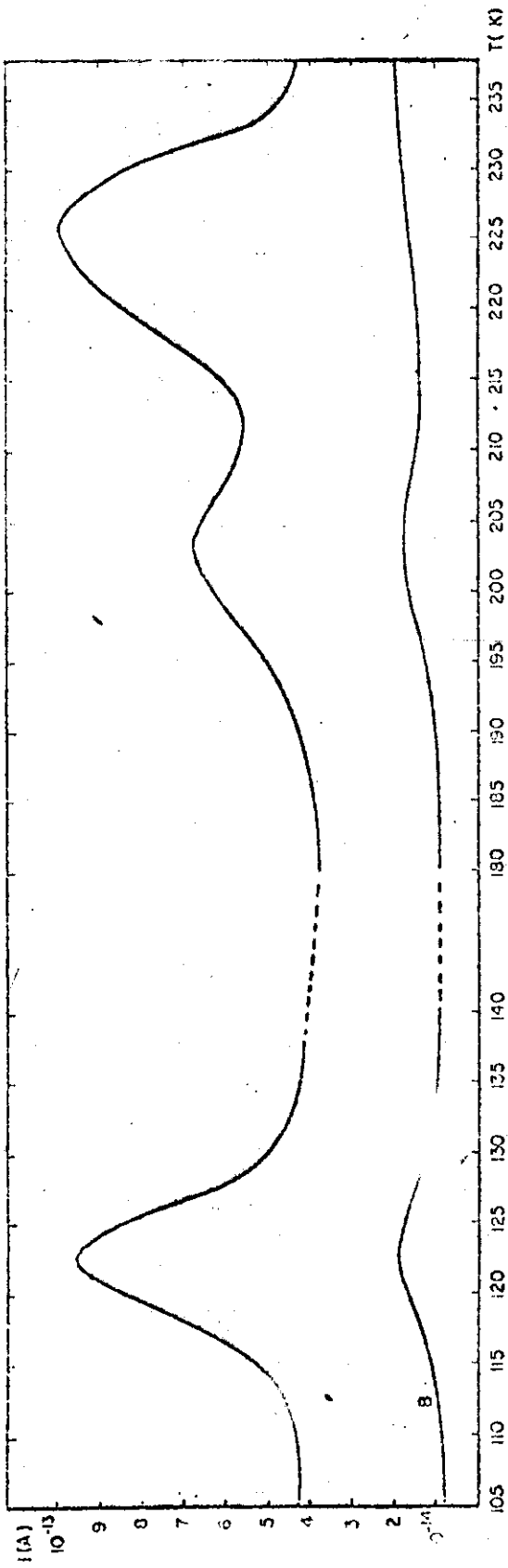


Fig. V-1 Curvas de CTI após irradiação com neutros rápidos.

Curva A obtida 30 horas após irradiação.

Curva B, CTI simulado posterior à curva A.

O fenômeno de relaxação causado por íons intersticiais durante a medida de CTI pode ser explicado do seguinte modo. Durante a medida de CTI, em cada temperatura, parte dos íons intersticiais relaxam, sob a influência do campo elétrico, de alguns parâmetros da rede, preferivelmente em direção ao anodo, estabelecendo dessa maneira, na amostra, um gradiente na concentração de intersticiais durante o abaixamento da temperatura. Durante o subsequente aquecimento ocorre um processo de difusão dos íons intersticiais que formavam o gradiente, dando origem a uma corrente de deslocamento que é detectada pela própria medida de CTI.

O pico de  $203^{\circ}\text{K}$  é causado por nêutrons térmicos que não foram absorvidos pelo invólucro de cádmio ou por nêutrons rápidos termalizados que entraram no cristal. Este pico será novamente discutido no próximo capítulo.

Constatou-se a presença de outra banda de CTI, com pico em  $123^{\circ}\text{K}$ . Este pico é instável: aumenta um pouco nas primeiras 31 horas após a irradiação, decresce em seguida e desaparece completamente 75 horas e 30 minutos após a irradiação. A inclinação da curva, entre a temperatura do nitrogênio líquido e a do pico, muda com o decrescimo da altura do pico, por isso não pode ser encontrado um valor único de energia de ativação. A banda é provavelmente uma somatória de bandas mais simples com diferentes energias e meias vidas. É possível que esta banda seja causada pela pequena atividade beta de nossas

amostras. Stott et al<sup>(17)</sup> acharam um pico em 125°K para um cristal de KCl puro exposto a elétrons de 1,5 MeV. Atribuíram esta banda à liberação de elétrons presos em armadilhas superficiais. Voltaremos a esta discussão no próximo capítulo.

## V.2 RESULTADOS APRESENTADOS PELA ESPECTROFOTOMETRIA

A tabela V-3 dá a concentração de centros F e M criados pela irradiação com nêutrons rápidos e a sua variação com o passar do tempo.

TABELA V-3 CONCENTRAÇÃO DE CENTROS F ( $N_F$ ) E DE CENTROS M ( $N_M$ ) CRIADOS POR IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS RÁPIDOS

Tempo após irradiação	$N_F \cdot 10^{-17}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$N_M \cdot 10^{-17}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Esquema usado
1 dia	4,2	0,55	E-C
4 dias		0,57	E-C
16 dias	3,7	0,43	E-C
1 dia	(24,6)	(0,22)	CTI-L
16 dias	(11,5)	(0,15)	CTI-L
1 dia	(8,4)	(0,26)	E-L
4 dias	(4,3)	(0,18)	E-L
16 dias		(0,15)	E-L

Pode-se notar que, como no caso da irradiação com raios gama, porém mais lentamente, a concentração desses centros de cor decai com o tempo. A determinação de  $N_F$  e de  $N_M$  utilizando os diversos esquemas não dá o mesmo resultado pelos motivos já expostos no capítulo IV.

TABELA V-4 CONCENTRAÇÃO DE CENTROS DE COR ( $\text{cm}^{-3}$ )

Tipos de Centros	Criados por irradiação com n(rap) + gama	criados por irradiação gama	criados por irradiação com n(rap)
F	$4,2 \cdot 10^{17}$	$\geq 1,0 \cdot 10^{17}$	$\leq 3,2 \cdot 10^{17}$
M	$0,55 \cdot 10^{17}$	$0,09 \cdot 10^{17}$	$0,46 \cdot 10^{17}$

Comparando-se a tabela V-3 com a IV-4 pode-se construir a tabela V-4 que dá:

- na coluna 2 a concentração de centros F e M produzidos pela irradiação simultânea de nêutrons rápidos e raios gama,

- na coluna 3, as concentrações  $N_F$  e  $N_M$  produzidas pela radiação gama e

- na coluna 4, obtida pela diferença entre as duas colunas anteriores, a concentração dos mesmos centros produzi

da pela irradiação com nêutrons rápidos.

A irradiação com nêutrons rápidos mais gama aumentou o valor de saturação das concentrações de centros F e M confirmando os resultados de outros autores<sup>(68)</sup> segundo os quais este depende da velocidade de incidência da radiação. No caso presente, a diferença entre a irradiação gama e a irradiação com nêutrons rápidos mais gama é que no segundo caso a velocidade de exposição é 14 vezes maior que no primeiro além de ter sido acrescentado o feixe de nêutrons. A velocidade de exposição é maior pois para se obter  $2,0 \cdot 10^8 R$  com o reator ligado foram suficientes três horas de irradiação enquanto que com o reator desligado eram necessárias 42 horas.

As figuras V-2 e V-3 apresentam as curvas de absorção óptica obtidas respectivamente com os esquemas E-C e CTI-L. Analisaremos brevemente as bandas dos diversos centros de cor da figura V-3, com exceção daquelas dos centros F e M que já foram examinadas.

Só pôde ser medida a densidade óptica da banda de número de onda igual a  $28,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Um dia após a irradiação com nêutrons rápidos, a densidade óptica do ponto máximo dessa banda era 1,20. Se for levada em conta a imprecisão da medida, este resultado é praticamente igual àquele encontrado para a radiação gama, isto é, densidade óptica igual a 1,15.

A banda de número de onda  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  foi encoberta pela banda F e aquela de número de onda  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  pelas am-

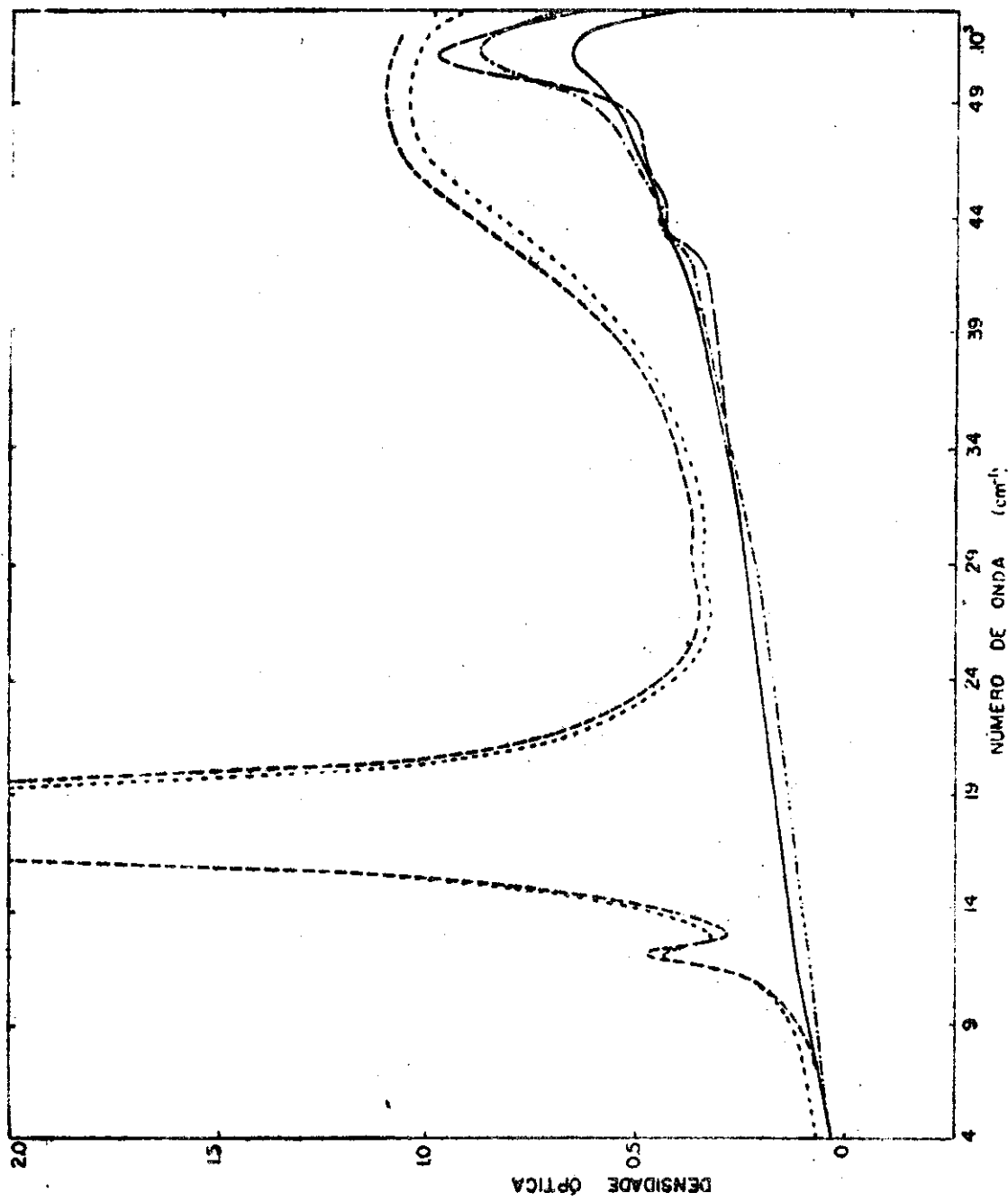


Fig. V - 2 - Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>4+</sup>, irradiado com nêutrons rápidos obtido com esquema E-C.

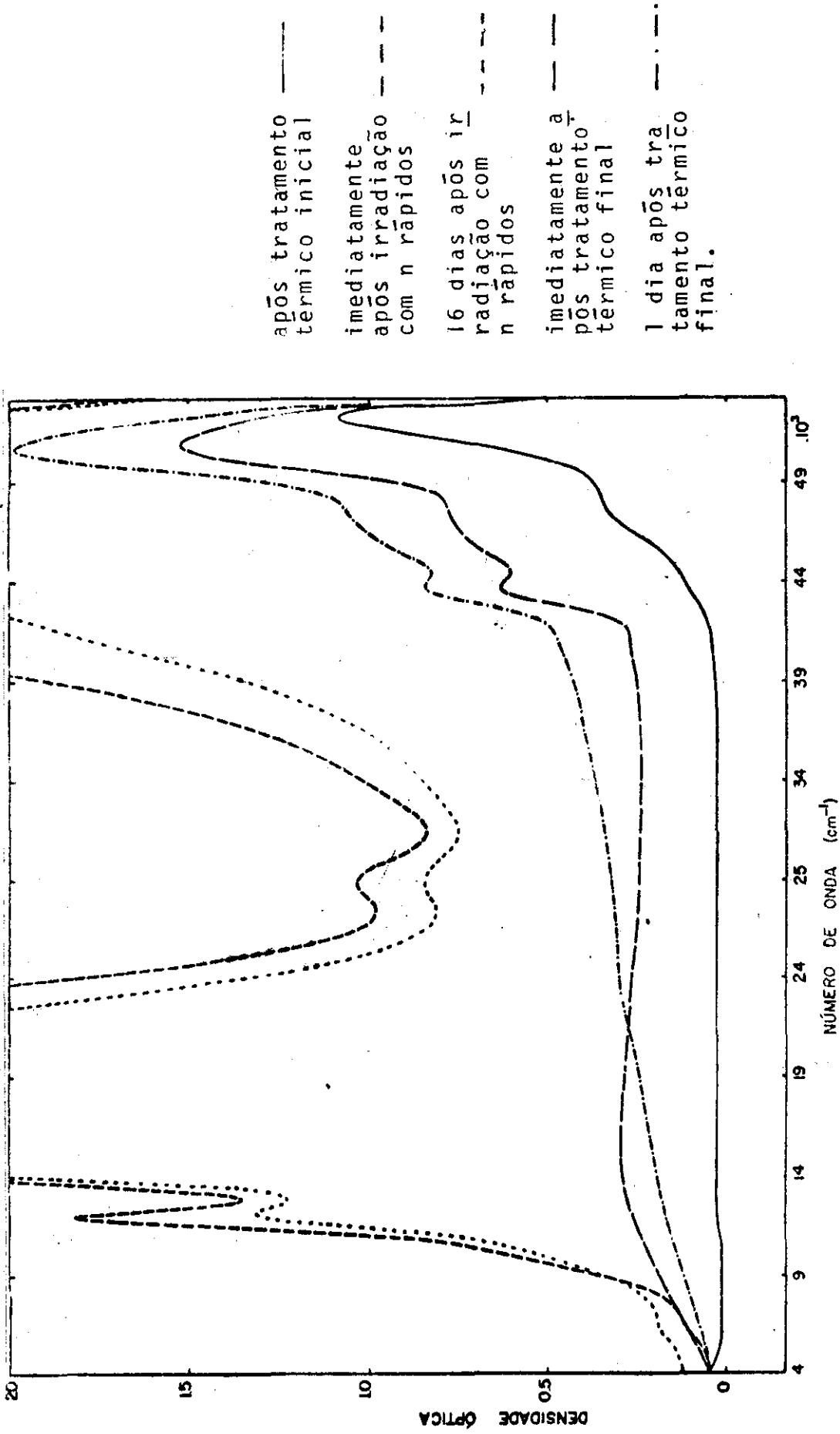


Fig. V - 3-Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup>, irradiado com nêutrons rápidos obtido com o esquema C.T.I.-L.

plas bandas  $V_2$  e  $V_3$ , não sendo possível uma avaliação de seus parâmetros.

Após o tratamento térmico final, só restou uma pequena banda de absorção localizada na posição da banda  $V_2$ . A mesma medida feita no dia seguinte, mostrou também vestígios da banda de número de onda igual a  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

### V.3 DISCUSSÃO

Partindo de um cálculo teórico que fornece a concentração de íons intersticiais produzidos pela radiação neutrônica vamos mostrar que como no caso da irradiação com gama, após a irradiação com nêutrons rápidos se está novamente numa zona de saturação dos centros F. Por outro lado, como fizemos no capítulo anterior, discutiremos as possibilidades da criação de centros de cor ser responsável pela destruição dos dipolos.

#### V.3.1 Zona de saturação da concentração de centros F

Vamos mostrar inicialmente que a concentração de centros F se saturou com a irradiação neutrônica e gama utilizada.

A produção de defeitos causada por nêutrons rápidos é um processo que se dá em duas etapas. A primeira consiste no choque elástico entre um nêutrons e um átomo da rede e a conse



quente expulsão deste para fora de sua posição normal. O efeito de colisões inelásticas no  $\text{KCl}:\text{Sr}^{++}$  é desprezível para o caso de nêutrons rápidos originados num reator<sup>(88)</sup>. A segunda etapa é a produção de colisões por deslocamentos causadas pelos átomos de recuo quando de seu movimento através da rede.

Atualmente existem dois tratamentos teóricos para o problema de cálculo do número de colisões por deslocamento produzidas numa substância pelo bombardeamento com nêutrons rápidos, um foi feito por Kinchin Pease<sup>(89)</sup> e outro por Seitz e Koehler<sup>(90)</sup>. Na realidade estes tratamentos não diferem muito em seus princípios e Dienes et al<sup>(88)</sup> discutem em detalhes suas semelhanças e diferenças.

O cálculo do número de defeitos produzidos por nêutrons com uma determinada energia dá, ao se utilizar o tratamento de Kinchin e Pease, um valor 30% menor que o tratamento de Seitz e Koehler. No presente trabalho usamos o primeiro.

A fluência utilizada produziu  $4,0 \cdot 10^{18}$  deslocamentos/cm<sup>3</sup>. Considerando também os deslocamentos de íons causados por colisão por substituição<sup>(88)</sup> tem-se ao todo  $2,3 \cdot 10^{19}$  deslocamentos/cm<sup>3</sup>. Sabe-se<sup>(88)</sup> que, para a fluência por nós utilizada, o cálculo de íons intersticiais feito segundo modelo de Kinchin e Pease tem um erro para mais em relação ao valor experimental de cerca um fator 10. Então, se medíssemos experimentalmente a concentração de íons de cloro intersticiais deveríamos ter  $2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Como por um cálculo análogo àquele feito

na seção IV-3 e apresentado na tabela IV-7, teríamos  $6,6 \cdot 10^{17}$  vacâncias aniônicas ocupadas por centros de cor, vemos que as vacâncias a disposição são em número três vezes superior às utilizadas para formação dos centros de cor. Portanto se não se formaram mais do que  $4,2 \cdot 10^{17}$  centros F é porque já se está na região de saturação destes centros.

### V.3.2 Diminuição da concentração de dipolos

Um cálculo equivalente àquele da seção IV.3 para a determinação de número de cloros intersticiais resultantes da formação dos pares de Frenkel, dá, no caso da irradiação com nêutrons rápidos, um máximo de  $6,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Através das experiências realizadas, determinamos que o número de dipolos destruídos é de  $6,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , valor bem próximo ao número de cloros intersticiais.

Como através do cálculo determina-se que a fluência de nêutrons rápidos utilizada tem a possibilidade de deslocar  $2,3 \cdot 10^{19}$  anions/cm<sup>3</sup> e sabendo que a concentração de estrôncio é somente mil vezes menor que a de cloro, determinamos também o número de átomos de estrôncio deslocados, utilizando para isso o tratamento de Kinchin e Pease. Nesse cálculo, em que foram consideradas também as colisões por substituição, obteve-se que os nêutrons rápidos deslocam  $9,0 \cdot 10^{15}$  íons de Sr/cm<sup>3</sup>. Mesmo ad-

mitindo-se que o deslocamento de cada íon de estrôncio cause a destruição de um dipolo ( na realidade nem todos os íons de im pureza formam dipolos) esse processo não poderá ser responsã - vel pela destruição de  $6,0 \cdot 10^{17}$  dipolos/cm<sup>3</sup>, como foi encontra do experimentalmente.

Quanto ao fato da concentração de átomos interstici ais de cloro ser superior à concentração de dipolos desapareci dos nada podemos dizer pois os resultados obtidos com radiação gama não nos permitem tirar nenhuma conclusão. Pode ter sido uma simples coincidência. Assim, a única afirmação que pode ser fei ta é que os nêutrons rápidos, juntamente com os raios gama, ace leram o processo de envelhecimento, reduzindo a concentração de dipolos a  $3,5 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, valor bem próximo ao limite de solu bilidade que é  $2,9 \cdot 10^{17}$  dipolos/cm<sup>3</sup>.

#### V.4 CONCLUSÕES

1. A irradiação com nêutrons rápidos, assim como com raios gama, tem o poder de diminuir a concentração de dipolos presentes nos cristais.

2. A diminuição na concentração de dipolos foi tão grande que a concentração restante, era próxima ao limite de solubilidade, isto é, ao número máximo de dipolos em equilíbrio na rede após um prolongado envelhecimento.

3. Houve o aparecimento de uma nova banda em  $203^{\circ}\text{K}$  causada pelos nêutrons térmicos que é instável e que desaparece logo após as primeiras medidas de CTI.

4. Apareceu um terceiro pico que provavelmente é a somatória de bandas mais simples e é causado pela pequena atividade beta de nossas amostras.

5. Uma têmpera feita após a irradiação com nêutrons rápidos regenera a concentração de dipolos que havia após o tratamento térmico inicial.

6. As bandas de absorção encontradas após a irradiação com gama são as mesmas que aquelas achadas após a irradiação com nêutrons. A única diferença reside na concentração de centros de cor que aumentou com o acréscimo da fluência de nêutrons.

7. A saturação na concentração de centros F que, para a radiação gama, era de  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , foi aumentada de fator quatro com os nêutrons.

8. Imediatamente após o tratamento térmico final, o cristal apresenta uma banda de absorção na posição da banda  $V_2$  e vestígios de outra na posição da  $V_3$ .

9. Um dia após o tratamento térmico final, há o aparecimento de uma banda de absorção óptica mal definida com pico em  $23,5 \cdot 10^3\text{cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO VI

### EFEITOS PRODUZIDOS POR NÊUTRONS TÊRMICOS

Descreveremos e discutiremos aqui os resultados encontrados em amostras irradiadas simultaneamente com radiação gama, nêutrons rápidos e têrmicos.

Para estas experiências foram usadas novas amostras e a sequência a que elas foram submetidas é aquela descrita no capítulo anterior.

Os cristais foram irradiados simultaneamente com  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8 R$  de radiação gama, com uma fluência de nêutrons rápidos de  $(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  e com uma fluência de nêutrons têrmicos de  $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ . Isto significa que às condições de irradiação das experiências descritas no capítulo anterior foi acrescentado um feixe de nêutrons têrmicos.

Utilizaram-se 2 cristais nos quais foram feitas 40 medidas de CTI.

### VI.1 . RESULTADOS APRESENTADOS PELAS CURVAS DE CTI

Na tabela VI-1 são dados os valores da concentração de dipolos determinados com as medidas de CTI.

TABELA VI-1 CONCENTRAÇÃO DE DIPOLOS

Antes da irradiação . $10^{-17} \text{ cm}^{-3}$	Após a irradiação . $10^{-17} \text{ cm}^{-3}$	Após tratamento térmico final . $10^{-17} \text{ cm}^{-3}$
15,1 ± 0,5	4,3 ± 0,2	14,0 ± 0,4

Aqui novamente podem ser feitas as observações já apresentadas no capítulo anterior, ou seja, que o erro indicado na tabela é o desvio médio quadrático e que o tratamento térmico final restabelece a concentração inicial de dipolos.

A tabela VI-2 indica que a mudança na concentração de dipolos V.I. causada pela irradiação é maior para nêutrons rápidos mais raios gama do que para nêutrons térmicos mais nêutrons rápidos e raios gama. Esta variação parece sem significa-

do porque é menor do que o erro cometido mas voltaremos a este ponto mais adiante.

TABELA VI-2 CONCENTRAÇÃO DE DIPOLOS DESAPARECIDOS<sup>e</sup> (cm<sup>-3</sup>)

Desaparecimento causado pela irradiação com nêutrons térmicos.10 <sup>-17</sup>	Desaparecimento causado pela irradiação com nêutrons rápidos.10 <sup>-17</sup>
10,8 ± 0,5	11,7 ± 0,4

As medidas de CTI foram iniciadas somente 48 horas após a irradiação pois a atividade das amostras era muito alta, cerca de 20 vezes maior do que aquela obtida com os nêutrons rápidos. Logo após a irradiação, a exposição encostado à amostra era de cerca 20 R/hora.

Na primeira medida a corrente elétrica era muito alta e o pico de CTI não podia ser visualizado (curva A na figura VI-1).

Uma medida de CTI sem o campo elétrico aplicado (CTI simulada) também mostrou uma corrente alta (curva B na figura VI-1). Somente 94 horas após a irradiação foi possível detectar o pico de reorientação dos dipolos nas curvas de CTI quando então a CTI simulada voltou a apresentar a sua corrente elétrica

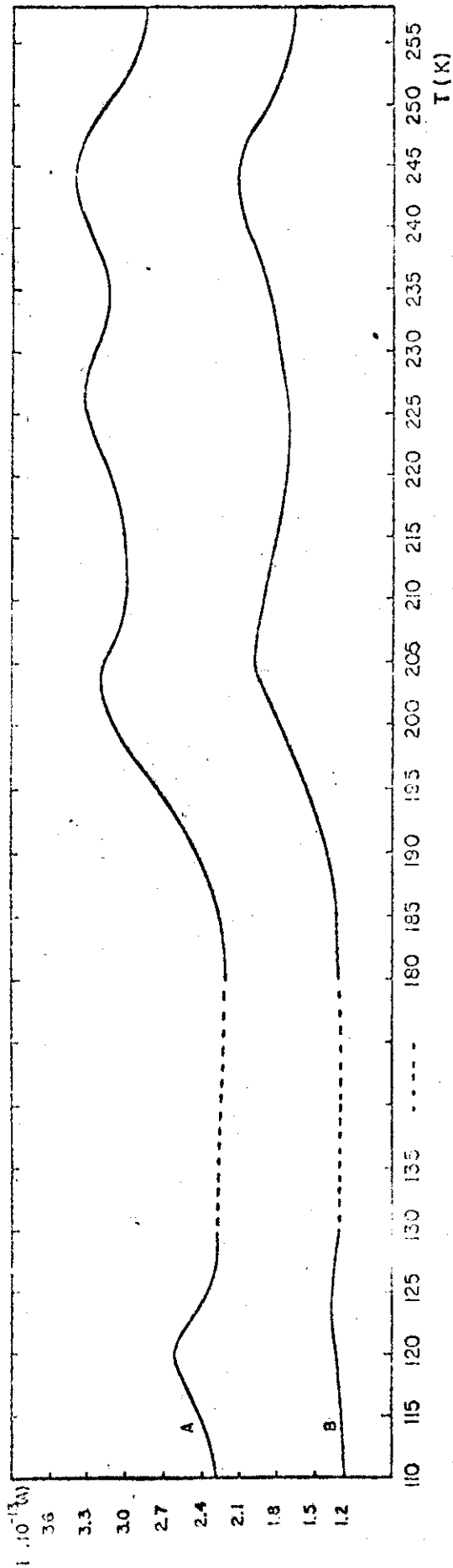


Fig. VI-1 - Curvas de CTI obtidas após irradiação com nêutrons térmicos.

curva A : 94 horas após a irradiação

curva B : CTI simulado posterior à curva A.



normal de  $10^{-14}$ A (respectivamente curvas A e B da figura VI-2).

Vamos dar uma descrição resumida do comportamento das medidas de CTI e de CTI simulada entre as 48 horas e as 94 horas após a irradiação (fig.VI-1 e VI-2).

Sem entrar em demasiados detalhes podemos dizer que tanto para a medida de CTI como a sua simulada a corrente de fundo, isto é, a corrente fora da região dos picos, decresce com o transcorrer do tempo deixando os picos mais pronunciados apesar de decrescerem em altura. Por outro lado na curva de CTI o pico em  $244^{\circ}\text{K}$  já desapareceu 70 horas após a irradiação assim como os picos em  $123^{\circ}\text{K}$  e  $203^{\circ}\text{K}$ , 94 horas após a irradiação. A configuração do pico em  $203^{\circ}\text{K}$  uma hora antes do seu total desaparecimento é a mesma que aquela apresentada na fig. V-1A para a irradiação com nêutrons rápidos. Isto explica porque naquele capítulo atribuímos esse pico aos nêutrons térmicos.

O pico em  $123^{\circ}\text{K}$  sobressai cada vez mais nas primeiras 80 horas após a irradiação e decresce desaparecendo nas 14 horas seguintes. Por causa da alta corrente de fundo não foi possível comparar a altura deste pico com a daquele encontrado na mesma temperatura com os nêutrons rápidos.

A possibilidade que esta alta corrente de fundo, tanto na medida de CTI como na sua simulada, seja causada pela carga espacial na vizinhança da superfície (ou dos eletrodos) pôde ser eliminada com a seguinte experiência:

após o tratamento térmico e antes da irradiação o cristal amostra foi colocado entre os eletrodos do circuito

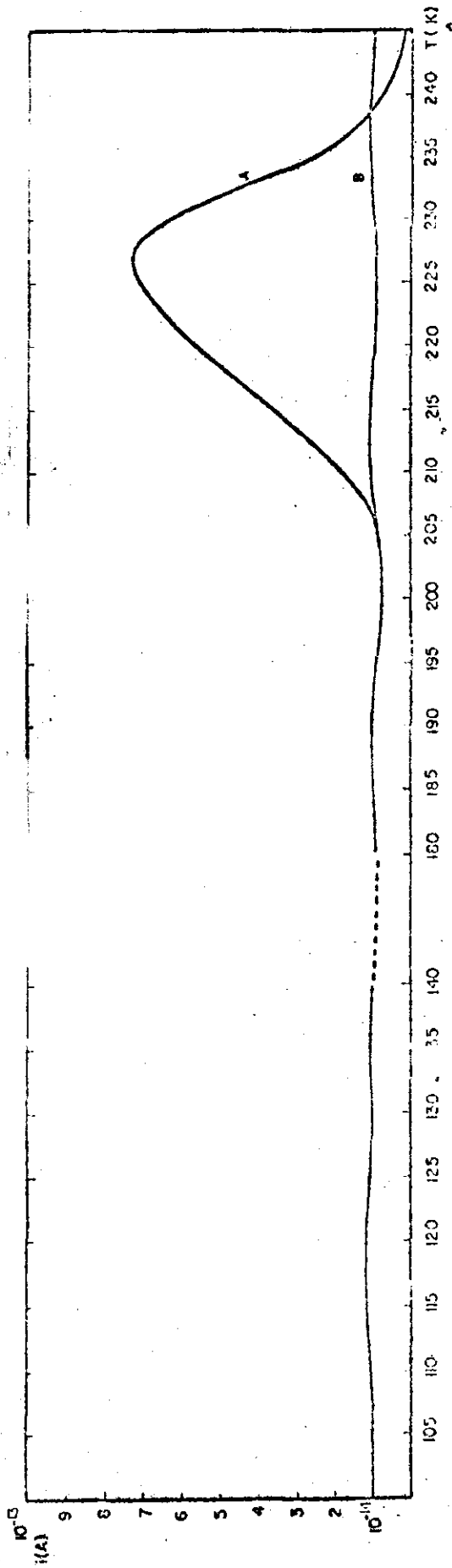


Fig. VI-2 Curvas de CTI após a corrente de fundo voltar ao seu valor normal.

Curva A : 94 horas depois da irradiação.

Curva B : CTI simulado posterior à curva A.

elétrico indicado na figura IV-3. O reostato R foi fixado numa posição tal de modo a lermos no voltímetro V uma tensão igual à aquela que foi aplicada com a fonte de tensão S.

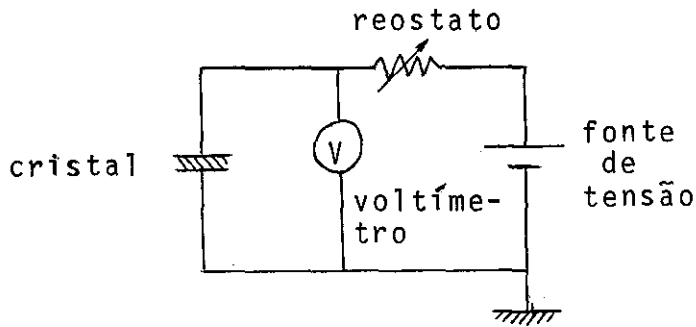


Fig. VI-3 - Esquema do circuito elétrico usado para a verificação de presença de cargas espaciais.

Em seguida irradiamos a amostra simultaneamente com nêutrons térmicos, rápidos e radiação gama, e repetimos a experiência. O valor do reostato R e da tensão fornecida pela fonte S não foram alterados e no voltímetro continuamos a ler a tensão aplicada o que prova que não havia no cristal cargas espaciais próximo à superfície. Se houvesse cargas espaciais próximo à superfície estas teriam feito aparecer uma corrente oposta àquela originada pela fonte de tensão S, pelo cristal e pelo reostato R causando desta maneira uma alteração de leitura no voltímetro V.

Então a alta corrente achada nas medidas de CTI durante os primeiros quatro dias após a irradiação deve ser causada, em parte, por íons intersticiais movendo-se de vários parâmetros da rede, como já mencionado no capítulo anterior e, em parte, por elétrons originados na emissão beta e orientados em direção ao eletrodo coletor pelo campo aplicado. A grande corren

te achada na CTI simulada é provavelmente causada pela ionização produzida pela emissão beta do material ativo. Os elétrons coletados são aqueles que estavam se movendo na direção do eletrodo e eram originados no processo de ionização. Esta hipótese é confirmada pelo fato da atividade ser desprezível 94 horas após a irradiação uma vez que a meia-vida radioativa dos materiais que poderiam estar na amostra era curta.

Vamos então agora provar que esta contribuição eletrônica na corrente medida pela CTI realmente existe.

Lembramos que quando as amostras foram retiradas do reator apresentavam uma exposição aproximada de 20 R/h. Como a 1 R correspondem  $2,08 \cdot 10^9$  ionizações, ou seja,  $2,08 \cdot 10^9$  elétrons liberados temos que o número de elétrons liberados por segundo é:

$$n = \frac{20 \cdot 2,08 \cdot 10^9}{3,600} = 10^7 \text{ elétrons/s}$$

Como:

$$\bar{V} = \mu E_c$$

onde:

$\bar{V}$  é a velocidade média dos elétrons

$E_c$  é a variação do campo elétrico dentro do cristal, aproximadamente igual a  $10^{-3}$  V/mm para os halogenetos alcalinos

$\mu$  é a mobilidade dos elétrons. O seu valor para o cristal de KCl, à temperatura ambiente, se situa entre 5 e  $10^6$

$10 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{(91)}$  e diminui com a presença de impurezas divalentes<sup>(92)</sup>. Como a medida de CTI é realizada entre a temperatura do nitrogênio líquido e  $240^\circ\text{K}$  a mobilidade será ainda menor. De qualquer maneira consideremos o caso mais desfavorável, isto é,  $\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Então  $\bar{V} = 0,1 \text{ cm/s}$ .

Supondo que todos os elétrons contribuam para a mobilidade teremos:

$$R_d = \frac{d}{A n e}$$

em que :

$A$  é a área da amostra, da ordem de  $1 \text{ cm}^2$   
 $d$ , sua espessura, aproximadamente igual a  $1 \text{ mm}$  e  
 $e$  a carga do elétron

$$R_d \cong 10^{10} \Omega$$

Portanto o termo  $R/R_d$  que era desprezível antes da irradiação (ver seção II.2.1) não o é mais e existe então uma contribuição eletrônica de no máximo 10 vezes o valor da corrente de antes da irradiação, que era de  $10^{-14} \text{ A}$ . Somente 94 horas após a irradiação quando esta contribuição eletrônica tornou-se desprezível é que os dipolos V.I. puderam ser medidos.

Fizemos uma análise, por ativação, das amostras ir-

radiadas e os espectros de energia fornecidos pelo analisador multicanal apresentou muitos picos, pois, ainda que não existissem outras impurezas além do Sr, haveria sempre as atividades e energias gama resultantes da ativação do KCl e do estrôncio. No apêndice D encontram-se as atividades calculadas para uma amostra típica de  $1 \text{ cm}^2$  de área e de 1 mm de espessura. Pelo espectro de energia gama, identificou-se a presença do sódio em nossas amostras, porém em concentrações desprezíveis ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) para o tipo de experiências que estávamos realizando.

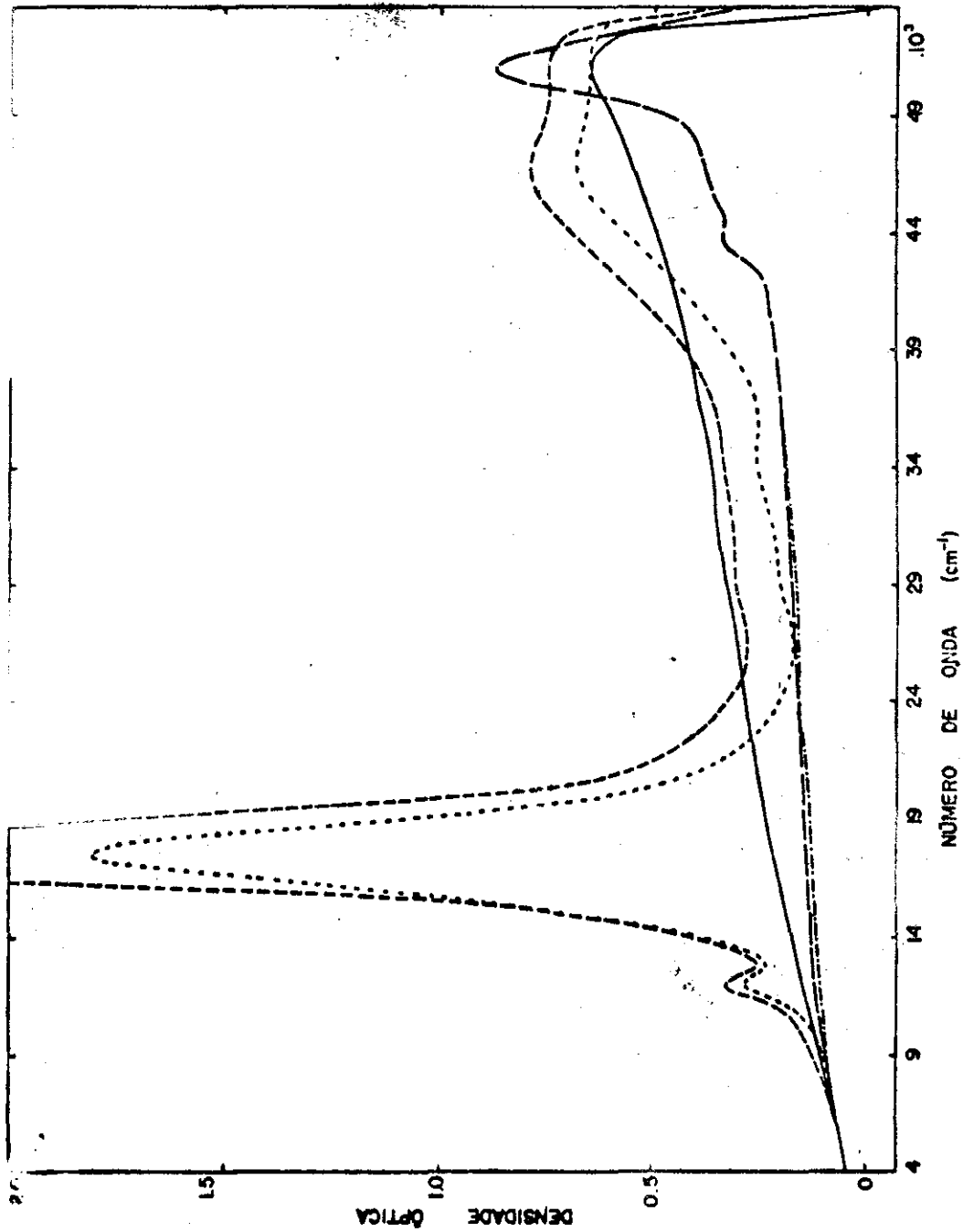
## VI.2 RESULTADOS APRESENTADOS PELA ESPECTROFOTOMETRIA

Antes da irradiação, os cristais apresentavam-se sem bandas de absorção no intervalo de número de onda que vai de  $4 \cdot 10^3$  a  $54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Novamente após a irradiação as amostras eram mantidas no escuro e só recebiam luz no momento de sua colocação no porta amostras para a medida de espectrofotometria ou na câmara para medida de CTI.

As figuras VI-4 e VI-5 mostram curvas típicas de absorção óptica.

A tabela VI-3 fornece a concentração de centros F e M criados pela irradiação com nêutrons térmicos. Os dados dessa tabela mostram que, novamente, a determinação de  $N_F$  e de  $N_M$



após tratamento térmico inicial —  
 imediatamente após irradiação com n térmicos - - -  
 16 dias após irradiação n térm. - · - · -  
 imediatamente após tratamento térmico final - - - -  
 1 dia após tratamento térmico final · · · ·

Fig. VI-4 Espectro de absorção óptica do  $KCl:Sr^{++}$ , irradiado com nêutrons térmicos, obtido utilizando o esquema E-C.

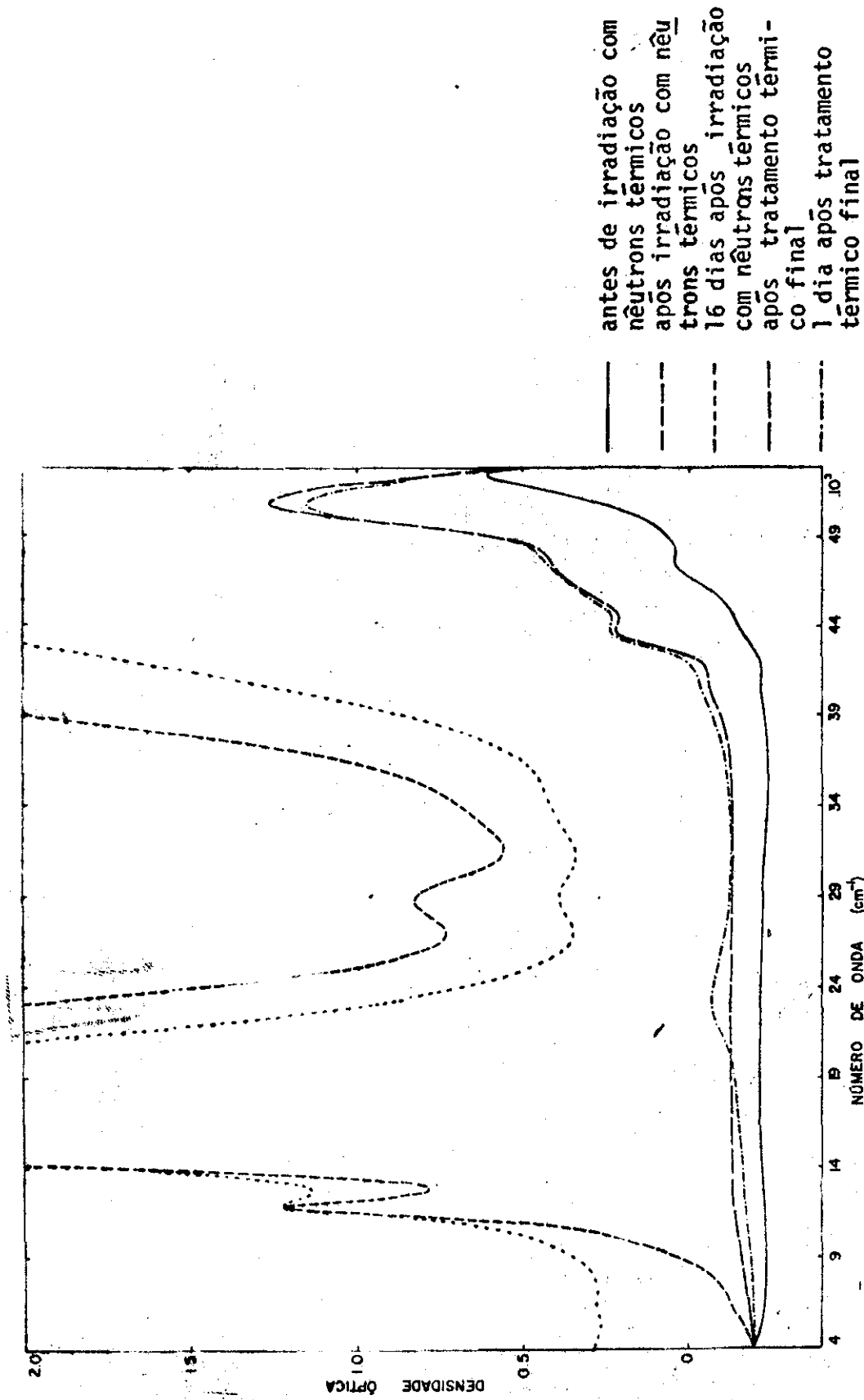


Fig. VI-5 Espectro de absorção óptica do KCl:Sr<sup>++</sup>, irradiado com nêutrons térmicos, obtido utilizando o esquema C.T.I.-L.



TABELA VI-3  
 CONCENTRAÇÃO DE CENTROS F E M CRIADOS POR IRRADIAÇÃO COM NEUTRONS TÉRMICOS

Tempo após irradiação	$N_F (cm^{-3}) \cdot 10^{-17}$	$N_M (cm^{-3}) \cdot 10^{-17}$	Esquema Utilizado
1 dia	2,5	0,27	E-C
4 dias	3,5	0,27	E-C
16 dias	1,6	0,25	E-C
1 dia	(8,7)	(0,18)	E-L
4 dias	(6,1)	(0,17)	E-L
16 dias		(0,16)	E-L
1 dia	(19,6)	(0,25)	CTI-L
4 dias	(15,6)	(0,24)	CTI-L
16 dias	(6,1)	(0,13)	CTI-L

utilizando-se diferentes esquemas de medida conduziu a resultados diferentes. Isto se deu pelos motivos já expostos na seção II do capítulo IV.

A partir dos dados do esquema E-C verifica-se imediatamente que a concentração de centros F é maior no quarto do que no primeiro dia após a irradiação. Isto é facilmente explicado pela coloração espontânea<sup>(93)</sup>, ou seja, pelo aumento da concentração de centros F provocado pela radiação gama e beta gerada na própria amostra que se apresentava radioativa.

Ve-se ainda que o centro M permaneceu estável por um longo período de tempo antes de começar a decair. Cremos que isto seja causado pela contínua formação de centros F e pela consequente geração de seus aglomerados, estabelecendo-se durante um certo intervalo de tempo um equilíbrio entre a concentração de centros M criados e destruídos pela luz solar.

Como a meia vida radioativa dos constituintes do cristal é curta a atividade decresce rapidamente em poucos dias, não havendo mais coloração espontânea, prevalecendo, assim daí por diante, o fenômeno de decaimento de número de centros já observado como efeito dos outros tipos de radiação.

Comparando os resultados da tabela VI-3 com os da V-3, verifica-se que os nêutrons térmicos inibiram a formação de  $1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  centros F e de  $0,28 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  centros M, isto é, foram criados respectivamente 40% e 50% menos centros F e M do que na irradiação com nêutrons rápidos. Baseados neste

resultado pode-se considerar que a pequena variação achada na concentração de dipolos V.I. causada pela presença de nêutrons t̄ermicos ẽ um efeito real ainda que seu valor seja menor que o erro envolvido na medida.

Como no caso da irradiação com nêutrons r̄apidos, s̄o foi possıvel distinguir a banda de pico em  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , pois aquela de pico em  $34,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  parece estar encoberta pelas amplas bandas dos centros  $V_2$  e  $V_3$  e aquela de pico em  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , pela banda F.

A densidade ̄optica no pico dessa banda, isto ẽ em  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  ẽ superior ̄aquela encontrada com nêutrons r̄apidos. Vale 1,58 e com o decorrer do tempo diminui.

As medidas de espectrofotometria ap̄os o tratamento t̄ermico final mostram uma banda de absorção na posiç̄o do centro  $V_2$  como no caso dos nêutrons r̄apidos, e tambẽm parece haver outra banda na posiç̄o do  $V_3$ . Este fato ẽ bastante estranho, pois sabemos que  $V_2$  ẽ inst̄avel em temperaturas ligeiramente superiores ̄a ambiente e  $V_3$  em temperaturas mais elevadas. Lembramos que o tratamento t̄ermico foi realizado a  $600^\circ\text{C}$ .

Um dia ap̄os o tratamento t̄ermico aparece nitidamente, como pode ser visto na figura VI-5, uma banda de absorção em  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , n̄mero de onda este, que coincide com o da banda K. Lembramos, qporẽm, que a banda K geralmente ẽ observada em  $93^\circ\text{K}$ . As bandas em  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e em  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  correspondem, em n̄mero de onda, ̄as bandas  $L_1$  e  $L_2$ , tambẽm geralmente observadas em  $93^\circ\text{K}$ .

### VI.3 DISCUSSÃO

Resumindo os resultados podemos dizer:

a) o pico causado pelos dipolos V.I. na curva de CTI sã pãde ser detetado 4 dias apãs a irradiação por estar mascarado pela alta corrente de fundo provocada pela relaxação dos portadores de carga,

b) alguns aspectos desfavorãveis das reais condições experimãntais, tais como uma pequena diferença na concentração de dipolos V.I. em diferentes amostras ou problemas de contato elãtrico entre os eletrodos e a amostra, eliminaram a possibilidade de se detetar o efeito causado pãlos nãutrons tãrmicos sobre a concentração de dipolos, ainda que esse efeito possa realmente existir. O que se constatou foi que a variaçãõ do valor da concentraçãõ ã igual ã soma dos erros experimentais, o que nãõ permite uma afirmaçãõ categãrica a respeito do efeito dos nãutrons tãrmicos,

c) os nãutrons tãrmicos, quando adicionados aos nãutrons rãpidos e aos raios gama criam respectivamente 40% e 50% menos centros F e M do que sãõ os nãutrons rãpidos e os raios gama, isto ã, hã inibiçãõ na criaçãõ de centros de cor quando se adicionam os nãutrons tãrmicos.

Esses resultados podem ser facilmente explicados pela sugestãõ de Petiau<sup>(94)</sup> que admite que os nãutrons criam pares de vacãncias. Lima et al<sup>(95)</sup> mostraram por medidas de atri

to interno, que o pico encontrado por Petiau s̄o pode ser criado com irradiaç̄ao de n̄eutrons t̄ermicos e n̄ao com n̄eutrons r̄apidos. E mais f̄acil criar um par de vac̄ancias onde h̄a um centro de cor F que onde n̄ao h̄a, porque no primeiro caso ē preciso deslocar para uma posiç̄ao intersticial um el̄etron (do centro F) e um c̄ation, isto ē, praticamente a massa de um at̄omo K, enquanto que no segundo caso ē preciso deslocar a massa de dois ions, um de Cl e um de K. Ent̄ao, numa amostra irradiada com n̄eutrons r̄apidos e t̄ermicos a criaç̄ao de um par de vac̄ancias seria respons̄avel pela destruiç̄ao dos centros de cor e tamb̄em por um pequeno aumento na concentraç̄ao de dipolos V.I. Algumas impurezas divalentes que formavam os dipolos destruidos podem ent̄ao capturar as novas vac̄ancias cationicas dos pares regenerando os dipolos.

#### VI.4 CONCLUSÕES

1. O pico de CTI causado pelos dipolos V.I. ē visualizado 94 horas ap̄os a irradiaç̄ao. Nesse entretempo a corrente el̄etrica medida no eletr̄ometro ē muito alta, o que pode ter mascarado o pico.

2. A alta corrente lida no eletr̄ometro nas primeiras 94 horas ap̄os a irradiaç̄ao do cristal ē, em parte, causada por uma corrente eletr̄onica criada pela alta atividade beta e ga-

ma das amostras.

3. Os resultados encontrados com a técnica de CTI fazem supor que o bombardeamento com nêutrons térmicos inibe, ou pelo menos deixa inalterada, a destruição dos dipolos causada pela radiação gama mais nêutrons rápidos.

4. O efeito da irradiação com nêutrons térmicos sobre a concentração de dipolos pode ser explicada pela hipótese da formação de pares de vacâncias de Petiau.

5. Os nêutrons térmicos causam um segundo pico de CTI com máximo em  $203^{\circ}\text{K}$  que desaparece 94 horas após a irradiação.

6. A banda com pico em  $123^{\circ}\text{K}$  tem um crescimento mais lento do que no caso da irradiação com nêutrons rápidos.

7. Um terceiro pico de CTI em  $244^{\circ}\text{K}$  também criado pelos nêutrons térmicos desaparece nas primeiras 70 horas após a irradiação.

8. Uma têmpera feita após a irradiação com nêutrons térmicos regenera a concentração de dipolos que havia após o tratamento térmico inicial.

9. As bandas de absorção óptica encontradas após a irradiação com nêutrons térmicos são as mesmas que aquelas achadas com irradiação com nêutrons rápidos e com irradiação com gama havendo porém uma inibição na criação de centros F e M em comparação com aquela causada pela irradiação com nêutrons rápidos.

10. Durante os primeiros quatro dias verificamos um aumento na concentração dos centros F e uma invariança na concentração dos centros M. Decorrido esse tempo o fenômeno de desaparecimento dos centros, já verificado com a irradiação gama e com irradiação com nêutrons térmicos, torna-se predominante.

11. A causa do aumento de centros F e da invariança dos centros M nos primeiros quatro dias repousa na coloração espontânea criada pela atividade induzida nas amostras irradiadas.

12. Após o tratamento térmico final, persiste uma banda de absorção na posição de  $V_2$  e parece que há outra na posição de  $V_3$ .

13. Um dia após o tratamento térmico final, aparece nitidamente a banda de absorção na posição  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , posição esta que coincide com a da banda K.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Até o presente momento, a técnica de CTI ainda não ti nha sido utilizada para estudar efeitos produzidos em halogenetos alcalinos pelo bombardeamento com nêutrons. Assim, com este trabalho, iniciou-se um campo bastante novo onde há ainda muitíssimo para pesquisar. Limitar-nos-emos a citar unicamente alguns dos possíveis trabalhos estreitamente relacionados com aquele que fizemos. De início, citaremos os trabalhos teóricos, e depois, os de caráter mais experimental.

### TEÓRICOS

1. Cálculo da energia de formação de um centro de cor pelo mecanismo de Crawford, isto é, pelo mecanismo em que um íon de Cl captura um buraco e se transfere para a vacância catiônica, deixando a vacância aniônica livre para formar o dentro F.



2. Aprofundar o estudo das teorias de formação dos centros de cor, partindo dos resultados experimentais existentes, com o intuito de propor um modelo que explique esses resultados, tanto a baixas temperaturas como a temperatura ambiente.

3. De posse das frequências de vibração, determinadas pela equação II-1 e pela técnica experimental que determina a variação de entropia na reorientação dos dipolos, e da frequência de vibração  $\nu_0$  dada pela técnica de CTI tentar caracterizar melhor a natureza desta última frequência e verificar se é possível determinar o parâmetro da rede localmente.

4. Estudar os possíveis modelos das armadilhas de elétrons existentes no cristal que dariam origem ao pico em  $123^{\circ}\text{K}$  e que explicariam a sua instabilidade.

5. Estudar as causas que determinaram o aparecimento dos picos situados em  $244$  e  $203^{\circ}\text{K}$  quando os cristais foram irradiados com nêutrons térmicos.

## EXPERIMENTAIS

1. Estudar a variação da frequência real de vibração local da rede com relação a frequência de Debye para várias matrizes e diferentes impurezas, para avaliar a validade do uso da equação de Arrhenius.

2. Verificar se a diminuição na concentração de dipolos é realmente causada por um processo análogo ao do envelhecimento térmico.

3. Estudar as propriedades do pico de CTI encontrado na temperatura de  $123^{\circ}\text{K}$  após irradiação com nêutrons, a fim de verificar quais os fenômenos que determinam a sua formação.

4. Estudar as propriedades dos picos de CTI encontrados em  $244$  e  $203^{\circ}\text{K}$  após a irradiação com nêutrons térmicos, a fim de verificar quais os fenômenos que determinam a sua formação.

5. Estudar as propriedades e origem das bandas de número de onda igual a  $23,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $28,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $34,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando outras técnicas.

6. Estudar as propriedades da nova banda observada após o tratamento térmico final, na posição da banda  $V_2$ .

7. Complementar o presente estudo, dos efeitos causados por nêutrons rápidos e térmicos, utilizando fluências inferiores, para não ter saturação do número de centros de cor, e fluências superiores, a fim de observar se é possível alcançar o valor limite de solubilidade de dipolos na rede.

8. Ainda podemos sugerir a repetição do presente trabalho em cristais com diferentes concentrações de impurezas. Através desse estudo pode-se examinar a dependência entre a taxa de destruição de dipolos e a concentração de impurezas e, assim, ter mais dados para criar um modelo conveniente.

APÊNDICE A

Suponhamos um campo elétrico aplicado à amostra numa direção qualquer, a expressão (II-17) torna-se:

$$P_o = N_{dip} \overline{\cos \theta} \quad (A-1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o dipolo elétrico e o campo elétrico e  $\overline{\cos \theta}$  é o valor médio de  $\cos \theta$ , sendo dado por<sup>(26,27)</sup>:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi 2\pi \cos \theta \sin \theta \exp \left[ \frac{(-\mu E_{10c} \cos \theta)}{kT} \right] d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \exp \left[ \frac{(-\mu E_{10c} \cos \theta)}{kT} \right] d\theta} \quad (A-2)$$

Fazendo:

$$\frac{E_{10c} \mu}{k T} = a \quad (A-3)$$

vem:

$$\overline{\cos \theta} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (A-4)$$

em que  $L(a)$  é a função de Langevin, que pode ser escrita como:

$$L(a) = \frac{a}{3} = \frac{a}{45} + \dots$$

se  $a \ll 1$  vem  $L(a) = a/3$  e a equação (A-4) torna-se :

$$\overline{\cos \theta} = \frac{a}{3} = \frac{E_{loc} \mu}{3 k T}$$

que substituída na equação (A-1) dá:

$$P_0 = N_{dip} \frac{\mu^2 E_{loc}}{3 k T} \quad (A-5a)$$

ou:

$$N_{dip} = \frac{3 k T P_0}{\mu^2 E_{loc}} \quad (A-5b)$$

## APÊNDICE B

### PROGRAMAS E SUBROTINAS USADOS NO COMPUTADOR IBM-1620

O cálculo dos parâmetros característicos das curvas de CTI foi feito usando alguns programas e subrotinas que serão descritos em seguida. Estes programas estão a disposição na programoteca do Centro de Processamento de Dados do IEA.

LOGCOR - constroi o gráfico do logaritmo da corrente termo-iônica em função de  $10^3/T$  onde T é a temperatura absoluta. Os valores em cada ponto desse gráfico são obtidos da própria curva de CTI tomando as correntes e as temperaturas correspondentes, em intervalos iguais de tempo.

CALCOR - este programa serve para completar os dados iniciais e finais da curva de CTI porque tanto no início como no fim dessa curva a corrente tem um valor muito próximo do valor da corrente de fundo, não sendo possível a sua leitura exata. Ajusta

duas retas nas regiões lineares do gráfico do programa LOGCOR pelo método dos mínimos quadrados e as extrapola até o valor da corrente de fundo.

DIPTAU - calcula a concentração de dipolos e os tempos de relaxação em cada ponto da curva de CTI. Fornece também o gráfico do logaritmo do tempo de relaxação em função de  $10^3/T$ .

TRELAX - ajusta, pelo método dos mínimos quadrados, uma reta ao trecho linear da curva fornecida pelo programa de DIPTAU. O coeficiente angular dessa reta dá a entalpia de salto e a sua extrapolação para  $10^3/T=0$  dá a tempo de relaxação inicial,  $\tau_0$ . Além desses valores, o programa calcula o coeficiente de correlação linear e os desvios percentuais entre os tempos de relaxação calculados pela equação teórica e aqueles calculados pelo programa anterior.

CATEMP- subrotina que calcula, por interpolação, as milivoltagens fornecidas pelo termo-par, tendo como entrada o valor dessas milivoltagens em dois pontos quaisquer da curva de CTI. Em seguida, chama a subrotina TMIL.

TMIL - calcula a temperatura T e  $10^3/T$  por interpolação linear dos valores da tabela de milivoltagem contra a temperatura.

RETA - subrotina que efetua a regressão linear de uma série de pontos.

PLOT - subrotina fornecida pela IBM, para construir gráficos.

Número de posições de memória gastas para cada programa e subrotina:

LOGCOR	10.402
CALCOR	11.730
DIPTAU	18.130
TRELAX	14.110
CATEMP	2.794
TMIL	1.708
RETA	1.752

APÊNDICE C

IMPUREZAS PRESENTES NOS CRISTAIS DE KCl (52)

Bário (Ba)	aproximadamente	0,001 %
Bromo (Br)	"	0,001 %
Cálcio, Magnésio e $R_2O_3$		0,005 %
Cloratos e nitratos (como $NO_3$ )		0,003 %
Metais pesados (como Pb)		0,0005%
Iodetos		0,002 %
Matéria insolúvel		0,005 %
Ferro (Fe)		0,0003%
Compostos de nitrogênio (como N)		0,001 %
Fosfatos ( $PO_4$ )		0,0005%
Sódio (Na)		0,005 %
Sulfatos ( $SO_4$ )		0,001 %
$OH^-$	aproximadamente	5 p.p.m.



APENDICE D

TABELA KCL : Sr \*

(densidade: 1,984)

Massa Atômica 12C 6	Isótopo natural	Abund. isotop.	$\sigma_c$ barns	Radioisot. form.	$T_{1/2}$	$A_{\infty}$ Ci	$\gamma$ MeV	$\beta$ MeV	%	Intens. de ioniz. $Rm^2/Cih$	$\bar{\beta}$ MeV	A(mCi) típica
39,102	$^{40}_{19}K$	0,118	-	-	$1,26 \cdot 10^9 a$	-	1,460	1,314	11	-	0,542	-
35,453	$^{41}_{19}K$	6,77	1,2	$^{42}_{19}K$	12,36 h	0,77	0,31 1,524	3,52	0,2 18	0,14	1,446	12,4
	$^{35}_{17}Cl$	75,53	44	$^{36}_{17}Cl$	$3,08 \cdot 10^5 a$	$1,55 \cdot 10^2$	0,511	0,714	0,003	-	0,252	$0,50 \cdot 10^{-2}$
	$^{37}_{17}Cl$	24,47	0,4	$^{38}_{17}Cl$	37,29 min	1,03	1,60 2,170	4,31	38 47	0,88	1,515	96,82
87,62	$^{84}_{38}Sr$	0,56	0,8	$^{38m}_{17}Cl$	10,74 seg	$1,29 \cdot 10^2$	0,66	0,66e <sup>-</sup>	100	-	-	-
				$^{85}_{38}Sr$	64,0 d	$2,15 \cdot 10^{-2}$	0,514	0,499e <sup>-</sup>	-	0,3	-	$0,34 \cdot 10^{-2}$
				$^{85m}_{38}Sr$	70 mim.	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,150 0,231	0,005e <sup>-</sup> 0,134e <sup>-</sup> 0,215e <sup>-</sup>	14 85	-	-	0,07
86	$^{86}_{38}Sr$	3,86	1,3	$^{87m}_{38}Sr$	2,83 h	$5,83 \cdot 10^{-1}$	0,388	0,386e <sup>-</sup> 0,372e <sup>-</sup>	80	-	-	-
				$^{88}_{38}Sr$	52,7 d	$2,20 \cdot 10^{-2}$	0,31	1,463	0,009	100	-	0,583

\* dados do Radiological Health Physics Handbook 1970

R E F E R E N C I A S

- 1- A. B. Lidiard - Bristol Conference Report on Defects in Cristalline Solids (1954)
- 2- R. W. Dreyfus - Phys. Rev. 121, 1675 (1961)
- 3- R. G. Brekenvidge - J. Chem. Phys. 18, 913 (1950)
- 4- J.S. Dryden & R.J. Meakins - Discussions Faraday Soc. 23, 39 (1957)
- 5- G. D. Watkins - Phys. Rev. 113, 91 (1959)
- 7- R. W. Dreyfus & A. S. Nowick - Phys. Rev. 126, 1367 (1962)
- 6- R. W. Dreyfus & R. B. Laibowitz - Phys. Rev. 135, A1413 (1964)
- 8- C. Bucci & R. Fieschi - Phys. Rev. Letters 12, 16 (1964)
- 9- L. W. Barr & A. B. Lidiard - Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Academic Press, N.Y. p. 152 (1970)
- 10- C. Bucci, R. Cappelletti, R. Fieschi, G. Guidi & L. Pirola - Suppl. Nuovo Cimento 4, n° 3 607 (1966)
- 11- C. Bucci - Phys. Rev. 152, 833 (1966)

- 12- R. Capelletti & R. Fieschi - Electrets, p.1 ed. M. Perlman  
The Electrochemical Society, Princeton, 1973
- 13- N. Jannuzzi - Tese - Escola de Engenharia de São Carlos  
USP (1968)
- 14- D. S. Billington & J. H. Crawford - Radiation Damage in So  
lids, Princeton, (1961)
- 15- M. Beltrami, R. Capelletti & R. Fieschi - Phys. Letters 10,  
3, 279 (1964)
- 16- C. Laj, P. Berge - J. Phys. Chem. Solids 30, 845 (1969)
- 17- J. P. Stott & J. H. Crawford Jr. - Phys. Rev. 6, 4660 (1972)
- 18- C. M. Nelson & W. J. Pegram - ONRL 2829 (1959)
- 19- V. A. Krasnopevtsev - Soviet Phys., Solid State (USA)3,  
156 (1961)
- 20- M. Nishi, M. Ikeda, A. Fujii & S. Kato - Memoirs of the Fa  
culty of Engineering Hiroshima Unersity - vol 4, nº 1 se -  
rial nº 12 (1970)
- 21- C. Bucci, R. Fieschi & G. Guidi - Phys. Rev. 148, 816(1966)
- 22- D. L. Kirk, D. C. Phillips & P.L. Pratt - Proc. Brit. Cera  
mic Soc. 19, 105 (1971)
- 23- A. B. Lidiard - Handbook der Phyzik, 20 (1957)
- 24- C. Zener - Imperfection in Nearly Perfect Crystals, John  
Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1952 Chap. 11, p. 289
- 25- E. C. Brown - The Physics of Solids, W. A. Benjamin Inc.  
Chap 6
- 26- C. Kittel - Introduction to Solid State Physics, John Wiley  
and Sons, Inc., N. Y. Fourth edition, 1971 Chap. 6

- 27- I. S. Zheludev - Physics of Crystalline Dielectrics vol 2, Electrical Properties, Plenum Press, N.Y. London, 1971p.370
- 28- B. Gross - Congresso de Eletretos, Chicago out. 1967
- 29- W. Kauzman- Rev. Mod. Phys. 14, 12 (1942)
- 30- J. R. McDonald - J. Appl. Phys. 34, 538 (1963)
- 31- B. Gross - J. Electrochemical Soc. 119, 7,855 (1972)
- 32- G. H. Vineyard - J. Phys. Chem. Solids 3, 131 (1957)
- 33- S. C. Jain & K. Cal - Proc. Phys. Soc. 92, 990 (1967)
- 34- J. S. Kook & J. S. Dryden - Proc. Phys. Soc. 80, 479 (1962)
- 35- C Bucci - Phys. Rev. 164, 1200 (1967)
- 36- M. F. Souza - Tese - Escola de Engenharia de São Carlos USP (1969)
- 37- R. Robert - Tese - Escola de Engenharia de São Carlos USP (1969)
- 38- A. Brun, P. Dansas & P. Sioux - Solid State Comm. vol 8 , 613 (1970)
- 39- E. Burstein, J. Davisson & N. Sclar - Phys. Rev. 96,819(1964)
- 40- C. Laj - Rapport CEA-R-3869 (1969)
- 41- B. G. Mulimani - Phys. Status Solidi 50,1, K 67 (1972)
- 42- K. V. Namjoski, S. S. Mitra & J. F. Vetelino - Phys. Rev.B3 4398 (1971)
- 43- J. Launau - Solid State Physics, ed. F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press, N.Y. (1956), vol 2, p. 246
- 44- J. N. Plendl - Phys. Rev. 119, 1598 (1960)
- 45- Y. Haven & J. H. Santen - Philips Research Repts 7, 474(1952)

- 46- C. Kittel - Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. Fourth edition, 1971 chap. 13
- 47- M. T. Cruz - Tese - Instituto de Física da USP (1972)
- 48- Publicação IEA nº 1 - Reator de Pesquisas IEAR-1
- 49- R. Pannetier - Controle de Rayonnements Ionisants et Mise en Ouvre Techniques de Protection - Vade-Mecum du technicien - Imprimerie Maisouneuve (1966)
- 50- I.C.R.U. - International Commision on Radiological Units and Measurements - Report nº 11 (september 1968)
- 51- J. R. Gonçalves da Silva - Trabalho de Formatura - Instituto de Física e Química de São Carlos USP (1971)
- 52- F. Rosenberger - Department of Physics, University of Utah  
Comunicação particular
- 53- L. N. Oliveira & G. F. L. Ferreira - Instituto de Física e Química de São Carlos da USP - DFCM/001/73 (1973)
- 54- K. L. Kliewer & J.S. Kochler - Phys. Rev. 140, 1226 (1965)
- 55- J. M. Wimmer & N. M. Tallan - J. Appl. Phys. 37, 3728(1966)
- 56- K. L. Kliewer - Phys. Rev. 140, A 1247 (1965)
- 57- M. A. Benveniste, E. Laredo, P. Berge, L. M. Tournariey - J. Phys. 26, 189 (1965)
- 58- W. B. Fowler - Phys. of Color Centers, Academic Press Chap. 8 (1968)
- 59- P. Camagni & G. Chiarotti - Il Nuovo Cimento 11, 1 (1954)
- 60- H. Pauss & F. Luty - Phys. Rev. Lett. 20, 57 (1968)
- 61- F. Rosenberger & F. Luty - Solid State Com. 7, 249 (1969)

- 62- C. Bucci, R. Capelletti & L. Pirola - Phys. Rev. 143, 619 (1966)
- 63- J. H. Schulman & W. D. Compton - Color Centers in Solids - Pergamon Press (1963)
- 64- B. V. Budylin & A. A. Vorobev - Effect of Radiation on Ionic Structures, Ann Arbor, Humphrey Science Publishers(1964)
- 65- F. Okamoto - Phys. Rev. 124, 1090 (1961)
- 66- W. A. Sibley & E. Sonder - Phys. Rev. 128, 540 (1962)
- 67- P. W. Levy - Phys. Rev. 129, 1076 (1963)
- 68- E. Sonder & W. A. Sibley - Phys. Rev. 129, 1578 (1963)
- 69- Y. Farge - J. Phys. Chem, Solids 30, 1375 (1969)
- 70- R. Herman & M. C. Wallis - Phys. Rev. 103, 87 (1956)
- 71- J. H. Crawford Jr. Adv. Phys. 17, 93 (1968)
- 72- E. M. Winter, D. R. Wolfe & R. W. Christy - Phys. Rev. 186, 949 (1969)
- 73- J. H. O. Varley - J. Nuclear Energy 1, 130 (1954)
- 74- F. Seitz - Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954)
- 75- R. W. Christy & D. H. Phelps - Phys. Rev. 124, 1054 (1961)
- 76- I. Ishii & Y. Rolfe - Phys. Rev. 141, 758 (1966)
- 77- J. H. Crawford Jr. & C. M. Nelson - Phys. Rev. Let. 5,314 (1960)
- 78- R. H. Silsbee - J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957)
- 79- T. Rockwell - Reactor Shielding Design Manual, D. Van Nostrand, Inc. (1955)
- 80- H. W. Etzel & J. G. Allard - Phys. Rev. Let 2, 452 (1959) .

- 81- J. S. Dryden, S. Morimoro & J. S. Cook - Phys. Mag. 12, 379  
(1965)
- 82- R. Capelletti & R. Fieschi - Crystal Lattice Defects, 1,69  
(1969)
- 83- R. Capelletti, R. Fieschi & C. Lamborizio - J. Phys. C-4 ,  
85 (1967)
- 84- V. K. Jain - Phys. Stat Sol. (b) 44, 11 (1971)
- 85- J. H. Crawford Jr.- Phys. Chem Solids 31, 399 (1970)
- 86- J. H. Wintle - Phys. Rev. 179, 769 (1969)
- 87- K. Suzuki - J. Phys. Soc. Japan 16, 67 (1961)
- 88- G. J. Dienes & G. H. Vineyard - Radiation Effects in Solids  
Interscience Publishers, Inc. (1957)
- 89- G. H. Kinchin & R. S. Pease - Rept. Progr. in Phys. 18, 1  
(1955)
- 90- F. Seitz & J. S. Koehler - Solid State Physics, ed F. Seitz  
& D. Turnbull, vol.2 Academic Press, Inc. (1966)
- 91- F. C. Brown & W. Inchauspe - Phys. Rev. 121, 1303 (1961)
- 92- R. K. Alvienskiel & F. C. Brown - Phys. Rev. 136A, 223 (1964)
- 93- A. A. Vorob'ev & B. Budylin - Soviet Phys. Solid State, 2,  
615 (1960)
- 94- J. Petiau - Tese - Faculté de Sciences de l'Université de  
Paris (1966)
- 95- L.F.C.P. Lima, S. Koshimizu & G. Guenin - Ciência e Cultura  
25, nº 6 Sup 12 (1973)