

SISTEMA DE COLORACAO ADITIVA DE CRISTAIS COM PRESSAO CONTROLADA

M.T. D'A zero Orlando
Dr. Laercio Gomes
Dr. Spero Penha Morato
IPEN-CNEN-S. P.

Objetivo Produção Controlada de Centros de Cor em Sólidos através de reação termoquímica.

Introdução

O recente uso de cristais haletos alcalinos coloridos em lasers levou ao aprimoramento das técnicas de coloração aditiva desenvolvidas até a década de 70. Os avanços desenvolvidos no equipamento, ora descrito, fornecem ao usuário enormes vantagens a saber: (1) a produção de cristais coloridos é rápida (aprox. 06 cristais por dia) (2) a qualidade ótica da superfície é conservada (3) a concentração obtida é reproduzível dentro de um erro de 20% (4) o gasto com a carga do metal é minimizado (20 g de potássio para 30 colorações de KCl). Portanto, esses fatores viabilizam a utilização de amostras coloridas em montagens de lasers de centro de cor sem um posterior polimento de superfícies e com um rendimento otimizado, bem como o estudo de possíveis colorações com cristais dopados com impurezas.



Aspectos Teóricos

A coloração aditiva de cristais haletos-alcalinos basea-se no princípio de criação de vacâncias (descrito pelos modelos de *Frenkel* e *Schottky*) *1 em meio a uma atmosfera com pressão de vapor de um metal alcalino ou um halogênio.

O cristal que contém centros F é considerado equivalente ao cristal normal mais um excesso estequiométrico de metal alcalino. Esse excesso, portanto, é função da temperatura e da concentração de átomos alcalinos no vapor. O relacionamento linear entre concentração de excesso de metal no sólido e a concentração dos átomos alcalinos no vapor, demonstra que a reação de equilíbrio é de primeira ordem.

A densidade no equilíbrio do número de centros formados N_f é determinado por :

$$N_f = \alpha \cdot N_v$$

onde, N_v é a densidade do vapor de metal e α é a constante de solubilidade, cuja dependência com a temperatura é pequena. No caso do KCl colorido em meio a um vapor de potássio metálico a 600°C, $\alpha = 2,3$.

É bom ressaltar que o estudo é feito no equilíbrio e para nos aproximarmos deste devemos determinar a difusividade dos centros F no cristal. Para um cristal, analisando-o unidimensionalmente, temos a seguinte expressão:

$$N(x, t) = N_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1) \sin \left[\frac{(2n+1)\pi x}{L} \right]}{\left[\frac{(2n+1)\pi x}{L} \right]} \exp \left[-D \left(\frac{(2n+1)\pi}{L} \right)^2 t \right] \right]$$

onde, L é a distância unidimensional do cristal.

D é a constante de difusão.

t é o tempo.

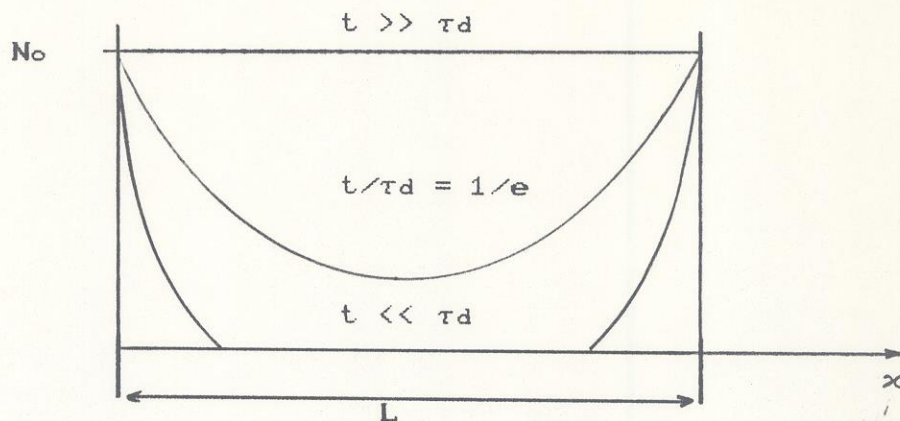
Analisando o termo de primeira ordem da expressão acima temos:

$$N(x, t) = N_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sin \left[\frac{\pi x}{L} \right] \cdot \exp \left[-D \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 t \right] \right]$$

Vemos que o termo de difusão característico é determinado por :

$$\tau_d = L^2 / \pi^2 \cdot D$$

Plotando o grafico do numero de centros versus a posição x num tempo t obtemos a fig. abaixo:



A constante de difusão para centros F cobre uma larga faixa de energia de ativação, sendo que, empiricamente, na nossa região de trabalho, ela pode ser tomada como:

$$D(t) = D_0 \exp(-T_0/T)$$

No KCl, por exemplo, $D_0 = 1,22 \times 10^{22} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $T_0 = 14.430 \text{ K}$.

Portanto num cristal de KCl, cuja espessura média seja de aprox. 2 mm, terá como valor das constantes:

$$D = 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 600^\circ\text{C} \text{ e } \tau_d = 8,4 \text{ min}$$

Uma vez colorido o cristal, podemos determinar sua concentração através da fórmula de Smakula *2, como segue:

$$N_f F_a = \frac{9mc}{2 \cdot e^2} \cdot \left[\frac{n}{(n^2+2)^2} \right] \cdot \alpha_{\text{max}} \cdot W_a$$

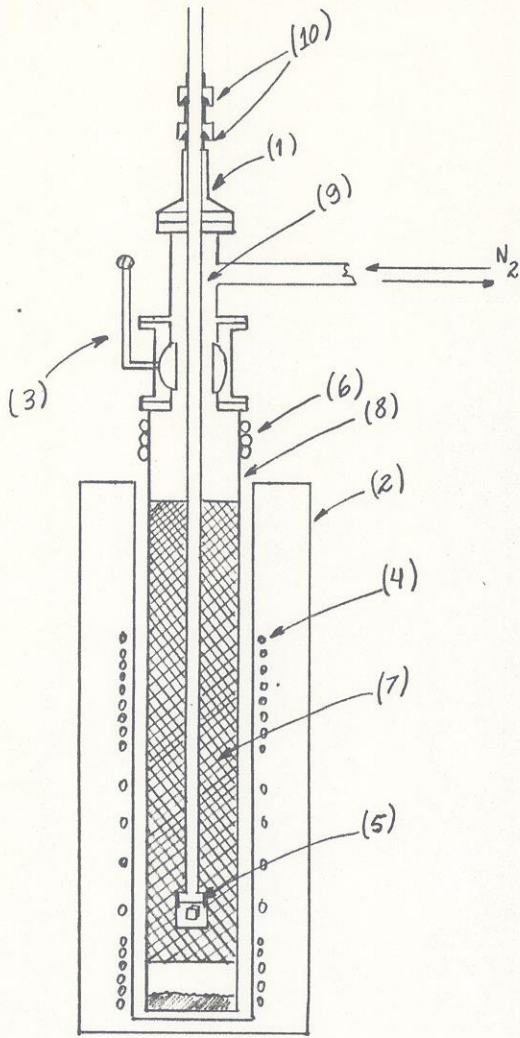
onde N_f = o numero de centros F por cm^3

F_a = "intensidade do oscilador", fator que retrata a probabilidade de ocorrer uma transição ótica

W_a = é o valor da largura da meia banda de absorção calculado em elétrons volt.

Aparato Experimental

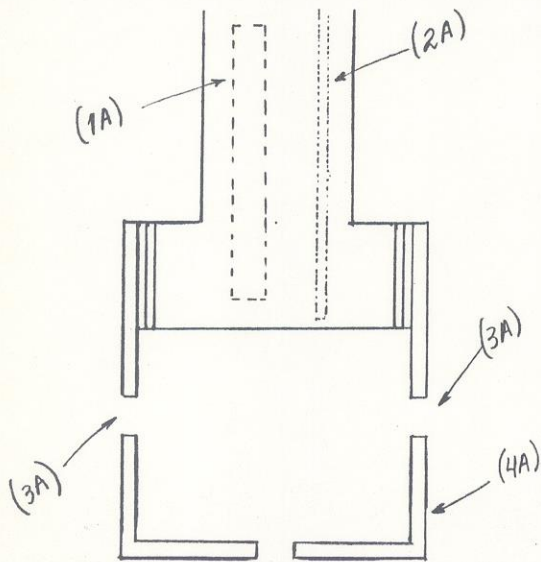
Descrição do Equipamento



LEGENDA

- (1) Acoplamento superior (instalação janela)
- (2) Forno (altura regul.).
- (3) Válvula esférica.
- (4) Enrolamento do forno.
- (5) Ponta com resistência tipo cartucho alta carga.
- (6) Tubulação para Refrigeração.
- (7) Tela de aço inox
- (8) Tubo de aço inox
- (9) Pré-câmara de coloração
- (10) "O"-rings superiores

DETALHE DA PONTA DO TUBO SUPORTE DO CRISTAL (5)



LEGENDA

- (1a) Resistência tipo cartucho 60 w
- (2a) Termopar Cromel-Alumel
- (3a) Furos de passagem do vapor
- (4a) Cadinho de níquel

Descrição do funcionamento

O equipamento baseia-se no princípio do "heat pipe" (Mollenauer) *3, ou seja, um gradiente de temperatura cria em conjunto com a tela (7) um sistema análogo a uma bomba, movimentando o gás N₂ (buffer) verticalmente em função da temperatura.

Com o tubo repleto de N₂ (700 torr), a válvula esférica (3) aberta e a janela instalada o metal [K] é aquecido até atingir a pressão de vapor adequada para a criação de concentrações esperadas de centros F. Nesse instante reduz-se a pressão do gás N₂ até valores próximos do calculado. Pelo regime do "heat pipe" vapores do metal atingem a tela condensando nesta e escorrendo de volta ao fundo do tubo. Como o processo é contínuo, cria-se uma interface nítida entre o gás N₂ (200°C) e os vapores de metal (400°C). A tela encarrega-se de evitar o acúmulo de metal na superfície do tubo tornando o processo estável.

Já que a tela promove o escoamento do metal vaporizado devido ao ponto de orvalho, ao aumentarmos a temperatura desta o plano da interface N₂/metal sobe até atingir uma nova região onde existe o ponto de orvalho. Neste ponto o operador monitora a interface através dos termopares instalados no corpo externo do tubo. Para confirmar a estabilidade da interface o operador pode observar através de uma janela de vidro instalada no acoplamento superior (1) o ponto no qual a tela começa a mostrar-se úmida.

Quando o sistema estabiliza-se, fecha-se a válvula esférica e introduz-se a ponta com o cristal na pré-câmara (9). Igualando novamente a pressão da pré-câmara com a da câmara principal e pré-aquecendo o cristal abre-se a válvula esférica e inicia-se a coloração do cristal.

Uma vez terminado o processo o cristal é rapidamente levado até a pré-câmara e com a válvula esférica fechada inicia-se um rápido resfriamento com um fluxo de N₂.

O procedimento acima promove algumas vantagens, a saber:

- 1 Pode-se efetuar diversas colorações de cristais num período curto de tempo (algumas horas) uma vez que esse sistema permite a retirada e introdução de novos cristais sem uma significativa modificação das condições de equilíbrio no tubo.
- 2 O gasto da carga do metal vaporizado é mínimo.
- 3 Não ocorre condensação de metal alcalino sobre a superfície do cristal.
- 4 A concentração de centros F é controlada durante a coloração e pode ser modificada por controles externos.
- 5 A formação de centros agregados de F, tipo centros M é desprezível.
- 6 O tubo de coloração opera a uma temperatura de aprox. 200°C abaixo dos processos convencionais, evitando a contaminação das partes superiores da instalação de vácuo com o metal alcalino.

GRÁFICOS

- Curva Doorn
- - Curva IPEN
- Resfr. Fluxo Ar
- Espessura 06 mm

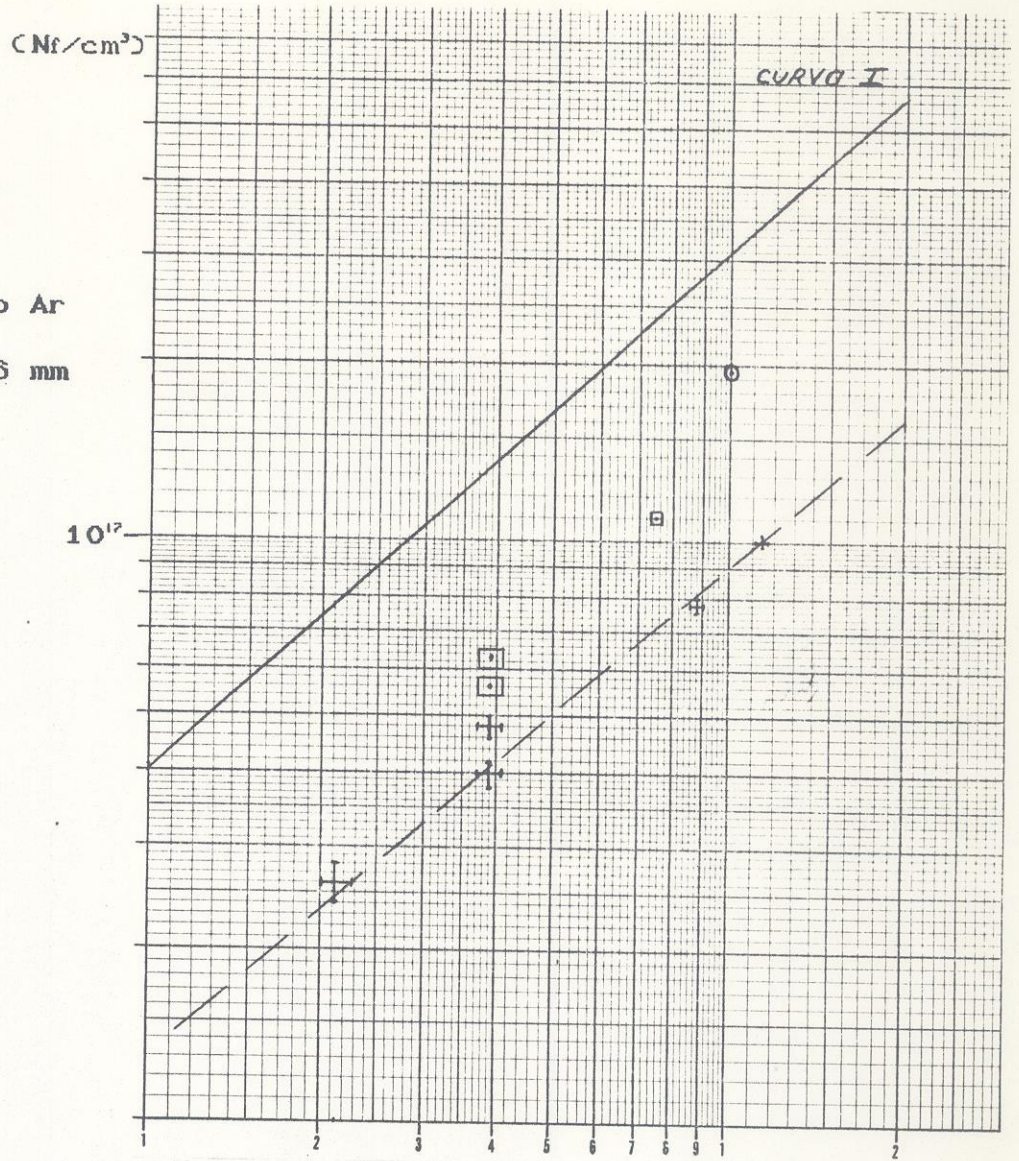
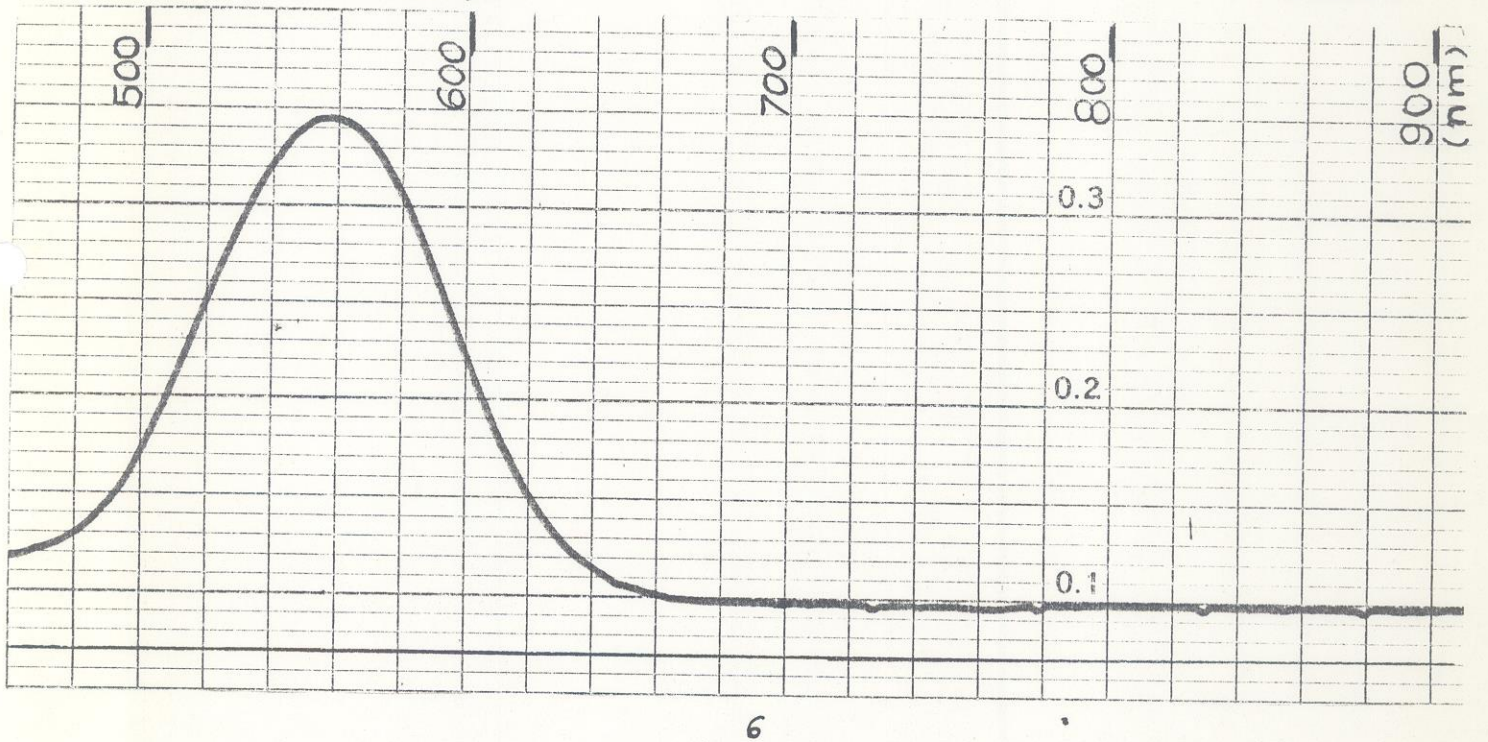


GRÁFICO DE ABSORÇÃO



Resultados Obtidos

Até março deste ano conseguimos levantar a curva de calibração do sistema (curva I) utilizando cristais de KCl com espessura média de 2 mm . Verificamos com isso que a curva está deslocada em relação à obtida por C.Z van Doorn * 4 . Esse desvio sistemático é originado pela diferença de resfriamento , como pode ser observado abaixo :

C.Z. van Doorn -- Choque Térmico -- de 700°C à 60°C em 05 min
IPEN ----- Fluxo N₂ ----- de 700°C à 400°C em 15 min

Para confirmar essa hipótese , realizamos colorações com resfriamento mais rápido (Fluxo de Ar --- -- 700°C à 200°C em 10 min) e obtivemos em tres pontos um deslocamento em relação à curva I .

Como o fator que determina a baixa concentração é a difusividade do centro F , utilizamos um cristal com espessura de 06 mm e obtivemos um ponto bem próximo da curva I .

As superfícies dos cristais coloridos / não apresentaram boa qualidade ótica, pois as vedações utilizadas no acoplamento superior (1) limitaram o pré-aquecimento do cristal ocorrendo, protanto, precipitações .

Estágios Futuros do Trabalho

Doravante , será objeto de estudo as colorações de cristais como KI:OH⁻ (já efetuada) , NaCl:OH⁻ (1%) , KCl:O₂⁻ (1%) , KCl:t⁺ (0,5%) , CsCl:OH⁻ e CsBrOH⁻ .

Bibliografia

- 1 - C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- 2 - James H. Schulman and W. Dale Compton, *Color Centers in Solids*, Pergamon Press, New York, 1978.
- 3 - L. F. Mollenauer, *Laser Handbook*, vol 04, ed. M. L. Stieh and M. Bass, 1985.
- 4 - C. Z. van Doorn, *Color Centers in Potassium Chloride*, thesis Univers. of Utrich, June, 1963.
- 5 - F. L. Mollenauer, *Rev. Sci. Instrum.* 49(6), June, 1978.
- 6 - James H. Crawford Jr and Lawrence M. Slifkin, vol 01, Plenum Press, New York, 1972.