'PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS DO
ION Ag^+ FORA DE CENTRO EM RbI '

Dario Antonio Donatti

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos - USP, para a obtenção do
título de: MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof.Dr. Michel André Aegerter

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

Departamento de Física e Ciências dos Materiais

São Carlos - 1982

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
Dario Antonio Donatti

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10 DE março DE 1982.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter - Orientador

Dr. Milton Ferreira de Souza

Dr. Spero Penha Morato

Í N D I C E

Agradecimentos.	I
Lista das Figuras.	II
Lista das Tabelas.	IV
Resumo	V
Abstract.	.VII
 I INTRODUÇÃO.	 1
1.1 Centros substitucionais moleculares	1
1.2 Centros substitucionais monoatômicos	1
1.3 Métodos Experimentais	2
1.4 Objetivos do trabalho	4
II TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.	8
2.1 Preparação das Amostras	8
2.1.1 Crescimento e Dopagem	8
2.1.1.1 Dopagem no crescimento.	8
2.1.1.2 Dopagem por difusão.	8
2.1.1.3 Conclusão : métodos de dopagem	9
2.1.2 Corte, Orientação e Polimento.	11
2.1.3 Tratamento Térmico (Quenching)	13
2.2 Corrente Termo Iônica (ITC)	13
2.2.1 Sistema de Criostato construído em nossas oficinas.	16
2.2.2 Sistema de Criostato Janis - DT	19
2.3 Métricas Ópticas	19
2.3.1 Concentração ou Força do Oscilador	19
2.3.2 Prever o tipo de Potencial que se encontra a impuraza.	22

2.3.3	Aparelhagem utilizada nas medidas de Absor-	
	ção Óptica	22
2.3.3.1	Criostato simples.	23
2.3.3.2	Criostato Janis - DT.	23
2.3.3.3	Criostato Janis - BDT - Supervarit .	23
2.4	Medidas Eletro-Ópticas (E//K).	25
2.4.1	Método DC.	25
2.4.2	Método AC.	27
III	DEFEITOS SUBSTITUCIONAIS FORA DE CENTRO E SUAS PROPRIEDADES.	30
3.1	Modelo do ion pontual polarizável	30
3.2	O Modelo da casca.	31
3.3	Efeito Pseudo Jahn Teller	31
3.4	Classificação	36
3.5	Resultados (RbCl, RbBr, RbI:Ag ⁺), anteriores a esse	
	trabalho.	41
3.5.1	RbCl:Ag ⁺	41
3.5.2	RbBr:Ag ⁺	43
3.5.3	RbI:Ag ⁺	44
IV	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	48
4.1	Absorção Óptica	48
4.1.1	RbI:Ag ⁺	48
4.1.2	CsBr:Ag ⁺	60
4.2	ITC	63
4.2.1	RbI:Ag ⁺	63
4.2.2	CsBr:Ag ⁺ e CsI:Ag ⁺	63
V	CONCLUSÕES	65
Apêndices	I Cálculo dos parâmetros da banda de ITC, com o	
	computador VAX 11/780	68

II	Relação entre a variação relativa da constante de absorção e a variação de intensidade sob ação de campo elétrico	69
III	Ajuste das bandas de absorção óptica com o com- putador VAX 11/780.	72
	Bibliografia.	73

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof.Dr. Michel André Aegerter pela sua excelente orientação e paciência que teve para com o presente trabalho.

Aos Professores, Dr. Máximo Si Li, Dr. Siegmur Erwin Kapphan, Dr. Milton Ferreira de Souza e ao Dr. Fritz Lüty, pelas discussões, aspectos teóricos e experimentais.

Aos técnicos do grupo de crescimento de cristais, cristais iônicos, baixa temperatura, computador, J.Frigo, D.Aiello, Edson, N.Maurici, Valdir, Valdeci, pelos auxílios prestados.

Aos professores, colegas e demais funcionários do DFCM - IFQSC - USP que contribuíram para a realização do presente trabalho.

Aos meus pais, Sr. Sra. Donatti e irmãs, que continuamente me encorajaram e auxiliaram.

Finalmente agradeço a minha esposa, Noeli, pela revisão do manuscrito, pela paciência em datilografar o trabalho e pela sua assistência através de,minha carreira.

Este trabalho foi realizado graças à colaboração da:

FAPESP, BID-FINEP, CNPq e CAPES.

L I S T A S D A S F I G U R A S

Figura 1 :	Esquema do sistema utilizado para a difusão de Ag^+ em RbI	10
Figura 2 :	Espectro óptico na região compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, do sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ à temperatura de 13K, quando dopado por difusão e no crescimento . . .	12
Figura 3 :	Espectro óptico na região compreendida entre 3.6 e 5.2 eV à temperatura ambiente, do sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ quando não 'quenched', 'quenched', envelhecido 2:00, 7:00 e 20:00hs	14
Figura 4 :	Diagrama do processo de medida de ITC	17
Figura 5 :	Arranjo experimental para a medida de ITC	18
Figura 6 :	Criostato de medida de ITC até a temperatura de nitrogênio líquido (77K)	20
Figura 7 :	Esquema interno do criostato Janis - DT, modificado para medida de ITC à temperatura superior a 10K . . .	21
Figura 8 :	Criostato simples de medida óptica até a temperatura de nitrogênio líquido (77K).	24
Figura 9 :	Suporte de amostra do criostato Janis - DT modificado, para medida de efeito eletro-óptico.	26
Figura 10 :	Arranjo experimental para medida do efeito eletro-óptico, utilizando campo elétrico AC.	28
Figura 11 :	Modos de vibração do modelo quasi-molecular	33
Figura 12 :	Comportamento da energia potencial e da força do oscilador em função da temperatura, previsto pelo modelo de Sittig	37
Figura 13 :	Ilustração sobre os mecanismos de relaxação	39
Figura 14 :	Comportamento da posição de máximo da banda de absorção óptica do ion Ag^+ em RbCl , RbBr , e RbI , como função do parametro de rede.	46
Figura 15 :	Espectro óptico na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, em função da temperatura para uma amostra de $\text{RbI}:\text{Ag}^+$	50
Figura 16 :	Resultados experimentais do coeficiente de absorção para uma amostra de $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ à temperatura de 22K, na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, juntamente com o ajuste teórico apartir de gaussianas para as três primeiras bandas.	51

- Figura 17 : Comportamento da força do oscilador em função da temperatura para o sistema RbI:Ag^+ 52
- Figura 18a: Comportamento do coeficiente de absorção relativa do sistema RbI:Ag^+ , em função de $(E/T)^2$, juntamente com o cálculo teórico a partir do modelo $\langle 111 \rangle$ com momento de dipolo $p \sim 1.16 \text{ eÅ}$ 54
- Figura 18b: Comportamento do coeficiente de absorção relativa do sistema RbI:Ag^+ , em função de $(E/T)^2$, juntamente com o cálculo teórico a partir do modelo $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$ 55
- Figura 19 : Tempo de relaxação do sistema RbI:Ag^+ , medido através de técnicas de ITC e Eletrodicroísmo 56
- Figura 20 : Comportamento do coeficiente de absorção e do coeficiente de absorção relativa para o sistema RbI:Ag^+ na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, à temperatura de 22.2K, sob ação de campo elétrico de $E \sim 1.32 \times 10^5 \text{ V/cm}$, aplicado paralelamente ao vetor de propagação da luz. 57
- Figura 21 : Comportamento do coeficiente de absorção do sistema CsBr:Ag^+ , na região UV compreendida entre 225nm e 255nm, em função da temperatura. 61
- Figura 22 : Comportamento da força do oscilador relativa para o sistema CsBr:Ag^+ , obtida pelo presente trabalho e comparada com os resultados da referência 40 . . . 62
- Figura 23 : Resultados experimentais da banda de ITC do sistema RbI:Ag^+ , juntamente com o ajuste teórico 64

L I S T A D A S T A B E L A S

- Tabela I : Comportamento da absorção óptica relativa para dipolos orientados nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$, quando sujeitos a campos elétricos nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 6
- Tabela II : Comportamento da absorção óptica relativa para dipolos orientados na direção $\langle 110 \rangle$, com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$, quando sujeitos a campos elétricos nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ 7
- Tabela III : Comportamento da força do oscilador, orientações e deslocamentos dipolares obtidos através de experiências paraelétricas, processos de relaxação e cálculos teóricos a partir do modelo de ion pontual polarizável, para diversos sistemas 37a

R E S U M O

O defeito substitucional Ag^+ , foi investigado em RbI, CsI e CsBr, utilizando técnicas de ITC e eletro-ópticas. Para o RbI: Ag^+ , utilizando uma técnica de difusão, foi possível obter amostras homogêneas com concentrações controladas. O espectro de absorção óptica do defeito isolado para uma amostra 'quenched', consiste de 4 bandas UV em 4.82, 4.93, 5.12 e 5.47 eV. Medidas eletro-ópticas, usando técnicas dc, mostraram que o alinhamento dipolar somente é possível acima de 22K. Todas as bandas UV mostraram pequenas mudanças no momento de ordem zero, para campos elétricos aplicados ao longo das direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (tipicamente, $\Delta K/K \sim 5 \cdot 10^{-2}$ para $E \sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$). Com sensibilidade experimental, ($\Delta K/K \sim 5 \cdot 10^{-4}$), não foi observado variação na direção $\langle 100 \rangle$. Os resultados mostram sem dúvida que o ion Prata em RbI, está em posição fora de centro. Medidas de ITC com pressão uniaxial indicaram que o dipolo elástico Ag^+ tem uma forma elipsoidal alongada. Dentro dos erros experimentais, os resultados eletro-ópticos indicam que o dipolo está orientado na direção $\langle 111 \rangle$ ou na direção $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito à 90° no plano $\langle 100 \rangle$. Uma definitiva predominância do modelo mais provável ainda não foi obtida. Para o modelo $\langle 111 \rangle$ e assumindo que as bandas centradas em 4.82 e 5.12 eV são completamente polarizadas perpendicularmente ao eixo do dipolo, (polarização π), todos os resultados dão um valor médio para o momento de dipolo como sendo $p = 1.16 \pm 0.05 \text{ eÅ}$. Para o modelo $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito, os resultados são bem ajustados usando o valor do momento de dipolo como sendo $p = 0.95 \pm 0.05 \text{ eÅ}$, e assumindo que as ban-

das centradas em 4.82 e 5.12 eV tem somente transições eletrônicas π ao longo da direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Por outro lado, se essas bandas tem transições elétricas π iguais ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, o valor do momento de dipolo é $p = 1.34 \pm 0.05$ eÅ. Resultados preliminares mostraram que o processo de relaxação para $T < 25K$, apresenta um comportamento similar ao encontrado para a reorientação a 90° em $RbCl:Ag^+$ e $RbBr:Ag^+$. Para altas temperaturas, a lei de Arrhenius é obedecida com uma energia de ativação de 62 meV, mostrando um bom acordo entre as técnicas de ITC e eletro-ópticas. O resultado da força do oscilador indica um potencial fora de centro em $RbI:Ag^+$ e em $CsBr:Ag^+$. Medidas de ITC em $CsBr:Ag^+$ e em $CsI:Ag^+$, não apresentaram pico de corrente de despolarização na região entre 12K e 300K.

A B S T R A C T

Substitutional Ag^+ defects have been investigated in RbI, CsI and CsBr by ITC and electro-optical techniques. For RbI: Ag^+ homogeneous and controlled concentration have been achieved using a diffusion technique. After quenching and rapid cooling the absorption spectrum of isolated defects consists of 4 UV bands at 4.82, 4.93, 5.12 and 5.47 eV. Electro-optical alignment using a dc technique shows that the alignment is only possible down to 22K. Weak zero moment changes have been found for all UV bands for an applied field along the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions only (typically $\Delta K/K \sim 5 \cdot 10^{-2}$ for $E \sim 1,3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$). Within the experimental sensibility ($\Delta K/K \sim 5 \cdot 10^{-4}$), no variation has been observed along $\langle 100 \rangle$. The results show without ambiguity that silver ions in RbI are in an off-center position. Measurements of ITC under uniaxial pressure indicate that the Ag^+ elastic dipole has an elongated ellipsoidal form. Within experimental errors the electro-optical results indicate that the Ag^+ electric dipole stays either along $\langle 111 \rangle$ direction or along $\langle 110 \rangle$ direction but with restricted 90° motion in a $\langle 100 \rangle$ plane. A definite ruled out of one of the model is not yet possible. For the $\langle 111 \rangle$ model and assuming that the main absorption bands at 4.82 and 5.12 eV are polarized perpendicular to the dipole axis (π polarization), all the results give a mean value for the dipole moment $p = 1.16 \pm 0.05 \text{ eÅ}$. For the $\langle 110 \rangle$ model with restrictive motion, the results can be fitted as well using a value $p = 0.95 \pm 0.05 \text{ eÅ}$, assuming that the main bands at 4.82 and 5.12 eV have only a π electric transition along the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$

direction. On the other hand if these bands have equal π electric transitions along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction the dipole moment value is $p = 1.34 \pm 0.05 \text{ eÅ}$. Preliminary results of the kinetics of the reorientation process show for $T < 25\text{K}$ a behavior similar to the one found for 90° reorientation in RbCl:Ag^+ and RbBr:Ag^+ . The high temperature behavior follows an Arrhenius law with an activation energy of 62 meV, in good agreement with the ITC measurements. The results of the oscillator strength also confirm an off-center potential in RbI:Ag^+ , as well as in CsBr:Ag^+ . ITC measurements in CsBr:Ag^+ and CsI:Ag^+ , do not show a peak of the depolarization current.

I - INTRODUÇÃO

Existem diversos tipos de defeitos em sólidos iônicos cristalinos, sendo os defeitos paraelétricos de maior interesse para nós no momento. Esses defeitos paraelétricos, são caracterizados por possuir um momento de dipolo elétrico, devido aos desvios de simetria das distribuições de cargas. Esses centros paraelétricos podem ser classificados por:

1.1.- CENTROS SUBSTITUCIONAIS MOLECULARES: (OH^- ; CN^-)

Apresentam um momento de dipolo permanente, que é em geral, devido ao momento molecular intrínseco. Contribuições adicionais no momento de dipolo, podem aparecer devido a deslocamentos fora de centro da molécula.

1.2.- CENTROS SUBSTITUCIONAIS MONOATÔMICOS: (Li^+ , Cu^+ , Ag^+)

O momento de dipolo presente, é devido puramente ao deslocamento fora de centro do ion impureza. O deslocamento fora de centro desses ions substitucionais, deve-se ao multipoço de potencial produzido pelas fortes interações elétricas e/ou elásticas do defeito com a rede vizinha, sendo que esse multipoço de potencial define os estados orientacionais das impurezas a baixa temperatura, que para uma rede cúbica de face centrada, pode ter 6 posições equivalentes na direção $\langle 100 \rangle$, 8 na direção $\langle 111 \rangle$ e 12 na direção $\langle 110 \rangle$.

As propriedades estáticas de baixa simetria desses de

feitos, podem ser caracterizados pelo vetor dipolo elétrico $\vec{p}$, produzido pelo momento de dipolo intrínseco do deslocamento fora de centro do defeito carregado⁽¹⁾, e/ou pelo tensor dipolo elástico λ_i , produzido por uma forte distorção não cúbica em torno do defeito⁽²⁾.

Devido ao grande número de fenômenos observáveis em sistemas paraelétricos, mais precisamente de sistemas fora de centro, novas técnicas e modificações são continuamente desenvolvidas para o estudo desses sistemas. Uma avaliação crítica de cada método é difícil, pois cada método possui vantagens e limitações na determinação de diferentes parâmetros.

Com a aplicação de campos elétricos $\vec{E}$, (ou pressão uniaxial S), podemos notar mudanças nos níveis orientacionais desses defeitos, dada por $U \propto \vec{p} \cdot \vec{E}$, ou $(U \propto S)$ onde $\vec{p}$ é o momento de dipolo elétrico, α é o coeficiente de stress-splitting que é uma combinação linear das componentes do momento de dipolo elástico λ_i ⁽²⁾⁽³⁾. Essa mudança nos níveis orientacionais, é devido as reorientações dipolares dos defeitos, reorientações estas que podem se dar por ativação térmica sobre a barreira de potencial que separa as posições de equilíbrio (processo clássico), ou por tunelamento através da barreira de potencial, devido a uma pequena sobreposição das auto-funções de dipolos localizados, (processo quântico), sendo que esse último pode ser puro ou assistido por um ou mais fonons, (capítulo 3.4).

1.3.- MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A primeira técnica utilizada no estudo de centros pa-

raelétricos (C.P.E.), e que continua sendo de grande importância nas investigações desses sistemas, é a absorção óptica na região UV, pois a orientação dos dipolos, mudam a sensibilidade da absorção óptica, dando uma anisotropia na força do oscilador.

Assumindo que os dipolos têm simetria axial, pode-se dizer que absorvem radiação eletromagnética polarizada paralela ($\parallel$), ao eixo do dipolo com um coeficiente de absorção $K_{\parallel}(\lambda)$, e polarizada perpendicular ($\perp$), com um coeficiente $K_{\perp}(\lambda)$. Essa anisotropia, pode ser caracterizada por: $g = K_{\parallel}(\lambda)/K_{\perp}(\lambda)$, que é em geral uma função de λ ⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Para todos os dipolos orientados ao acaso, a anisotropia microscópica g de cada dipolo individualmente, nos dá, quando feita a média sobre todos os dipolos, uma isotrópica constante ou coeficiente de absorção óptica $K(0, \lambda)$, que é o coeficiente de absorção óptica do sistema. Quando aplicamos um campo elétrico ao sistema, a anisotropia microscópica de cada dipolo, contribui devido ao alinhamento dos dipolos, para uma anisotropia macroscópica do sistema. Se o campo elétrico é aplicado de tal modo que o vetor campo elétrico ($\vec{E}$), seja paralelo ao vetor propagação de luz ($\vec{k}$), a constante de absorção $K(\lambda, E)$, deve ser uma soma sobre todas as componentes de absorção dos dipolos no plano perpendicular a $\vec{E}$. Então é de se esperar para essa geometria, assumindo alinhamento paraelétrico, que:

$$\frac{\Delta K(E)}{K(0)} = \frac{K(E)}{K(0)} - 1 = \frac{3}{2+g} \left[1 - \frac{(1-g) \sum_{i=1}^N \sin^2(\theta_i) \cdot e^{x_i}}{2 \sum_{i=1}^N e^{x_i}} \right] \quad (1)$$

onde $x_i = \cos \theta_i (pE/kT)$, com θ_i o ângulo entre a orientação do di-

polo e o campo elétrico aplicado.

O comportamento de $\Delta K(\vec{E})/K(0)$ para sistemas com orientações dipolares nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, sujeitas a campos elétricos aplicados nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ são dados na tabela 1⁽⁴⁾⁽⁵⁾, e na tabela 2.

Alem das propriedades estáticas, essa técnica também permite estudar as propriedades dinâmicas de sistemas paraelétricos e elásticos. Observando a resposta da absorção óptica depois de uma rápida aplicação ou remoção de campo elétrico (ou elástico), é possível medir tempos de relaxações para diferentes orientações, podendo em alguns casos obter informações sobre diferentes mecanismos de relaxações.

Outra técnica comumente utilizada para a detecção de CPE, que se reorientam por processos clássicos, é o método da corrente termo-iônica, (ITC)⁽⁶⁾, que tem como condição necessária o congelamento dos dipolos, a uma determinada temperatura, numa direção particular, (capítulo 2.2).

1.4.- OBJETIVOS DO TRABALHO

O centro dipolar de mais interesse nesse trabalho, é o sistema formado pelo ion metálico Ag^+ , na matriz RbI, já que as propriedades estáticas e dinâmicas dos sistemas RbCl, RbBr com Ag^+ , foram estudadas experimentalmente e teoricamente, com técnicas eletro⁽¹⁾ e elasto⁽²⁾ ópticas a baixa temperatura, nas várias bandas UV, (capítulo 3.5). Para os sistemas KCl $\rightarrow$ KBr $\rightarrow$ KI, dopados com Cu^+ , o efeito fora de centro aumenta, juntamente com o tempo de relaxação⁽³⁾, sendo que o mesmo acontece para o RbCl $\rightarrow$

RbBr com Ag^+ . Então é de se esperar que para o $\text{RbI}:\text{Ag}^+$, o efeito fora de centro, seja ainda maior, com um acréscimo no tempo de relaxação. No capítulo III-5, são discutidos alguns resultados anteriores a esse trabalho para os sistemas RbCl, RbBr e RbI, dopados com Ag^+ .

Os cristais cúbicos de corpo centrado (CsBr, CsI, etc), são poucos conhecidos, e quase nada se sabe sobre os sistemas CsBr, CsI, dopados com Ag^+ . Nesse trabalho, será realizado um rápido estudo, através de medidas de absorção óptica e ITC, numa tentativa de esclarecer algumas propriedades desses sistemas.

No próximo capítulo, serão discutidas as técnicas experimentais, desde o crescimento do cristal, a dopagem e os métodos de medidas juntamente com a instrumentação utilizada e os cuidados necessários para o perfeito desempenho do trabalho.

No capítulo III, faremos uma breve recapitulação de alguns modelos para a explicação do fenômeno fora de centro e sua classificação a partir do processo de relaxação, incluindo também alguns resultados anteriores a esse trabalho. O capítulo IV, refere-se aos resultados obtidos com os métodos experimentais para o ion Ag^+ em RbI, CsBr e CsI. O capítulo V é dedicado as conclusões, contribuições e as sugestões para futuras experiências.

Dipole orient.	Applied field	Energy diagram	Level splitting α in units pE	Optical absorption change in units $K(0)$		
				$\Delta K (x = \alpha X)$	$\frac{\Delta K(X)}{X < 1}$	$\frac{\Delta K(X)}{X \gg 1}$
<100>	(100)		1	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{6}{e^x + e^{-x} + 4} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{6}$	$\frac{1-g}{2+g}$
	(110)		$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{e^x + e^{-x} + 2}{e^x + e^{-x} + 1} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{24}$	$\frac{1}{4} \frac{(1-g)}{2+g}$
	(111)		$\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	0	0
<110>	(100)		$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{3}{4} \frac{e^x + e^{-x} + 2}{e^x + e^{-x} + 1} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{24}$	$\frac{1}{4} \frac{(1-g)}{2+g}$
	(110)		$\frac{1}{2}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{e^{2x} + e^{-2x} + 4e^x + 4e^{-x} + 2}{e^{2x} + e^{-2x} + 4e^x + 4e^{-x} + 2} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{7X^2}{96}$	$\frac{1-g}{2+g}$
	(111)		$\frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{e^x + e^{-x} + 6}{e^x + e^{-x} + 2} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{12}$	$\frac{1}{2} \frac{(1-g)}{2+g}$
<111>	(100)		$\frac{2}{\sqrt{3}}$	0	0	0
	(110)		$\frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{e^x + e^{-x} + 6}{e^x + e^{-x} + 2} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{12}$	$\frac{1}{2} \frac{(1-g)}{2+g}$
	(111)		$\frac{2}{3}$	$\frac{1-g}{2+g} \left[1 - 4 \frac{e^{-2x} + e^{-x}}{(1 + e^{-x})^3} \right]$	$\frac{1-g}{2+g} \frac{X^2}{9}$	$\frac{1-g}{2+g}$

$X = pE/kT$

TABELA I: Comportamento da absorção óptica relativa para dipolos orientados nas direções <111> , <110> e <100> , quando sujeitos a campos elétricos nas direções <111> , <110> e <100> ; referência (4),(5).

E	POL.	ABSORÇÃO ÓPTICA RELATIVA $x = \alpha X$	α	$X \rightarrow 0$	$X \rightarrow \infty$
110	σ	$\frac{2 - e^{2x} - e^{-2x}}{4(2 + e^{2x} + e^{-2x})}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{-X^2}{16}$	$\frac{-1}{4}$
111	σ	$\frac{2 - e^x - e^{-x}}{2(2 + e^x + e^{-x})}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{-X^2}{12}$	$\frac{-1}{2}$
110	$\pi_{001} + \pi_{1\bar{1}0}$	$\frac{e^{2x} + e^{-2x} - 2}{8(e^{2x} + e^{-2x} + 2)}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{X^2}{32}$	$\frac{1}{8}$
111	$\pi_{001} + \pi_{1\bar{1}0}$	$\frac{e^x + e^{-x} - 2}{4(e^x + e^{-x} + 2)}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{X^2}{24}$	$\frac{1}{4}$
100	σ π	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0

$$X = pE/kT$$

TABELA II: Comportamento da Absorção Óptica Relativa para dipolos eletrônicos orientados na direção $\langle 110 \rangle$, com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$ e com transições eletrônicas π iguais ao longo dos eixos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

OBS: Assumindo que as transições eletrônicas π , se dão somente ao longo da direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, as componentes π da absorção óptica devem ser multiplicadas por 2.

II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1.- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1.1.- CRESCIMENTO E DOPAGEM

Os cristais foram crescidos pelo método de Kyropoulos, em atmosfera de Argônio (0.1 Torr), com sais da Merck tipo " Suprapur ", (99.5% para o RbI e 99.9% para o CsBr e CsI), sendo que os sais passaram por um tratamento de aproximadamente 14 horas à 300 C numa pressão de 10^{-5} Torr, para uma perfeita desidratação. Depois de crescidos, os cristais, ainda bem próximo da temperatura de fusão, passam por um processo de resfriamento, que leva aproximadamente 12 horas para atingir a temperatura ambiente, evitando assim tensões internas na rede cristalina.

As dopagens com Ag^+ em RbI, foram efetuadas de duas maneiras diferentes:

2.1.1.1.- DOPAGEM NO CRESCIMENTO

Esse método foi utilizado para as dopagens com Ag^+ nas matrizes RbI, CsI e CsBr. Consiste em se adicionar uma quantidade do dopante apropriado (AgBr para CsBr e AgI para RbI e CsI) na fusão do sal (entre 10^{-6} e 10^{-3} mol/mol). Em seguida inicia-se o crescimento da mistura, obedecendo as normas citadas acima.

2.1.1.2.- DOPAGEM POR DIFUSÃO

Esse método foi utilizado para dopar RbI com Ag^+ . Con-

siste em fazer com que um determinado elemento (Ag^+) seja adicionado ao volume de uma matriz (RbI). O método é o seguinte: Numa câmara, a matriz (RbI) com ~3mm de espessura, é exposta por um período de tempo (no caso 45 minutos), à impureza desejada, (AgI), numa temperatura próxima a de fusão da matriz (600°C). A quantidade de impureza presente no volume da matriz, depende do coeficiente de difusão da impureza na matriz, que por sua vez é uma função da temperatura, pressão e das concentrações das impurezas já existentes. Para grandes intervalos de temperatura, o coeficiente de difusão pode ser dado por: ⁽⁷⁾

$$D = D_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

onde E é a energia de ativação da difusão.

A aparelhagem utilizada para a difusão do Ag^+ em RbI , constitui-se de uma célula de pyrex e um forno dotado de um termopar (chromel-alumel), acoplado a um controlador de temperatura fixo em $(600 \pm 15^\circ\text{C})$. Para maiores detalhes ver figura (1).

2.1.1.3.- CONCLUSÃO SOBRE OS MÉTODOS DE DOPAGEM

O método de dopagem no crescimento, apresentou diversos problemas para o caso do $\text{RbI}:\text{Ag}^+$, como a não homogeneidade da impureza dentro do volume cristalino. A maior concentração foi encontrada nas superfícies e no fundo do cristal, com um coeficiente de absorção óptica da ordem de 20 vezes maior do que o encontrado na parte central e superior. Para os cristais dopados por difusão, a variação no coeficiente de absorção, é no máximo de 40%.

Outro problema encontrado, foi o comportamento do coe-

- 1 - Célula de difusão de Pyrex tamanho original
- 2 - Dopante: AgI
- 3 - Obstáculo para evitar contacto direto entre o cristal e o dopante
- 4 - Cristal $\text{RbI} \sim (10 \times 10 \times 3)\text{mm}$
- 5 - Capuz de Pyrex para a célula
- 6 - Termopar chromel-alumel
- 7 - Referência termopar em $T = 0^\circ\text{C}$
- 8 - Controlador de temperatura, fixo em $\sim (600 \pm 15)^\circ\text{C}$
- 9 - Rede elétrica 220 V
- 10 - Alimentação do forno
- 11 - Célula de difusão montada no centro do forno
- 12 - Forno, comprimento $\sim 40\text{cm}$

FIGURA 1 : Sistema utilizado para difusão de Ag^+ em RbI .

ficiente de absorção como função da energia do feixe incidente. Para o caso dos cristais dopados por difusão, o espectro óptico obtido, é idêntico ao encontrado por Jimenez⁽⁸⁾, enquanto que os dopados no crescimento, apresentaram um espectro um tanto diferente, com um aumento no coeficiente de absorção nas regiões de 5.0 e 5.45 eV, (figura 2). Medidas eletro-ópticas indicam que ambos os cristais, (dopados por difusão e no crescimento), apresentam o mesmo comportamento para a variação da constante de absorção em função do campo elétrico ($\Delta K(E)$). Esse comportamento indica que essas bandas são devido as transições eletrônicas de defeitos não orientáveis sob ação de campo elétrico. Provavelmente esses defeitos são causados por impurezas presentes no sal dopante (AgI(lab)). Quando adicionados a matriz, essas impurezas associadas ou não ao Ag^+ , possuem uma maior solubilidade em RbI do que o AgI, compensando assim o efeito da concentração.

Em nossas experiências, foram utilizados somente cristais dopados por difusão. Isso devido a necessidade de obtermos o coeficiente de absorção do defeito que responde a perturbação aplicada (campo elétrico) para que a relação $\Delta K(E)/K(0)$ pudessem ser obtida.

2.1.2.- CORTE, ORIENTAÇÃO E POLIMENTO

Nos casos onde a clivagem não é possível, os cristais depois de colados com cera de abelha sobre uma base goniométrica são orientados pelo método de Laue. Os cortes são efetuados nas direções preferenciais com uma serra circular de abrasivo de 0.05cm de espessura, em alta rotação (~3500rpm), refrigerada.

FIGURA 2 : Espectro óptico na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, do sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ à temperatura de 13K, quando dopado por difusão (linha pontilhada) e no crescimento "melting" (linha cheia).

Em seguida as amostras são limpas com tricloroetileno para dissolver a cera de abelha e o óleo mineral utilizado no corte. O acabamento das faces é iniciado com lixas finas #400 e #600. O acabamento final é então feito, para amostras higroscópicas, em ambiente com umidade relativa controlada (~30%), com um "Kit" da PERKIN-ELMER. Esse "Kit" consiste de uma superfície semelhante a uma camurça, onde se tem Óxido de Cério depositado e uma solução saturada de Etanol com o sal da amostra.

2.1.3.- TRATAMENTO TÉRMICO (QUENCHING)

Devido a facilidade dos ions substitucionais Ag^+ se aglomerar, como foi visto no $RbCl$, $RbBr$ ⁽²⁾, é necessário que seja feito um tratamento térmico. Esse tratamento consiste em manter a amostra próxima a temperatura de fusão (~600 °C para RbI ~580 °C para CsI e $CsBr$), durante 3 minutos aproximadamente e resfria-las rapidamente a temperatura ambiente. Em seguida a amostra deve atingir a temperatura de Nitrogênio líquido, num tempo máximo de 2 horas. Para o $RbI:Ag^+$, nota-se pequenas bandas de aglomerados (290nm), depois do cristal permanecer 2 horas a temperatura ambiente. A figura (3), nos dá o espectro óptico em função do tempo para uma amostra ($RbI:Ag^+$), inicialmente "quenched" a 600 °C.

2.2.- CORRENTE TERMO-IÔNICA (ITC)

Uma das técnicas utilizadas para a detecção de centros paraelétricos (CPE), é o método da corrente termo-iônica (ITC),

FIGURA 3 : Espectro óptico na região UV compreendida entre 3.6 e 5.2 eV do sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ à temperatura ambiente, quando não "quenched" (—), "quenched" (---), envelhecido 2:00hs (.....), envelhecido 7:00hs (-.-.-) e envelhecido 20:00hs (-.-.-.-).

que tem como condição necessária, o congelamento dos dipolos a uma determinada temperatura, e numa direção particular. Esse método não é aplicável a sistemas que se reorientam rapidamente via tunelamento, (processo quântico).

A técnica de ITC consiste no seguinte: utilizando um campo elétrico DC ($\sim 2 \cdot 10^4$ V/cm), polariza-se um sistema de dipolos numa temperatura em que esses dipolos são facilmente orientáveis numa dada direção. Depois da polarização atingir o equilíbrio, resfria-se o sistema até uma temperatura em que esses dipolos permaneçam congelados e retira-se o campo elétrico. Observa-se então uma forte corrente de fundo de despolarização que decai em função do tempo. A corrente de fundo de despolarização tornando-se desprezível, inicia-se o processo de aquecimento da amostra numa taxa constante no tempo. Dessa maneira, os dipolos agora livres, atingem novas posições de equilíbrio. Essa reorientação termicamente ativada, produz uma corrente de despolarização (10^{-13} A), que pode ser facilmente registrada por um eletrômetro. Se a polarização elétrica do sistema é uma função linear do campo de polarização, ou melhor, se $pE_p < kT_p$, a corrente de despolarização é dada por⁽⁶⁾:

$$i(T) = \frac{Np^2 \alpha E_p}{kT} \frac{1}{\tau_0} \exp \left[\frac{-\Delta U}{kT} \int_0^T \frac{1}{b\tau_0} \exp \left(\frac{-\Delta U}{kT'} \right) dT' \right]$$

onde:

N : concentração de dipolos

p : momento de dipolo elétrico

b : fator geométrico

E_p : campo elétrico de polarização

k : constante de Boltzman

T_p : temperatura de polarização

τ_0 : Constante de tempo

b : velocidade de aquecimento do sistema

O tempo de relaxação dos dipolos, é dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta U/kT)$$

e está relacionado com a área integrada da banda de ITC por:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \Delta U/kT = \ln \left\{ \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt'}{i(T)} \right\}$$

Graficando $\ln \left\{ \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt'}{i(T)} \right\}$ em função de T^{-1} , obtém-se a energia de ativação ΔU , e a constante de tempo τ_0 . No apêndice I, é descrito a utilização de programas computacionais para o processamento de dados referentes à banda de ITC.

O diagrama do processo para a medida de ITC, é dado na figura 4, e o arranjo experimental na figura 5.

Esse método também nos permite obter o valor do momento de dipolo (p), mas requer um conhecimento adicional, que é o número de dipolos presentes na amostra.

Dois sistemas foram utilizados para a detecção de corrente termo-iônica.

2.2.1.- SISTEMA DE CRIOSTATO CONSTRUÍDO EM NOSSAS OFICINAS

Esse sistema é utilizado para detectar relaxação de dipolos que se reorientam a temperatura superior a 77K. Ele, está dotado de um termopar ferro-constantan, e é capaz de operar en-

FIGURA 4: Diagrama do processo de medida de ITC.

- FA : fonte de alta tensão (0 a 16KV - DC), construída em
nossas oficinas
- PR : Ponte de resistência, Keithley Instruments, model 520
- RP : Resistência de Platina
- TM : Termopar Cobre-Constantan
- AQ : Aquecedor, 30W/220V, tensão de trabalho: 10 a 20 volts
- AM : Amostra, espessura ~ 1mm
- RF : Referência do termopar
- EL : Eletrômetro, Keithley Instruments, model 615
- RG : Registrador, Rikadenki, modelo B-261

FIGURA 5 : Arranjo experimental para a medida de ITC.

tre 77 e 400K, com uma velocidade de aquecimento b $\sim 3\text{K}/\text{minuto}$, e com isolação para até $5 \cdot 10^5 \text{V/cm}$, (figura 6).

2.2.2.- SISTEMA DE CRIOSTATO JANIS DT.

Esse criostato, sofreu pequenas modificações no suporte de amostra, e uma de suas janelas de quartzo, foi trocada por um "plug-in" de alta tensão, para que a polarização da amostra pudesse ser efetuada, figura 7. É capaz de atingir temperaturas da ordem de 12K, sendo esta monitorada por um termistor de platina da Lake Shore, Model PT-103, com calibração entre 4K e 380K.

2.3.- MEDIDAS ÓPTICAS

Devido a pequena força do oscilador e da forte dependência com a temperatura, Seitz⁽⁹⁾, interpretou a absorção do ion Ag^+ em halogenetos alcalinos, como sendo transições, $(4d)^{10} \rightarrow (4d)^9 5s$, de paridade proibida para o ion livre, e parcialmente permitida na presença de um campo cristalino, devido as interações eletron-rede.

Utilizando-se medidas de absorção óptica, é possível obter diversas informações como:

2.3.1.- CONCENTRAÇÃO OU FORÇA DO OSCILADOR

Através da fórmula de Smákula⁽¹⁰⁾, podemos determinar a concentração de defeitos ou a força do oscilador, pois para uma distribuição Gaussiana, Smákula nos dá que:

FIGURA 7: Esquema interno do criostato JANIS-DT, modificado para medida de ITC à temperatura superior a 10K.

$$Nf = \frac{0,87 \cdot 10^{17} \cdot K_{\max} \cdot \Delta E \cdot n}{(n^2 + 2)^2}$$

onde:

N : concentração de defeitos (cm^{-3})

f : força do oscilador

$K_{\max} = \frac{LN10 \cdot DO}{\text{ESPESURA (cm)}}$, coeficiente de absorção (cm^{-1})

DO: densidade óptica $\text{Log} \frac{I_0}{I}$

ΔE : meia largura da banda (eV)

n : índice de refração no comprimento de onda de máxima absorção.

2.3.2.- PREVER O TIPO DE POTENCIAL QUE SE ENCONTRA A IMPUREZA

Observando a variação da força do oscilador com a temperatura, pode-se prever o tipo de potencial que se encontra a impureza, utilizando o modelo proposto por Sittig⁽¹¹⁾ que pode ser visto no capítulo 3.3 .

2.3.3.- APARELHAGEM UTILIZADA NAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

As medidas de absorção óptica, foram obtidas com um espectrofotômetro Cary-17, no módulo duplo feixe, numa região compreendida entre 180nm e 600nm, com uma largura de banda da ordem de 0.5nm. Devido a necessidade de atingir baixas temperaturas, três criostatos foram utilizados.

2.3.3.1.- CRIOSTATO SIMPLES

É um criostato de condução (dedo frio), figura (8), construído em nossas oficinas. É capaz de atingir a temperatura de Nitrogênio líquido em aproximadamente 15 minutos. Está dotado de termopar cobre-constantan e janelas de quartzo Suprasil, podendo ser operado entre 77 a 550K.

2.3.3.2.- CRIOSTATO JANIS- DT

É um criostato de condução (dedo frio), com janelas de quartzo Suprasil, cuja temperatura pode ser variada de 4.2 a 300K. Está dotado de três detetores de temperaturas, sendo um termistor Allen-Bradley com calibração entre 1.55 e 50K, outro da Lake Shore (Cryotronics, Inc- CGR 2178), com calibração entre 10.0 e 80K, e ainda um termistor de platina com calibração entre 70 e 300K, acoplado ao controlador de temperatura da Cryogenic Research, modelo TC-103.

2.3.3.3.- CRIOSTATO JANIS- BDT "SUPERVARITEMP"

É um criostato de imersão, sendo possível a troca de amostra ainda com o criostato frio. Foi utilizado para encontrar amostras com concentrações adequadas para o efeito elétrico-óptico. Possui um termistor da Lake Shore, acoplado ao controlador de temperatura modelo DTC-500, com calibração entre 1.3 a 300K, e janelas de quartzo Suprasil.

- 1 - Saída para a bomba de vácuo
- 2 - Reservatório de Nitrogênio
- 3 - "O-Ring" de borracha
- 4 - Suporte da amostra
- 5 - Amostra
- 6 - Janela de Quartzo
- 7 - Dedo frio
- 8 - Termopar cobre-constantan

FIGURA 8 : Criostato de medida óptica a Nitrogênio

2.4.- MEDIDAS ELETRO-ÓPTICAS (E // K)

A geometria experimental utilizada nesse trabalho, é tal que o vetor de propagação ($\vec{k}$) da luz (não polarizada) é paralela ao vetor campo elétrico ($\vec{E}$), de tal modo que o vetor campo elétrico da luz, seja perpendicular ao vetor $\vec{E}$. Para isso, algumas modificações foram feitas no suporte de amostra do criostato Janis-DT, figura (9).

Dois métodos de medidas foram utilizados:

2.4.1.- MÉTODO DC

O método DC, consiste no seguinte: com o espectrofotômetro Cary-17, no módulo "single-beam", fecha-se a fenda, até que se tenha a resolução desejada ($\sim 0.5\text{nm}$), no comprimento de onda que será efetuada a medida.

Através dos eletrodos metálicos, (tela de níquel $\#33\mu\text{m}$), aplica-se então o campo elétrico DC na amostra ($\sim 1.5 \cdot 10^5 \text{V/cm}$). No espectrofotômetro obtem-se diretamente o valor da variação do coeficiente de absorção como função do campo elétrico, para o comprimento de onda e temperatura pré-estabelecida $K(\vec{E}, T, \lambda)$, em unidades de densidade óptica. A relação $\frac{\Delta K}{K}(E, T, \lambda)$ é obtida medindo o coeficiente de absorção para a mesma temperatura e comprimento de onda na ausência de campo elétrico $K(0, T, \lambda)$, com o espectrofotômetro no módulo duplo feixe. Dessa maneira, obtem-se o comportamento do coeficiente de absorção relativa em função de cada parâmetro (T, E, λ) separadamente.

OBS: 1- A junta de teflon é utilizada para diminuir o contato térmico, pois a temperatura de medida situa-se ao redor de 22K, evitando assim o consumo exagerado de líquido criogênico

2- As telas metálicas (níquel $\#33\mu\text{m}$), prestam-se como eletrodos para a aplicação de campo elétrico e são montadas de tal modo que suas malhas formam um ângulo de 45° evitando a formação de fendas.

FIGURA 9 : Suporte de amostra do criostato Janis-DT modificado para medidas do efeito eletro-óptico.

2.4.2.- MÉTODO AC

Nesse método não iremos medir diretamente o coeficiente de absorção, mas sim variações de intensidades de luz. No apêndice II temos que a variação de intensidade relativa está relacionada com o coeficiente de absorção relativa por (II-8):

$$\frac{\Delta K(\lambda, \vec{E})}{K(\lambda, 0)} = \frac{\Delta I(\lambda, \vec{E})}{I(\lambda, \vec{E})} \cdot \frac{1}{xK(\lambda, 0)}$$

e de (II-1) temos:

$$I(\lambda, E) = I_0(\lambda) \exp (-K(\lambda, \vec{E}) \cdot x) \quad (8)$$

Então para obtermos o coeficiente de absorção relativa $\Delta K/K(\lambda, E, T)$, precisamos conhecer os parâmetros $\Delta I, I, I_0$, como função de (λ, E, T) . O esquema de medidas é dado na figura 10.

Medida de I_0 : (criostato sem amostra)

O feixe de luz da figura (10), é produzido por uma lâmpada de Deutério, 45 watts da Bausch-Lomb, que é alimentada por uma fonte estabilizada, para atenuar o efeito de modulação da rede (60 ciclos). Antes de atingir o criostato (sem amostra), a energia do feixe de luz é previamente selecionada, com uma determinada largura de banda, por meio de um monocromador de alta intensidade da Bausch-Lomb(36-86-25), dotado de lentes de quartzo que focalizam o feixe na "amostra". O "chopper" é então acionado e o feixe de luz que atravessaria a amostra sofre uma modulação juntamente com um segundo feixe produzido por uma lâmpada alimentada por baterias. Esse segundo feixe é transformado em pulsos elétricos através de um LDR (Light Dependent Resistor), fornecendo assim o sinal de referência para o "Lock-in". O feixe modulado, atinge a fotomultiplicadora EMI - 9558 - QB, que é ali

FIGURA 10 : Arranjo experimental para medida do efeito eletro-óptico, utilizando campo elétrico AC.

mentada por uma fonte de alta tensão estabilizada. O sinal da fotomultiplicadora é levado até o "Lock-in", e então o valor de $\Delta I = I - I_0 = I_0$ é monitorado por um registrador.

Medidas de ΔI e I

Com a amostra montada, e dispensando o uso do "chopper" o feixe incidente no cristal perturbado pelo campo elétrico AC (10^5 V/cm f ~ 350 Hz), sofre pequena modulação, que é transformado em pulsos elétricos pela fotomultiplicadora. O sinal (AC + DC), é então levado ao "Lock-in", e a um amplificador DC (Keythley 601) simultaneamente. A monitoração do "Lock-in" é feita por um canal do registrador, e nos dá o valor de ΔI , enquanto que o amplificador DC, nos dá o valor de I , que é monitorado no outro canal.

Utilizando "Lock-in" de alta sensibilidade, P.A.R.124A, com o pré-amplificador P.A.R.116, consegue-se medir variações de $\Delta K/K$ da ordem de 10^{-5} .

OBS I: Os resultados desse trabalho, foram obtidos pelo método DC devido a maior facilidade para a utilização do método, já que os valores de $\Delta K/K$ são da ordem de 10^{-2} .

OBS II: A temperatura das medidas eletro-ópticas, foi monitorada por um termistor CGR 2178, da Lake Shore, o qual foi calibrado a partir do termistor CGR 2226, de calibração fornecida pela Lake Shore.

Medidas com os dois termistores já calibrados, revelaram que ambas as faces da amostra, estão na mesma temperatura.

III - D E F E I T O S . S U B S T I T U C I O N A I S F O R A D E C E N T R O E S U A S P R O P R I E D A D E S

Sack and Moriarty⁽¹²⁾, medindo constante dielétrica e Lombardo and Pohl⁽¹³⁾ com medidas de efeito eletro-calórico do sistema $\text{KCl}:\text{Li}^+$, foram os primeiros a observar efeitos paraelétricos, a baixa temperatura, devido a defeitos substitucionais fora de centro.

O sistema $\text{KCl}:\text{Li}^+$, tornou-se então, caso modelo para o tratamento teórico do efeito fora de centro, permitindo o aparecimento de modelos, que previam a existência de outros ions fora de centro, com orientações e deslocamentos específicos.

3.1.- MODELO DO ION PONTUAL POLARIZÁVEL

Esse modelo foi elaborado pelo grupo de Wilson⁽¹⁴⁾. Quando um ion $X (\text{K}^+)$, é substituído por um outro $Y (\text{Li}^+)$, numa determinada matriz $\text{XM} (\text{KCl})$, a energia total relativa ao cristal perfeito (XM), é expressa como uma função da posição do ion defeito e dos parâmetros que determinam o deslocamento dos 26 ions que circundam o defeito (até os terceiros primeiros vizinhos). Por processos iterativos, a energia total que é uma soma das energias eletrostáticas (monopolo-monopolo), (monopolo-dipolo), (dipolo-dipolo), e da energia de repulsão relativa a rede perfeita, é minimizada. Dessa maneira, o sistema $\text{KCl}:\text{Li}^+$, apresentou uma configuração de energia mínima na orientação $\langle 111 \rangle$, com um deslocamento do ion Li^+ de aproximadamente $1.16\text{\AA}$. Esse mesmo cálculo foi aplicado a outros sistemas, e em alguns

casos as previsões não concordam com recentes resultados experimentais, (ver tabela 3). É interessante notar a importância dos parâmetros repulsivos, pois uma variação de aproximadamente $\pm 5\%$, provoca para o $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, um deslocamento de $0.22\text{\AA}$ para $1.6\text{\AA}$, mostrando quanto é sensível a escolha desses parâmetros.

3.2.- O MODELO DA CASCA

Na mais simples forma desse modelo, cada ion é considerado como sendo um caroço de carga X e de uma casca de carga Y , sendo sua carga total $Z = Y + X$ ⁽¹⁵⁾. O caroço e a casca estão ligados por molas de constante elástica k , dando uma polarizabilidade finita ($Y^2 e^2 k^{-1}$) para o ion.

Para interpretar a configuração de equilíbrio de ion Ag^+ em RbCl ⁽¹⁾⁽²⁾, como sendo $\langle 110 \rangle$, Kleppman⁽¹⁶⁾ propôs uma deformação na casca (esférica), do tipo quadrupolar, minimizando assim a energia da configuração $C_{2v} \langle 110 \rangle$, mas não a configuração $C_{3v} \langle 111 \rangle$. Permitindo relaxação até os segundos primeiros vizinhos, a configuração de equilíbrio calculada⁽¹⁶⁾ para o ion Ag^+ em RbCl e RbBr , foi na direção $\langle 110 \rangle$.

3.3.- EFEITO PSEUDO JAHN-TELLER

Centros metálicos como o Ag^+ e Cu^+ , possuem transições de paridade proibida do tipo:

$$(u-1)d^{10} \rightarrow (u-1)d^9 \text{ us}$$

onde: $u = 5$ para Ag^+

$u = 4$ para Cu^+

Estas transições tornam-se parcialmente permitidas num campo cristalino cúbico, devido as interações eletrôn-fonon com paridade ímpar nos modos de vibração da rede, dando assim um aumento na absorção UV, com uma pequena força do oscilador, que aumenta com a temperatura ($f \sim 0.001$)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾. Em contraste com o comportamento aproximadamente linear da força do oscilador como função da temperatura para o Cu^+ em KCl, KBr, KI⁽¹⁹⁾, foi observado⁽²⁰⁾ para o RbCl:Ag^+ e RbBr:Ag^+ , um comportamento anormal da força do oscilador como função da temperatura. Para compreender o problema, Sittig⁽¹¹⁾ fez aproximações teóricas, o qual considerou a interação do íon metálico (M^+), com seus primeiros vizinhos (X^-), e tratou o sistema como quasimolecular $M^+X_6^-$.

O efeito fora de centro introduzido por Sittig⁽¹¹⁾, pode ser descrito com um formalismo similar ao utilizado para descrever o efeito Jahn Teller, com uma forma especial nas interações eletrôn-rede. Utilizando teoria de perturbação até 2ª ordem e considerando efeitos anarmônicos para baixas temperaturas, isto é, não considerando o termo da energia potencial devido as dilatações das dimensões da rede, Sittig obteve a seguinte expressão para a energia potencial:

$$E_{\text{pot}}(Q_-) = [\alpha_- - \beta_- + \gamma_-(T)] |Q_-|^2 + \xi_- |Q_-|^4 + \eta_- \sum_{\substack{i,j=1,2,3 \\ i \neq j}} (Q_{-i})^2 (Q_{-j})^2 \quad (9)$$

onde: Q_j são os modos de vibração (coordenadas generalizadas), ver figura (11),

onde: $Q = \{Q_1^+, \dots, Q_1^+, Q_1^-, \dots, Q_9^-\}$

$Q_+ = \{Q_1^+, \dots, Q_6^+\}$

$Q_- = \{Q_x, Q_y, Q_z\}$

Q_{-i} , refere-se ao i-ésimo termo do conjunto Q_-

FIGURA 11 : Modos de vibração do modelo quasi-molecular.

α_- = parte isotrópica do oscilador na aproximação harmônica
 $\beta_i = - \langle \psi | |V_i|^2 + V_{ii} | \psi \rangle$, é o termo em 2ª ordem de perturbação (desloca o ponto de mínima do oscilador).

$\gamma_-(T) |Q_-|^2 \sim |Q_-|^2 \sum_{j \neq x,y,z} \langle E_j(T) \rangle$ onde: $E_j(T)$ é o valor médio da energia do oscilador, em função da temperatura (kT)

$\xi_- |Q_-|^4 + n_- \sum_{i,j \neq x,y,z} (Q_{-i})^2 (Q_{-j})^2$ é o termo anarmônico e deve ser considerado para $\beta_- > \alpha_-$.

Da teoria de absorção, tem-se para baixas temperaturas que:

$$f \propto |Q_-|^2 \quad (10)$$

onde: f é a força do oscilador de uma determinada transição.

Determinando as coordenadas Q_- para a posição de equilíbrio do ion metálico (energia mínima) como função da temperatura, obtem-se de (10) o comportamento da força do oscilador em função da mesma.

Desta maneira, Sittig⁽¹¹⁾ encontrou 4 casos distintos:

I CASO: $\beta_- \gg \alpha_- + \gamma_-(T)$ Similar ao efeito Jahn Teller estático.

Se o sistema é fora de centro com o mínimo da energia deslocada na direção $\langle 111 \rangle$, isto é: $|Q_x| = |Q_y| = |Q_z| = \frac{|Q_-|}{\sqrt{3}}$, encontra-se que:

$$|Q_{-i}|^2(T) = \frac{\alpha_- - \beta_- + \gamma_-(T)}{2(n_- + \xi_-)} \quad (11)$$

como: $\beta_- \gg \alpha_- + \gamma_-(T)$,

então: $|Q_i|^2(T)$, independe da temperatura. Portanto de (10) tem-se que a força do oscilador é constante em função da temperatura.

$$f \sim \text{cte} \quad (12)$$

II CASO: $\beta_- > \alpha_- + \gamma_- (T < T_c)$

$$\beta_- < \alpha_- + \gamma_- (T > T_c)$$

Em analogia com o Caso I, obtem-se que a medida que a temperatura aumenta, o termo quadrático da energia potencial diminui, tornando-se zero para $T = T_c$, restando apenas contribuições de quarta potência. Isso significa que a probabilidade do ion estar em posição fora de centro localizado diminui com o aumento da temperatura, passando a mover-se ao longo de um tubo cilíndrico entre as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ via $\langle 110 \rangle$, que aumenta as dimensões com a temperatura.

- para $T < T_c$, tem-se grande semelhança com o Caso I, com $|Q_-|^2$ linear em $(-T)$, portanto de (10) tem-se que:

$$f \propto -T \quad (13)$$

- para $T = T_c$, temos transição fora de centro em centro, com um mínimo para a força do oscilador.

- para $T > T_c$, Sittig obteve que a maior contribuição para a energia potencial é devido ao termo em $|Q_-|^4$. Sendo assim obteve-se um potencial essencialmente em centro com:

$$f \propto \sqrt{T} \quad (14)$$

III CASO: $\beta_- \sim \alpha_- + \gamma (0)$

De maneira semelhante ao caso anterior, Sittig obteve um potencial anarmônico em centro com:

$$f \propto \sqrt{T} \quad (14)$$

IV CASO: $\beta_- < \alpha_- + \gamma (0)$

Considerando somente o termo quadrático, Sittig obteve um potencial harmônico em centro com:

$$f \propto T \quad (15)$$

A figura (12), nos dá o comportamento da energia potencial e da força do oscilador como função da temperatura, para os quatro casos obtidos por Sittig⁽¹¹⁾.

A dependência da força do oscilador com a temperatura, é determinada pelas interações (eletron-rede) responsáveis pela transição eletrônica. Para sistemas fora de centro, as interações responsáveis são as estáticas, e para sistemas em centro, as interações dinâmicas predominam.

A tabela (3), expõe para diversos sistemas o comportamento da força do oscilador, juntamente com resultados experimentais paraelétricos sobre deslocamentos e orientações de impurezas, processos de relaxação e resultados teóricos de deslocamentos e orientações a partir do modelo de íon pontual polarizável.

3.4.- CLASSIFICAÇÃO

Os centros paraelétricos são classificados fundamentalmente com base nos mecanismos de relaxação, que podem ser expli-

FIGURA 12 : Comportamento da energia potencial e da
força do oscilador em função da tempera⁽¹¹⁾
tura, previsto pelo modelo de Sittig .

ION METÁLICO	MATRIZ	FORÇA DO OSCILADOR CASO	EXPERIÊNCIAS PARAELETRICAS		PROCESSO DE RELAXAÇÃO	CALCULOS - ION PONTUAL
			ORIENTAÇÃO	MOMENTO DIPOLAR (eÅ)		ORIENTAÇÃO E MOMENTO DIPOLAR
Ag ⁺	RbI	I*	<111>*	1.16*	ITC em 25K Tunel. T < 5K Tunel.	em centro <111> 0.54
	RbBr	II	<110>*	0.95* ou 1.34*		
	RbCl	II	<110>	0.95		
	KI	IV	<110>	0.78		
	KBr	IV			? ITC ausente p/ T > 10K*	em centro em centro em centro
	KCl	IV				
	NaCl					
	CsI					
Cu ⁺	CsBr	II*				
	RbI			1.4	ITC em 91K	
	RbBr			1.7	ITC em 88.5K	<111> 1.85
	RbCl			1.22	ITC em 67K	<111> 1.65
	KI	I	<111>	2.6	ITC em 84K	
	KBr	I		1.92	ITC em 70K	
	KCl	I	<111>	1.49	ITC em 62.5K	<111> 1.36
	NaCl	III				<111> 0.2
Li ⁺	KCl		<111>	1.19		<111> 1.16

TABELA II: Comportamento da força do oscilador, orientações e deslocamentos obtidos através de experiências para elétricas, processos de relaxação e cálculos teóricos a partir do modelo de ion pontual, para orientação e momento dipolar de diversos sistemas.

* presente trabalho

cados por processos clássicos ou quânticos.

O mecanismo de relaxação mais comum para um sistema de dipolos elétricos com duas possíveis orientações (A e B), os quais possuem diferença de energia devido ao campo elétrico aplicado, é o movimento por ativação térmica sobre a barreira de potencial, figura (13a). A taxa de relaxação desse processo depende do campo elétrico aplicado e da exponencial do inverso da temperatura (relação de Arrhenius).

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp (- \Delta U/kT)$$

Esse tipo de relaxação foi observado⁽²¹⁾ experimentalmente em vários halogenetos alcalinos dopados com Cu^+ , e em RbI:Ag^+ .

Outro processo de relaxação é o tunelamento, (processo quântico). Para compreendê-lo, podemos utilizar o modelo de duplo poço de potencial em uma dimensão⁽²²⁾ e as soluções da equação de Schrodinger para o oscilador harmônico simples. Dessa maneira pode-se notar que o tunelamento através da barreira de potencial se dá, devido ao entrelaçamento dos estados de dipolos localizados em cada poço, com uma frequência Δ/h , onde Δ é o "splitting" de tunelamento figura (13b). Compreendido o modelo em uma dimensão, pode-se estendê-lo para três dimensões, caso realístico⁽²³⁾, onde temos 6, 8 e 12 poços de potenciais.

Se o sistema é exposto a um campo elétrico (ou de pressão), com $\vec{p}E$ ou $\alpha S \gg \Delta$, a igualdade entre os multipoços de potenciais é removida. Os estados de tunelamento tornam-se mistos e os autos-estados da partícula tornam-se estados elétricos (ou elásticos) localizados. As transições entre esses estados locali

FIGURA 13 : Ilustração sobre os mecanismos de relaxação.

zados, podem ser descritas por processos de tunelamento assistido por fonons⁽²⁴⁾, que envolvem o tunelamento através da barreira e a emissão ou absorção de fonons para acomodar a diferença de energia $\vec{p} \cdot \vec{E}$, (ou $\propto S$), figura (13c). O tratamento teórico⁽²⁵⁾ (26), mostrou que a taxa de relaxação desse processo deve ser proporcional ao quadrado do elemento de matriz de tunelamento Δ^2 , e para baixas temperaturas onde o processo de um só fonon é dominante, proporcional a T^{-1} . Foi observado experimentalmente⁽⁵⁾ (27) uma dependência em T^{-4} para altas temperaturas, que foi explicada⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾ por processos de multifonons, que é dominante para altas temperaturas.

O acoplamento defeito-rede, é acompanhado pelo acoplamento do momento de dipolo elástico com o campo de fonons, que pode ser considerado homogêneo sobre todos os defeitos para fonons de grande comprimento de onda envolvendo processo de um só fonon. Nessa aproximação o mesmo parâmetro de "splitting" que aparece em experimentos de alinhamento para elástico, fornece a constante de acoplamento entre o dipolo e os fonons. Então é de se esperar um aumento na taxa de relaxação com o aumento do valor do momento de dipolo elástico ($\tau \propto \alpha^2$, figura (13c)). Foi observado experimentalmente para o (OH^-) ⁽⁵⁾, que o momento de dipolo elástico aumenta com o parâmetro de rede, e que a taxa de relaxação diminui com o aumento do parâmetro de rede, contrariando o esperado.

Uma explicação qualitativa foi dada por Pirc and Gosar⁽³⁰⁾ e Shore⁽³¹⁾, quando deixaram de considerar um dipolo "nu" num campo cristalino e passaram a considerar um dipolo "vestido" por uma forte distorção não cúbica da rede (dipolo elástico), en

tôrno do defeito. Esse vestimento aumenta o momento de inercia efetivo do dipolo, dificultando a reorientação e é chamado de "POLARON MODEL". Cálculos⁽³⁰⁾⁽³¹⁾, mostram que o quadrado do elemento de matriz efetivo de tunelamento Δ^2 consiste do quadrado do elemento de matriz de tunelamento numa vizinhança cúbica Δ_0 , multiplicado por um fator de vestimento ou renormalização, $\exp(-D_0)$, que deve ser considerado para distorções não cúbicas da rede. Esse parâmetro de vestimento D_0 , contém além das constantes do espectro de fonons e a massa dos primeiros vizinhos, o quadrado do momento de dipolo elástico, figura (13d). Os sistemas RbCl, RbBr:Ag⁺, evidenciam claramente a influência do efeito "polaron" no processo de reorientação.

3.5.- RESULTADOS (RbCl, RbBr, RbI:Ag⁺), ANTERIORES A ESSE TRABALHO.

3.5.1.- RbCl:Ag⁺

Dreybrodt⁽²⁰⁾, observando a dependência da força do oscilador com a temperatura, encontrou um ponto de mínima em 60K. Esse comportamento pode ser classificado como Caso II proposto por Sittig⁽¹¹⁾ (comportamento fora de centro para baixas temperaturas). Cálculos semiclássicos de potencial estático⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ para o ion Ag⁺, mostraram um deslocamento de 0.25Å na direção <111> e separados por uma barreira de aproximadamente 10⁻²eV. Cálculos com o modelo de ion pontual, por Wilson⁽³²⁾, mostraram um deslocamento de 0.54Å na direção <111> .

A primeira prova experimental de comportamento para o elé

trico a baixa temperatura, foi obtida com medidas de efeito eletrocalórico, as quais apresentaram anisotropia para altos campos indicando uma orientação dipolar $\langle 111 \rangle$, com valor do momento de dipolo igual a $p \sim 0.85 \text{ eÅ}$.

Medidas de ressonância paraelétrica⁽³³⁾ em função da frequência, da concentração de Ag^+ , e da orientação do cristal, mostraram um momento de dipolo de $p \sim 0.95 \text{ eÅ}$, com um "splitting" de tunelamento menor que $\Delta < 0.1 \text{ cm}^{-1}$. A orientação dipolar proposta⁽³³⁾ foi na direção $\langle 111 \rangle$, se as reorientações aconteciam entre os primeiros vizinhos, e na direção $\langle 110 \rangle$ se as reorientações aconteciam entre os segundos primeiros vizinhos.

Medidas no infravermelho realizadas por Kirby⁽³⁴⁾, revelaram três modos de absorção resonantes em 21, 26 e 37 cm^{-1} . Kirby⁽³⁴⁾ argumentou que essa estrutura não era compatível com o modelo fora de centro na direção $\langle 111 \rangle$, mas sim na direção $\langle 110 \rangle$ pois as mudanças na absorção dos três componentes concordavam qualitativamente com o esperado para reorientação de dipolos elétricos e elásticos orientados na direção $\langle 110 \rangle$ com momento de dipolo $p \sim 0.1 \text{ eÅ}$.

Hanson⁽³⁵⁾ através de medidas dielétricas abaixo de 0.3K, determinou uma orientação dipolar na direção $\langle 111 \rangle$, com um momento de dipolo elétrico $p \sim 1.0 \text{ eÅ}$, e com medidas elásticas indicou um contraste para a simetria do dipolo elástico com orientação $\langle 100 \rangle$.

Medidas de calor específico efetuadas por Rollefson⁽³⁶⁾ apresentou anomalias, e quando estudadas juntamente com o valor da entropia para o ion Ag^+ , mostraram que somente uma parte dos ions Ag^+ participavam do processo de reorientação.

Kapphan e Luty⁽¹⁾, com medidas eletro-ópticas, obtiveram resultados conclusivos para as propriedades estáticas e dinâmicas do sistema RbCl:Ag^+ . O valor do momento de dipolo obtido foi de 0.78 eÅ , orientado na direção $\langle 110 \rangle$, e que a reorientação poderia ser efetuada por dois processos com diferentes taxas. Este comportamento de relaxação é quantitativamente explicado para dipolos orientados na direção $\langle 110 \rangle$, com o processo de relaxação entre os seus segundos primeiros vizinhos (90°), predominante sobre a reorientação entre os seus primeiros vizinhos (60°), ("POLARON MODEL"). A observação do tempo de relaxação em função da temperatura e do campo elétrico, indicou um processo de reorientação por tunelamento assistido por fonons para $T < 5\text{K}$ e reorientação termicamente ativada para altas temperaturas.

Utilizando o modelo para dois processos de relaxação com diferentes taxas, a maioria das discrepâncias citadas anteriormente, deixam de existir e confirmam ainda mais os resultados de Kapphan e Luty.

3.5.2.- RbBr:Ag^+

A dependência da força do oscilador com a temperatura⁽¹⁸⁾, é semelhante ao RbCl:Ag^+ , sendo classificado como sistema fora de centro a baixa temperatura (Caso II), com o mínimo da força do oscilador situada para temperatura de 80K . Medidas eletrocalóricas⁽⁵⁾ abaixo de 4K , deram com alta precisão um resultado negativo com um momento de dipolo $p < 5.10^{-3} \text{ eÅ}$ e cálculos de Wilson⁽³²⁾ mostraram uma posição em centro.

Medidas eletro-ópticas com campo elétrico modulado nas várias bandas do ion Ag^+ , mostraram ser proporcional a $(E/T)^2$, dando uma forte indicação de um processo de reorientação. A anisotropia desse efeito excluiu as posições fora de centro nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ e quando comparado com o comportamento esperado para dipolos na direção $\langle 110 \rangle$, pareciam razoáveis mas não decisivos. Sittig⁽¹¹⁾ explicou esse comportamento assumindo que o Ag^+ não estava realmente definido numa posição fora de centro na direção $\langle 110 \rangle$, mas poderia mover-se dentro de um tubo cilíndrico orientado na direção $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$, com alta probabilidade de permanecer na direção $\langle 110 \rangle$.

Medidas eletro-ópticas⁽¹¹⁾ a 20K, mostraram um pequeno valor para o momento de dipolo $p \sim 0.27 \text{ eÅ}$. Comparando esses resultados negativos do efeito eletrocalórico⁽³⁷⁾, assumiram que a reorientação dipolar deveria estar congelada entre 20K e 4K.

Finalmente Kapphan e Luty⁽¹⁾ com medidas eletro-ópticas fixaram a orientação como sendo na direção $\langle 110 \rangle$ com um momento de dipolo $p \sim 0.95 \text{ eÅ}$ e com o mesmo processo de relaxação encontrado para o $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$, mas com uma menor taxa de relaxação. Verificaram também que para temperaturas inferiores a 5K, o processo de relaxação dominante era de um só fonon.

3.5.3.- $\text{RbI}:\text{Ag}^+$

Jimenez et al⁽⁸⁾, foram os primeiros a investigar o sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$. Utilizando medidas de absorção óptica UV, mostraram a existência de três bandas de absorção (4.81, 4.94, 5.13 eV). Introduzindo pressão uniaxial conseguiram observar acréscimos e de

créscimos nessas absorções para pressão aplicada nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, com o alinhamento dipolar obedecendo a lei de Curie ($1/T$). O dicroísmo não foi observado para pressão aplicada na direção $\langle 100 \rangle$, excluindo assim a possibilidade do ion estar fora de centro nas direções $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ normal. Observaram também que para pressão uniaxial aplicada na direção $\langle 111 \rangle$ os resultados favoreciam o modelo fora de centro na direção $\langle 111 \rangle$ e para pressão aplicada na direção $\langle 110 \rangle$, o modelo $\langle 110 \rangle$ planar era favorecido. A mesma técnica mostrou que a reorientação dos dipolos se dava acima de 27K, pois abaixo dessa temperatura eles mostraram estar congelados.

Observando o comportamento de relaxação dipolar elétrica e elástica do ion Ag^+ em RbCl e RbBr , Jimenez et al⁽⁸⁾, esperavam um maior deslocamento fora de centro devido ao aumento do efeito de vestimento e a altura da barreira de potencial, dando esse forte congelamento na reorientação dos dipolos. Observaram também que o comportamento óptico e elasto-óptico do sistema $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ não correspondia aos sistemas $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ e $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$ pois a tendência esperada para a posição de centro em função da rede hospedeira não era obedecida, figura (14). A banda de menor energia para o $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ (4.81 eV), mostrou efeito elasto-óptico com sinal oposto quando comparado com o $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ e $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$. Resultados eletro e elasto-óptico, mostraram para o $\text{RbCl}:\text{Ag}^+$ e $\text{RbBr}:\text{Ag}^+$ que o tensor dipolo elástico era na forma de um "charuto", com o eixo maior do tensor λ , paralelo ao deslocamento fora de centro (dipolo elétrico) e com momento de transição da banda de menor energia, paralelo ao eixo do dipolo (polarização ∇). O efeito de sinal contrario encontrado em $\text{RbI}:\text{Ag}^+$, poderia ser

FIGURA 14 : Comportamento da posição de máximo da banda de absorção óptica do ion Ag^+ em RbCl, RbBr e RbI, como função do paramento de rede.

devido a duas possibilidades:

i - O defeito do ion Ag^+ , como em RbCl e RbBr , é um "charuto", mas a transição não é polarizada paralela ao eixo do dipolo mas sim perpendicular ao eixo (polarização π).

ii - A banda de menor energia é polarizada paralela ao eixo do dipolo, mas o dipolo elástico é no formato de uma "panqueca", alinhada paralela ao eixo de pressão.

Somente com as medidas elasto-ópticas, Jimenez et al⁽⁸⁾ não puderam decidir definitivamente sobre o formato do dipolo e concluíram que somente medidas eletro-ópticas poderiam dar resultados definitivos sobre a orientação e simetria do dipolo.

Com medidas de ITC, conseguiram observar um pico de corrente de despolarização em aproximadamente 23.4K, com uma energia de ativação para a reorientação de $\Delta U \sim 63\text{meV}$, com uma constante de tempo da ordem de 10^{-12} seg. Determinando a concentração de dipolos por análise de absorção atômica, as medidas de ITC apresentaram um momento de dipolo elétrico $p \sim (0.64 \pm 0.06) \text{ eÅ}$.

Li et al^(38,39) utilizando técnica de ITC com pressão uniaxial, obtiveram resultados que poderiam ser descritos pelos modelos de orientações dipolares com o tensor dipolo elástico tendo a forma de um "charuto", com eixo maior orientado na direção $\langle 111 \rangle$, ou $\langle 110 \rangle$ com reorientações à 90° no plano $\langle 100 \rangle$.

IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1.- ABSORÇÃO ÓPTICA

4.1.1.- RbI:Ag⁺

Devido a grande facilidade dos ions Ag⁺ substitucionais se aglomerar, como é visto no RbCl, RbBr⁽²⁾, fiz um estudo através de absorção óptica na região UV, entre 3.6 eV e 5.2 eV, para observar a cinética da formação de aglomerados à temperatura ambiente. Os resultados obtidos estão na figura (3), onde o cristal não "quenched" refere-se a uma amostra que depois de "quenched" permaneceu longo tempo a temperatura ambiente (30 dias). Envelhecido 2:00 horas, refere-se a uma amostra que depois de "quenched" permaneceu cerca de 2:00 horas a temperatura ambiente antes da medida de absorção ser efetuada. Pequenas modificações no coeficiente de absorção óptica já são perceptíveis na região de 4.3 eV referente a banda de aglomerados, para uma amostra envelhecida apenas 2:00 horas. Efeitos maiores são registrados na banda de 5.0 eV que correspondem as transições eletrônicas do Ag⁺ em RbI, ($4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$)⁽¹⁾. Esses resultados evidenciam a facilidade do ion Ag⁺ na matriz RbI de se aglomerar à temperatura ambiente, implicando a necessidade do "quench" seguido de um rápido resfriamento a baixa temperatura (~77K), num tempo máximo de 2 horas.

O comportamento do coeficiente de absorção óptica para uma amostra "quenched" foi estudado em função da temperatura

(13.0K a 250K) na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, figura (15). Nessa região, com amostras dopadas por difusão, observa-se 4 bandas de absorção com os máximos situados (momento de ordem 1) em 4.82, 4.93, 5.12 e 5.47 eV, para temperatura de 22K e que essas bandas deslocam-se para baixas energias a medida que a temperatura aumenta. Amostras dopadas no crescimento apresentam um espectro óptico com diferenças na posição do máximo e na razão entre as amplitudes das bandas (ver capítulo 2.1.1.3, e figura 2).

Utilizando métodos computacionais (ver Apêndice III), foi possível ajustar as três primeiras bandas de absorção como sendo uma soma de distribuições Gaussianas, sendo que cada distribuição pode ser representada por:

$$G_i(\lambda, T) = A_i \exp \left(- \frac{(x - x_{oi})^2}{2 \beta_i^2} \right) \quad (17)$$

onde os parâmetros A_i , β_i , x_{oi} , são facilmente determinados, (Apêndice III). Na figura 16 temos os resultados e o ajuste teórico do coeficiente de absorção óptica em função da energia, no intervalo de 4.6 e 5.6 eV, à temperatura de 22.2K.

Encontrado os parâmetros e fazendo uso da fórmula de Smákula⁽¹⁰⁾, foi possível obter a força do oscilador relativa como função da temperatura para cada banda separadamente. A figura (17), apresenta os resultados normalizados para a soma das três bandas na temperatura de 250K. Em todos os casos a força do oscilador apresentou um pequeno acréscimo com a temperatura. Utilizando o modelo proposto por Sittig⁽¹¹⁾, para o comportamento da força do oscilador como função da temperatura, pode-se interpretar esse comportamento como sendo causado por uma distor-

FIGURA 15 : Espectro óptico na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, em função da temperatura para uma amostra de $\text{RbI}:\text{Ag}^+$.

FIGURA 16 : Resultados experimentais e o ajuste teórico do coeficiente de absorção óptica para uma amostra de RbI:Ag⁺ à temperatura de 22K, na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, juntamente com o ajuste teórico para as três primeiras bandas.

ooo Medidas experimentais

+++ Resultados teóricos obtidos para cada banda, quando ajustadas a partir de uma distribuição Gaussiana.

— Soma das distribuições Gaussianas das três primeiras bandas (coeficiente de absorção óptico teórico).

FIGURA 17 : Comportamento da força do oscilador em função da temperatura, para o sistema RbI:Ag⁺.

oooo-referente a banda com máximo em 251 nm

xxxx-referente a banda com máximo em 258 nm

++++-referente a banda com máximo em 242 nm

●●●●-soma da força do oscilador das três bandas

QBS: Todos os resultados foram normalizados para a soma igual a 1 na temperatura de 250K.

ção estática de paridade ímpar do centro, devido a posição fora de centro do íon metálico na direção $\langle 111 \rangle$. (Capítulo 3.3).

Medidas eletro-ópticas com técnicas DC, apresentaram uma constante de absorção K, para campos elétricos aplicados nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, com dependência aproximadamente quadrática em (E/T) para temperaturas superiores a 19.5K, figura (18). Abaixo dessa temperatura ($\sim 19.5K$), os dipolos mostraram estar congelados com um tempo de relaxação maior que 10 seg., figura (19). Essas medidas também confirmam os resultados previsto pelo modelo de Sittig, (deslocamento fora de centro na direção $\langle 111 \rangle$), pois não foram observadas variações no coeficiente de absorção relativa com sensibilidade de 5.10^{-4} , quando o campo elétrico é aplicado na direção $\langle 100 \rangle$. Sob mesmas condições de intensidade de campo elétrico, temperatura e comprimento de onda da luz incidente, observa-se variações de $36,8.10^{-3}$ para orientação $\langle 111 \rangle$ e $24,7.10^{-3}$ para orientação $\langle 110 \rangle$, figura(18). Esses resultados confirmam a exclusão do íon estar deslocado fora de centro na direção $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ normal, inicialmente obtido por Jiménez⁽⁸⁾.

O efeito eletro-óptico em função da energia do feixe de luz incidente, para campo elétrico DC de $E \sim 1,32.10^5$ V/cm aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ à temperatura 22.2K, é dado na figura (20). Comportamento semelhante é observado quando o campo elétrico é aplicado na direção $\langle 110 \rangle$. Os acréscimos e decréscimos observados na coeficiente de absorção com aplicação de campo elétrico, indicam que temos para as bandas centradas em 4.82 e 5.12, transições predominantes perpendiculares ao eixo do dipolo elétrico ($\Delta K > 0$, polarização π), e para as bandas centradas em 4.93 e 5.47 eV, transições predominantes paralelas ao eixo do dipolo

FIGURA 18a : Comportamento do coeficiente de absorção relativa em função de $(E/T)^2$. A linha cheia representa o cálculo para dipolos com momento $p \sim 1.16 \text{ eÅ}$ orientados na direção $\langle 111 \rangle$.

- $E(111) = 1.32 \times 10^5 \text{ V/cm}$
- $E(111), T = 22.2 \text{ K}$
- △△△ $E(110), T = 22.2 \text{ K}$
- $E(100), \lambda = 242 \text{ nm}$
- ■ ■ $E(100), \lambda = 251.5 \text{ nm}$

RbI : Ag⁺

FIGURA 18b : Comportamento do coeficiente de absorção relativa em função de $(E/T)^2$. A linha cheia representa o calculado para dipolos orientados na direção $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$, e com momento de dipolo $p \sim 0.95 \text{ eÅ}$ se somente existe transições $\mathcal{M}(1\bar{1}0)$ e $p^* \sim 1.34 \text{ eÅ}$ se as transições $\mathcal{M}(1\bar{1}0)$ e $\mathcal{M}(001)$ possuem mesmos momentos de ordem 0 e 1. $\bullet\bullet\bullet E(111)=132 \text{ KV/cm}$; $\circ\circ\circ E(111)$, $T=22.2\text{K}$; $\Delta\Delta\Delta E(110)$, $T=22.2\text{K}$; $\diamond\diamond\diamond E(100)$, $\lambda=242 \text{ nm}$; $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge E(100)$, $\lambda=251.5 \text{ nm}$.

FIGURA 19 : Tempo de relaxação medido através de técnicas de ITC e Eletrodicroísmo.

FIGURA 20 : Comportamento do coeficiente de absorção óptica e do coeficiente de absorção óptica relativa na região UV compreendida entre 4.6 e 5.6 eV, à temperatura de 22.2K, sob campo elétrico de : $E \sim 1,32 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$, paralelo ao vetor de propagação da luz.

- Coeficiente de absorção óptica
- oooo Coeficiente de absorção óptica relativa para campo elétrico aplicado na direção $\langle 111 \rangle$
- Coeficiente de absorção óptica relativa para campo elétrico aplicado na direção $\langle 110 \rangle$
- ++++ Coeficiente de absorção óptica relativa para campo elétrico aplicado na direção $\langle 100 \rangle$

($\Delta K < 0$, polarização σ). Adicionando esses resultados aos elasto-ópticos obtidos por Jimenez⁽⁸⁾, conclue-se que o defeito dipolar (tensor dipolo elástico) tem um formato de um "charuto" com o eixo maior λ orientado na direção do deslocamento fora de centro. Supondo que a banda com máximo em 5.12 eV, seja devido somente a transições perpendiculares ao eixo do dipolo (polarização π), isto é, fator de anisotropia ($g = K_{\parallel}/K_{\perp}$) igual a zero e utilizando as expressões para a absorção óptica em função de pE/kT , (tabela 1), consegue-se bons ajustes para os resultados experimentais, quando tem-se momento de dipolo elétrico (p) igual a $p = 1.16 \pm 0.05$ eÅ para o dipolo orientado na direção $\langle 111 \rangle$. Para o RbCl:Ag^+ e RbBr:Ag^+ , Kapphan e Lüty⁽¹⁾, observaram que a magnitude relativa e a direção do comportamento eletro-óptico para duas bandas D_1 e D_2 , eram consistentes com duas inequivalentes transições perpendiculares ao eixo do dipolo $\langle 110 \rangle$ com a banda D_1 tendo polarização π_{001} e a banda D_2 polarização $\pi_{1\bar{1}0}$. Utilizando o mesmo raciocínio para o RbI:Ag^+ , isto é, supondo que as bandas com máximos em 4.82 e 5.12 eV, são transições tipo π que podem ser subdivididas em $\pi = \pi_{001} + \pi_{1\bar{1}0}$, e ainda se a transição $\pi_{001} = 0$, isto é, momento de ordem 0 igual a zero, consegue-se um bom ajuste para os resultados experimentais quando se tem momento de dipolo $p = 0.95 \pm 0.05$ eÅ, orientado na direção $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$ (tabela 2). Se a transição $\pi = \pi_{001} + \pi_{1\bar{1}0}$ com as componentes π_{001} e $\pi_{1\bar{1}0}$ possuindo mesmos momentos de ordem 0 e 1, os resultados experimentais são bem ajustados para o modelo dipolar na direção $\langle 110 \rangle$ restrito com momento de dipolo $p = 1.34 \pm 0.05$ eÅ, ver figuras 18a, 18b.

Utilizando o valor da constante de absorção (K) ajus-

tada através de Gaussiana para a banda com máximo em 4.93 eV (polarização σ) e o valor da variação do coeficiente de absorção (ΔK) corrigido devido a sobreposição das bandas, (a correção é feita para uma minimização de erros), os resultados experimentais do coeficiente de absorção relativa para campos elétricos aplicados na direção $\langle 110 \rangle$, não concordam com os resultados previstos pelos modelos $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ planar, figura 18a e 18b. Essa discrepância, deve-se a erros de medida no valor do coeficiente de absorção da banda σ , que além de pequeno ($K < 4\text{cm}^{-1}$), aparece sobreposto por duas contribuições π das bandas vizinhas (4.82 e 5.12 eV). Outra fonte de erros que também deve ser considerada, é a medida do coeficiente de absorção relativa que nos dá, devido a sobreposição das bandas, uma soma de efeitos de componentes π e σ .

A escolha entre os modelos dipolares $\langle 111 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ restrito, não é possível com as técnicas até aqui utilizadas. O modelo mais provável, poderá ser obtido utilizando técnicas AC, pois apresentam maior sensibilidade.

Medidas de tempo de relaxação entre 22.2 e 19.5K, mostraram um comportamento similar a reorientação a 90° encontrada em RbCl e RbBr com Ag^+ . Extrapolando a curva para altas temperaturas de acordo com a lei de Arrhenius, encontra-se uma energia de ativação de aproximadamente 62 meV, que concorda plenamente com as medidas de ITC, como veremos no item 4.2 .

4.1.2.- CsBr:Ag⁺

As bandas de absorção óptica do Ag⁺ em CsBr, como função da temperatura na região entre 225 e 255 nm para uma amostra "quenched" em 500 °C, é dada na figura (21) onde pode-se notar, a medida que a temperatura aumenta, um deslocamento da posição do máximo da banda (momento de ordem 1) para baixas energias. A força do oscilador relativa para as quatro primeiras bandas, é obtida em função da temperatura e comparada com os resultados da referência (40) na figura (22), onde a normalização é feita para a temperatura de ~20K.

Os resultados do presente trabalho mostraram uma dependência linear em (-T), para temperaturas de até 300K. Matsuyama⁽⁴⁰⁾ observou um comportamento semelhante até 150K e depois um comportamento aproximadamente constante, não sendo observado em ambos os casos acréscimos na força do oscilador para temperaturas de até 450K. A divergência dos resultados para altas temperaturas, pode-se atribuir a formação de aglomerados, como visto em RbCl, RbBr e RbI dopados com Ag⁺.

Em ambos os casos, os resultados quando analisados pelo modelo de Sittig⁽¹¹⁾, indicam que o ion Ag⁺ está em posição fora de centro (Caso II), mas não tem uma orientação bem definida podendo mover-se ao longo de um tubo cilíndrico fora de centro orientado entre as direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 11\bar{1} \rangle$ via $\langle 110 \rangle$, com alta probabilidade de permanecer próximo a orientação $\langle 110 \rangle$.

FIGURA 21 : Comportamento do coeficiente de absorção óptica na região UV compreendida entre 225 nm e 255 nm, em função da temperatura.

UBS: Nesse caso não é subtraído as contribuições do cristal puro.

FIGURA 22 : Força do oscilador relativa para o sistema CsBr:Ag⁺, obtida pelo presente trabalho (●), e pela referência (40) (+).

4.2.- ITC

4.2.1.- RbI:Ag⁺

Medidas de ITC a baixas temperaturas (10K), comprovaram o processo de relaxação clássica obtido primeiramente por Li⁽²¹⁾. Utilizando os métodos computacionais descritos no Apêndice I, foi possível obter a constante de tempo e a energia de ativação, como sendo:

$$\tau_0 = (9.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$H = (62.8 \pm 2) \text{ meV}$$

A figura (19), nos mostra a variação da constante de tempo como função de 1000/T, evidenciando assim o congelamento dos dipolos a temperaturas inferiores a 24K.

A figura (23), nos dá juntamente com os dados experimentais o ajuste teórico da banda de ITC, cujo máximo situa-se em ~ 24.9K.

4.2.2.- CsBr:Ag⁺, CsI:Ag⁺

Ambas as amostras mostraram resultados não repetitivos em diversas corridas experimentais de ITC a Hélio (10K a 140K) e de ITC a Nitrogênio (77K a 300K), tornando os resultados não confiáveis.

Algumas amostras de CsI apresentaram luminescência quando expostas a RX, indicando em primeira hipótese a presença de Na⁺ na rede cristalina.

FIGURA 23 : Resultados experimentais da banda de ITC, juntamente com o ajuste teórico feito através do Apêndice I.

V - C O N C L U S Õ E S

Esse trabalho investigou o comportamento paraelétrico dipolar da impureza Ag^+ em RbI , CsI e CsBr , sendo os resultados analisados a partir de expressões clássicas para dipolos elétricos, quando restritos a campos cristalinos de simetria $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

As conclusões estão descritas abaixo juntamente com o respectivo método experimental.

A técnica de absorção óptica permitiu:

- 1.- Observar a grande facilidade do ion Ag^+ difundir-se através da matriz RbI .
- 2.- Verificar a rápida formação de aglomerados, quando a amostra ($\text{RbI}:\text{Ag}^+$) permanece na temperatura ambiente.
- 3.- Obter o comportamento da força do oscilador como função da temperatura para os sistemas $\text{RbI}:\text{Ag}^+$ e $\text{CsBr}:\text{Ag}^+$. De acordo com o modelo proposto por Sittig⁽¹¹⁾ (capítulo 3.3), pode-se concluir que ambos os sistemas estão fora de centro, sendo que o deslocamento se dá na direção $\langle 111 \rangle$ para o $\text{RbI}:\text{Ag}^+$, enquanto que para o $\text{CsBr}:\text{Ag}^+$ o dipolo está orientado entre as direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$ via $\langle 110 \rangle$, com alta probabilidade de permanecer na direção $\langle 110 \rangle$.

A técnica eletro-óptica, isto é, absorção óptica sob ação de campo elétrico permitiu:

- 1.- Obter a polarização das bandas do ion Ag^+ na matriz RbI .

Esses resultados, adicionados aos do efeito elasto-óptico obtido por Jimenez⁽⁸⁾, nos dá um tensor dipolo elástico se

melhante a um 'charuto' (elipsoide alongada).

- 2.- Observar que para o sistema RbI:Ag^+ , o alinhamento dipolar com campo elétrico, somente é possível acima de 22K.
- 3.- Para o sistema RbI:Ag^+ , os resultados eletro-ópticos para a banda com máximo em 5.12 eV (polarização π), podem ser descritos simultaneamente pelo modelo $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito no plano $\langle 100 \rangle$ com diferentes momento de dipolo.
- 4.- Se a transição do ion Ag^+ em RbI, centrada em 5.12 eV, é somente do tipo π , então o momento de dipolo elétrico do sistema é: $p = 1.16 \pm 0.05 \text{ eÅ}$ para o deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$ e $p = 0.95 \pm 0.05 \text{ eÅ}$ para o deslocamento na direção $\langle 110 \rangle$ com movimento restrito, se a transição π_{001} possui momento de ordem 0 igual a zero. Se as transições π_{001} e $\pi_{1\bar{1}0}$ possuem mesmos momento de ordem 0 e 1, o momento de dipolo para o modelo $\langle 110 \rangle$ restrito será de $p = 1.34 \pm 0.05 \text{ eÅ}$.
- 5.- Se o campo elétrico é aplicado na direção $\langle 110 \rangle$, para a banda com máximo em 4.93 eV (polarização σ), os resultados eletro-ópticos situam-se entre o previsto pelo modelo $\langle 111 \rangle$ e pelo modelo $\langle 110 \rangle$ planar, sendo o modelo $\langle 110 \rangle$ planar mais favorável.
- 6.- Para o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$, para a banda com máximo em 4.93eV (polarização σ), o modelo $\langle 111 \rangle$ é mais favorável.
- 7.- Para $T < 20\text{K}$, o sistema RbI:Ag^+ possui um comportamento similar a reorientação a 90° encontrado para o RbCl:Ag^+ , e para RbBr:Ag^+ . Para altas temperaturas, o processo de reorientação obedece a lei de Arrhenius com energia de ativação de aproxima-

madamente $E \sim 62 \text{ meV}$.

A técnica de ITC, permitiu:

- 1.- Confirmar o processo de relaxação clássica para o sistema RbI:Ag^+ , com energia de ativação de aproximadamente 62.8 meV e tempo de relaxação de $\sim 9.95 \times 10^{-12} \text{ s}$.

A P Ê N D I C E I

CÁLCULO DOS PARÂMETROS DA BANDA DE ITC, COM O COMPUTADOR VAX11/780.

Dois programas foram utilizados no cálculo dos parâmetros, cujos nomes são: ITC.FOR, e ITEXA.FOR.

O programa ITC.FOR faz a integração da corrente de despolarização a partir dos dados de entrada armazenados num determinado arquivo, e de outros parâmetros dados externamente. Os parâmetros são calculados através de regressão linear para os valores de $\ln \tilde{\chi} \cdot 1000/T$.

O programa ITEXA.FOR, faz o ajuste da banda de ITC por soma de quadrados da diferença entre a curva experimental e da calculada.

A listagem desses dois programas e de outros para graficar os resultados experimentais e teóricos, sobre um mesmo papel, estão arquivados na biblioteca (IFQSC).

A P Ê N D I C E II

II - RELAÇÃO ENTRE A VARIAÇÃO RELATIVA DA CONSTANTE DE ABSORÇÃO E A VARIAÇÃO DA INTENSIDADE SOB AÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO.

A expressão para a intensidade $I(\lambda, E)$ que passa através de uma amostra de espessura x , em termos de intensidade do feixe incidente $I_0(\lambda)$ é dada pela lei de Bourguier:

$$I(\lambda, E) = I_0(\lambda) \exp(-k(\lambda, E) \cdot x) \quad (II1)$$

onde: λ é o comprimento de onda da luz

E é o vetor campo elétrico

e
$$k(\lambda, E) = 2.303 \text{ DO}/x \quad (II2)$$

que é o coeficiente de absorção

$$\text{DO} = \text{Log}(I_0(\lambda)/I(\lambda, E)) = \text{densidade ótica}$$

Se existir N defeitos no cristal, temos:

$$k = k_1 + k_2 + \dots + k_n = \sum_{i=1}^n k_i \quad (II3)$$

Supondo que somente um defeito (k_1), responde a perturbação aplicada (campo elétrico), isto é:

$$\frac{dk}{dE} = \frac{dk_1}{dE} \neq 0 \quad (II4)$$

A diferencial de (II1) com relação a k_1 pode ser dada

por:
$$\frac{dI(\lambda, E)}{dk_1(\lambda, E)} = -I_0(\lambda) \exp[-k(\lambda, E) \cdot x] \cdot x \frac{dk(\lambda, E)}{dk_1(\lambda, E)} \quad (II5)$$

utilizando novamente (II1), tem-se que:

$$\frac{dI(\lambda, E)}{dk_1(\lambda, E)} = -I(\lambda, E) \cdot x \frac{dk(\lambda, E)}{dk_1(\lambda, E)} \quad (II6)$$

Supondo que temos pequenas variações, pode-se dizer

que:
$$\frac{-\Delta I(\lambda, E)}{I(\lambda, E) \cdot x} = \Delta k(\lambda, E) \quad (II7)$$

dividindo ambos os membros por $k(\lambda, 0)$, tem-se que:

$$\frac{\Delta k(\lambda, E)}{k(\lambda, E)} = - \frac{\Delta I(\lambda, E)}{I(\lambda, E)} \cdot \frac{1}{x \cdot k(\lambda, 0)} \quad (118)$$

onde $k(\lambda, 0)$ é a constante de absorção do defeito que responde à perturbação.

A P Ê N D I C E III

FIT DAS BANDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA COM O COMPUTADOR VAX11/780.

Três programas foram utilizados e suas listagens encontram-se na biblioteca (IFQSC), com os seguintes nomes:

INPUT.FOR, FIT3G.FOR e PROGPLO1.FTN.

O programa INPUT é utilizado para a entrada dos dados, transformação de unidade dos mesmos e armazenagem.

O programa FIT, faz a leitura dos dados armazenados pelo programa INPUT e a partir do métodos de mínimos quadrados, faz o ajuste teórico das três Gaussianas e armazena os parâmetros e os pares de valores calculados.

O programa PROGPLO1, foi utilizado para graficar sobre o mesmo papel os resultados teóricos e experimentais.

B I B L I O G R A F I A

1. S.Kapghan e F.Lüty, Phys.Rev. B 6, 4, (1972)
2. R.V.Jimenez e F.Lüty, Phys.Rev. B 12, 4, (1975)
3. F.Lüty, J.Phys.Suppl. C 2 - 49 (1973)
4. S.Kapghan e F.Lüty, J.Phys.Chem.Sol. 34, 969, (1973)
5. S.Kapghan, Ph.D.Thesis, University of Utah, (1970)
6. C.Bucci, R.Cappelletti, R.Fieschi, G.Guidi e L.Pirola, Supp. Nuovo Cimento IV, 607, (1966)
7. M.Hartmanová, Fyz.Cãv.Sav. 22, 1, (1972)
8. R.V.Jimenez, F.Luty, M.S.Li e M.Souza, Phys.Stat.Solidi (b), 106, 683, (1981)
9. F.Seitz, J.Chem.Phys. 6, 150, (1938) e Rev.Mod.Phys. 23, 328, (1951)
10. W.Beall Fowler, Physics of Color Centers, Academic Press Inc, (1968)
11. R.Sittig, Doctor Thesis, University of Frankfurt, (1970)
12. H.S.Sack e M.C.Moriarty, Solid State Comm. 3 , 93, (1965)
13. G.Lombardo e R.O.Pohl, Phys.Rev.Letters 15, 291, (1965)
14. W.D.Wilson, R.D.Hatchem, G.J.Dienes e R.Smoluchowski, Phys. Rev. 161, 888, (1967)
15. B.G.Dick, Phys.Rev. 145, 609, (1966)
16. W.G.Kleppman, J.Phys. C 9, 2285, (1976)
17. K.Fussgaenger, Phys.Stat.Solidi 34, 157, (1969)
18. K.Fussgaenger, Phys.Stat.Solidi 36, 645, (1969)
19. E.Kratiz, T.Timusk e W.Martienssen, Phys.Stat.Sol. 10, 709, (1965)
20. W.Dreybrodt e K.Fussgaenger, Phys.Stat.Sol. 18, 133, (1966)
21. M.S.Li, Tese de Doutorado, IFQSC.USP, (1978)
22. E.Merzbacher, Quantum Mechanics, 2th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1970)
23. H.B.Shore, Phys.Rev. 151, 570, (1966)

24. J.A.Sussmann, Phys.Rev. 151, 570, (1966)
25. B.G.Dick, Phys.Stat.Sol. 29, 587, (1968)
26. L.A.Vredevoe, Phys.Rev. 153, 312, (1967)
27. S.Kapphan, J.Phys.Chem.Solids 35, 621, (1974)
28. B.G.Dick e D.Stauch, Phys.Rev. B 2, 2200, (1970)
29. L.M.Sandau e H.B.Shore, Phys.Rev. B 3, 1472, (1971) e Phys. Rev. B 6, 1551, (1971)
30. P.Gosar e R.Pirc, in Proceeding of International Conference on Magnetic Resonance and Relaxation, Fourteenth Colloque Ampere Ljubljana, Yugoslavia, September 1966, edited by R. Blinc, (North-Holland, Amsterdam) 1968, p.363; e R.Pirc e P.Gosar, Physik Kondensierte Materie 9, 377, (1969)
31. H.B.Shore, Phys.Rev.Lett. 17, 1142, (1966)
32. W.D.Wilson, R.D.Hatcher, R.Smoluchowski e G.J.Dienes, Phys. Rev. 184, 844, (1969)
33. F.Bridges, Bull.Am.Phys.Soc. 15, 787, (1970)
34. R.D.Kirby, A.E.Hughes e A.J.Sievers, Phys.Rev. B 2, 481, (1970)
35. R.C.Hanson, H.Shuman e J.R.Hallberg, Bull.Am.Phys.Soc. 17, 144, (1972)
36. R.J.Rollefson, PhD Thesis Coenell University, (1971)
37. S.Kapphan e F.Lüty, Solid State Comm. 6, 907, (1968)
38. M.S.Li, D.A.Donatti, S.E.Kapphan, M.A.Aegerter, M.Souza e F. Lüty, Proc.Simpósio em Propriedades Ópticas e Elétricas de Sólidos IPN - México, (1981)
39. M.S.Li, M.Souza, e S.E.Kapphan, Submetido ao Phys.Stat.Solidi b (1981)
40. T.Natsuyama, M.Saidoh e N.Itoh, J.Phys.Soc.Japan, 39, 6, (1975)