UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

> ATENUAÇÃO ULTRASSÔNICA DEVIDO A DEFEITOS FORA DE CENTRO - KCL : CU^+ .

> > José Alberto Rodrigues Jordão

SÃO CARLOS 1976

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E ONÍMICA DE SÃO CAPLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATEPIAIS



ATENUACÃO ULTPASSÔNICA DEVIDO A DEFEITOS FORA DE CENTRO - KCL:CU⁺.

J.A.P. Jordão

Dissertação apresentada no Instituto de Física e Auímica de São Carlos para a obtenção do Título de Mestre

Orientador: Milton Ferreira de Souza

ÍNDICE

Resumo		
Capítulo I		
	Localização do problema	1
Capítulo II:	Introdução	
	(a) Comportamento anelãstico - Modelos	
	mecânicos	3
	(b) Propagação de ondas elásticas em	
	sõlidos	11
	(c) Ondas el á sticas em cristais cúbicos	18
	(d) Equações de movimento e soluções	19
	(e) Interação de ondas elásticas com os	
	defeitos	26
Capítulo III		
	(a) O defeito	38
	(b) KC1:Cu ⁺	39
Capítulo IV:	Método Experimental	
	(a) Técnica do pulso-eco	45
	(b) Preparação da amostra	49
	(c) Transdutores e acoplantes	51
	(d) Outras técnicas experimentais	56

Capítulo V

Apresentação dos resultados	
Resultados obtidos por outros métodos	63
Grāficos	74

galeri atit

 $\kappa \to 1.4$

Capítulo VI

	Interpretação, Discussão e Análise dos		
	resultados		96
Sugestões			112
Apêndice			113
Referências			114

RESUMO

Com base em trabalhos tanto teóricos como experimentais, co<u>n</u> cluiu-se que o Cu⁺ fica em posição fora de centro em alguns halogenetos alcalinos. Nesse trabalho apresentamos resultados obtidos por técnicas de ultra-som, para verificar as pr<u>o</u> priedades do dipolo elástico devido a ions Cu⁺ em posição fora de centro em cristais de KCl. As alturas dos picos de relaxação observados em KCl:Cu⁺, apresentam proporcionalidade com a concentração de defeitos e a energia de ativação foi e<u>n</u> contrada, sendo 0.1755 e V.

A partir da teoria do dipolo elástico, e das concentrações de Cu⁺ achadospor absorção ótica, determinou-se a simetria do d<u>e</u> feito como sendo trigonal e o fator de forma $|\lambda_1 - \lambda_2| = (7.7 \pm 0.8) 10^{-2}$. Usando valores teóricos para os deslocame<u>n</u> tos dos 6 vizinhos (cl⁻) próximos e a teoria do "elipsoide de inclusão", os momentos de dipolo elástico λ_1 , λ_2 e λ_3 puderam ser determinados e apresentam boa concordância com o exp<u>e</u> rimento. Dada a forma do pico de atenuação, comprovou-se que a reorientação dos dipolos segue o modelo clássico com um te<u>m</u> po de relaxação simples $\delta_6 \sim 10^{-13}$.

ABSTRACT

With basis on theoretical and work investigation it is possible to conclude that Cu^+ occupies an off-center position in several alkali halides. In this work, we report some results obtained for the elastic dipole which results form an off-center substitutional Cu⁺ in KCl by ultrasonic techniques. The height of the relaxation peaks observed in $KC1:Cu^+$ are proportional to defect concentrations, and the activation energy is 0.1755 e V. From the theory for elastic dipole, and the defect concentration mesured through optical absorption and the shape factor $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0.077$. By using theoretical values for the six nearest neighbors displacements and the inclusion theory", the elastic dipole moments λ_1 , "Elipsoid λ_{2} , λ_{2} are determined. Using the shape of the atennuation peak, we conclude that the dipole reorientation follows the classical model with a single relaxation time $\delta_{\circ} \sim 10^{-13}$ s.

CAPÍTULO I

LOCALIZAÇÃO DO PROBLEMA

Um grande número de defeitos para-elétricos substitucionais fora de centro, em halogenetos alcalinos de simetria cúbica, foram descobertos e estudados nessa última década ^(9,10,11,12, 13,14,15)

Os exemplos mais interessantes desses defeitos exibem dois tipos de simetria. Uma, tetragonal $\langle 10 \rangle$, e foi investigada com técnicas de ultra-som por Brugger, Fritz,Leinman (1966)⁽¹⁾. A outra, com simetria trigonal $\langle 11 \rangle$ como Li em KCl e a mai<u>o</u> ria dos sistemas CN⁻, foi investigada com técnicas de ultrasom por Byer e Sack (1967)⁽²⁾.

Māximo Siu-Li e Milton de Souza (1973)⁽³⁾, usando tecnicas de ITC, verificaram que o ion Cu^+ substituindo K^+ na rede cristalina do KCl, poderia ocupar posição fora de centro encontraram para o momento de dipolo elétrico (1.49±0.20) e Å. Este trabalho tem como proposito a determinação da simetria e dos momentos de dipolo elástico desse defeito, usando técnicas de ultra-som, através da investigação da dependência das propriedades acústicas do KCl:Cu⁺ com a concentração de Cu⁺, com as direções e polarizações das ondas elásticas. Me didas de atenuação ultrassônica mostraram que o Cu⁺ pode ocupar oito posições de equilibrio <11>, comprovando os resultados obtidos por Dultz (1971)⁽⁴⁾ que, usando técnicas elasto-õticas verificou ser esse um defeito fora de centro

com simetria trigonal.

Os resultados foram analisados em termos da teoria clássica do dipolo elástico, desenvolvida por Nowick e Heller (1963)⁽⁵⁾ e foi usado o procedimento de Käuzig (1962)⁽⁶⁾ para o cálculo dos momentos de dipolo elástico (valores principais λ_{ij}) λ_{i} , λ_{2} , λ_{3} , bem como os valores obtidos por Wilson et al (1969)⁽²⁰⁾ para a comprovação teórica de nossos resultados experimentais.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO

A - Comportamento anelástico - Modelos mecânicos

Um campo de tensões externas, aplicadas a um cristal, produz uma resposta específica do material.

Num cristal perfeito esta resposta é instantânea.Entretanto, quando cristais contendo defeitos são sujeitos a tensões externas, a resposta (deformação do material) é chamada relax<u>a</u> ção. A manifestação do processo interno de relaxação é o co<u>m</u> portamento anelástico do material.

Medidas desse comportamento podem nos dar informaçãoes sobre a estrutura dos defeitos contidos na rede cristalina de um dado material.

Para facilidade da análise de nossos resultados, vamos propor dois modelos mecânicos. O primeiro devido a Voigt e o outro devido a Maxwell, que nos darão uma boa idéia do compor tamento anelástico de um sólido cristalino.

A.1 - Modelo devido a Voigt

Esse modelo constitui-se de três parâmetros. Uma mola em p<u>a</u> ralelo com um amortecedor de coeficiente de viscosidade , chamada unidade Voigt, e outra mola em série com essa unidade (Fig l).



4



(figura 1b) - Em t=O a mola 1 deforma-se instantaneaménte.₍ (figura 1c) - Em t + <u>s</u>t o amortecedor 3 sustenta agora toda a tensão aplicada, deformando-se.

(figura 1d) - Apõs t = ∞ a mola 2 sofre toda a ação da tensão, que agora é nula no amortecedor.

Na figura (1-d) temos:

 S_{o} constante elástica instantânea (não relaxada) S constante elástica relaxada $\eta = \frac{3}{55}$ coeficiente de viscosidade do amortecedor e **B** é

sua constante de tempo.

 $\sigma_{s} = \sigma_{t}$ = Tensão inicial

σ₂ = Tensão na mola 2

 σ_3 = Tensão no amortecedor

Consideremos agora as equações de deformação para cada elemento do modelo

$$e_1 = S_0 G_1$$
; $e_1 = \{S G_2 \}$; $e_3 = \frac{85}{6} G_3$.

A deformação total do modelo serã:

$$E = E_{1} + E_{2} \qquad E_{2} = E_{3}$$

$$\sigma_{0} = \sigma_{1} = \frac{E_{1}}{S_{0}} = \sigma_{2} + \sigma_{3} = \frac{1}{SS} \quad (E_{2} + \overline{S}E_{3})$$

Solucionando:

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_1 + \epsilon_2 ; \quad \sigma = \frac{\epsilon_1}{S_0} ; \quad \dot{\epsilon}_2 = \frac{\epsilon_1 \delta S}{S_0 (1 + \delta)}$$

$$\dot{\epsilon} = S_0 \dot{\sigma} + \frac{\epsilon_1 \delta S}{S_0 (1 + \delta)} \quad \dot{\epsilon} = S_0 \dot{\sigma} + \frac{\sigma \delta S}{1 + \delta}$$

$$\dot{\epsilon} = S_0 \dot{\sigma} + \sigma S_0 + \delta \dot{\epsilon} = S_0 \dot{\sigma} \delta + \sigma S$$

Como:

$$e - S_0 G_2 = e_1 \implies e - S_0 G_2 = e_1$$

$$\epsilon = 5 \sigma + \sigma s_{0} = \epsilon$$

Então:

$$E + B E = S_0 \sigma E + \sigma S$$
 (1)

Em nosso caso, aplicamos tensão periódica O=Ceeea

deformação apresentar-se-à como $\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{\ell} - i\mathcal{E}_{\sigma}) \mathcal{Q}^{i\omega \dagger}$ que ē uma forma alternativa de $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\sigma} \mathcal{Q}^{i(\omega \dagger + \phi)}$ onde ϕ ē o ângulo de defazagem entre a tensão e deformação, devido ao comport<u>a</u> mento anelástico do material.

Definindo $S_1 = \frac{\varepsilon_1}{\sigma_0}$, $S_2 = \frac{\varepsilon_2}{\sigma_0}$ e substituindo os valores da tensão e deformação na Eq (1), obtemos:

$$(\epsilon_1 - i\epsilon_2)e^{i\omega t} + G(\epsilon_1 - i\epsilon_2)i\omega e^{i\omega t} = S_0 i\omega B \sigma_0 e^{i\omega t} + S \sigma_0 e^{i\omega t}$$

Equacionando separadamente a parte real e a parte imaginária

$$G_{1} + \omega \delta G_{2} = S G_{0}$$

$$-G_{2} + \omega \delta G_{1} = S_{0} \omega \delta \delta_{0}$$

$$S_{1} + \omega \delta S_{2} = S$$

$$-S_{2} + \omega^{2} \delta^{2} S_{1} = S_{0} \omega^{2} \delta^{2}$$

$$S_{1} (1 + \omega^{2} \delta_{2}) = S + S_{0} \omega^{2} \delta^{2}$$

$$S_{1} = S_{0} + \frac{SS}{1 + \omega^{2} \delta^{2}} (2)$$

$$S_{2} = SS - \frac{\omega \delta}{1 + \omega^{2} \delta^{2}} (3)$$

A.2 - Modelo devido a Maxwell

Esse modelo consiste de uma unidade Maxwell (amortecedor em série com uma mola) em paralelo com outra mola, como mostra a Fig (2a).

Inicialmente, em t=0 ambas as molas se distendem $\mathcal{O} = \mathcal{C}_{o} \mathcal{C}_{o}$ (Fig (2b)). Quando $t' = t + \Delta t$, o amortecedor se desloca até que a tensão na mola 2 se relaxe a zero. (Fig (2c)). Em $t \rightarrow \omega$ a tensão atua na mola 1 e é igual a $\mathcal{C}^{h} \mathcal{C}_{o}$. Es

crevendo as equações para cada elemento do modelo:

 $O_1 = C^R E_1$; $O_2 = SC E_2$; $O_3 = G SC E_3$

Procedendo de maneira analoga ao caso anterior

 $\begin{aligned} \vec{\sigma} + \vec{\sigma} &= \vec{c} \cdot \vec{e}_1 + c_0 \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{e} & (4) \end{aligned}$ Substituindo em (4) os valores $\vec{e} = \vec{e}_0 \cdot \vec{c} \cdot \vec{u} \cdot \vec{e}_2 = \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_0 \cdot \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_$

$$C_{1} = C_{0} - \frac{\delta C}{1 + \omega^{2} \delta^{2}} = C^{2} + \delta C - \frac{\omega^{2} \delta^{2}}{1 + \omega^{2} \delta^{2}}$$
 (5)

$$C_{2} = \delta C - \frac{\omega \delta}{1 + \omega^{2} \delta^{2}}$$
 (6)





b

a





FIG 1*

Representando graficamente as constantes elásticas e os mód<u>u</u> los de elasticidade (Fig. ()), define-se intensidade de r<u>e</u> laxação Δ como sendo o quociente $\frac{SS}{S_0} = \frac{SC}{C^4}$ Para as concentrações usadas nesse trabalho $\oint <<1$ e isso significa que $|S| \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, no modelo de Voigt e $|C^4| \rightarrow C_1$, no modelo de Maxwell.

Analisando as equações encontradas pelo modelo de Voigt e p<u>e</u> lo de Maxwell, encontramos, respectivamente

$$t_{q} \phi \stackrel{\simeq}{=} \phi \stackrel{\simeq}{=} \frac{S_{2}}{151} = \frac{SS}{50} \frac{w\delta}{1+w\delta^{2}}$$

$$t_{q} \phi \stackrel{\simeq}{=} \phi \stackrel{\simeq}{=} \frac{C_{2}}{1C^{2}1} = \frac{SC}{C^{R}} \frac{w\delta}{1+w^{2}\delta^{2}}$$

$$\Delta = \frac{SS}{50} = \frac{SC}{C_{1}^{R}} \qquad \phi = \Delta - \frac{w\delta}{1+w^{2}\delta^{2}} (7)$$

.

onde

Conclusões

1) Qualquer função da frequência que varia com serã chamada de "Pico de Debye" e as equações anteriormente deduzidas (2), (3), (5) e (6), equações de Debye.

2) A constante SS, algumas vezes chamada de coeficiente de relaxação, é importante pelo fato de que podemos relacionã-la com a termodinâmica do processo de relaxação, pois ela corresponde ao equilíbrio interno alcançado quando da redistribuição espontânea dos defeitos na presença de tensão externa aplicada.

3) Como $\Delta = \frac{SS}{S_o} = \frac{SC}{C^R}$ (p^{ee1}), podemos concluir que tanto a constante S como o módulo C variam de acordo com as equações de Debye, que, de uma maneira geral, pode ser escrita como

$$S_1 = S_0 \pm \frac{S_0 - S_0}{1 + w^2 6^2} = S_0 \pm \frac{\delta S}{1 + w^2 8^2}$$

$$A \pm \frac{B}{1+w^26^2}$$
 (a) (5)

onde
$$A = S_0 = C_0$$
; $A + B = S$; $A - B = C^K$

4) Finalmente, ao plotarmos \not contra $\log w$, obteremos uma curva, cujo dobro da altura nos dara 55 - 5C (\not (\not), e onde o valor de \exists sera calculado a partir da posição de p<u>i</u> co.

Esses modelos serão aqueles que usaremos na análise de nossos resultados experimentais, isto é, mostraremos que as cur vas de atenuação obtidas experimentalmente são "Picos de Debye".

Na construção desse modelos teóricos, chamamos ^S mod**e**lo de rigidez elástica e ^C modelo de elasticidade, o que não e mui to correto, pois usamos ate agora uma aproximação escalar da lei de Hooke. Entretanto, um tratamento mais rigoroso sera dado logo mais, a fim de estabelecermos quais constantes c_{ij} e A_{ij} sofrerão relaxação para diversas orientações de pr<u>o</u> pagação e polarização das ondas elásticas produzidas no cri<u>s</u> tal. Procedendo dessa forma relacionaremos tais constantes com C e S , simplificando significativamente nossos cálculos.

B - Propagação de ondas elásticas em sólidos

Este método usa ondas propagando-se ap longo do material em uma única direção. Para evitar fenômenos de interferência, consideremos um espécimen suficientemente longo, com um coeficiente de atenuação suficientemente alto para que, quando a onda alcançar a outra extremidade do sólido, ela tenha sido completamente atenuada (absorvida) pelo material.

Como em materiais cristalinos o coeficiente de atenuação (ab sorção) é baixo, utiliza-se o método do pulso propagando-se através do material. Esse método emprega um transdutor que emite pacotes de onda repetidamente. A Fig (3)mostra um de<u>s</u> ses pacotes, cuja largura ($\Delta t \simeq 0.1 \mu A$) é muito menor do que o comprimento do material.

O coeficiente de atenuação pode ser determinado pelo decréscimo da amplitude do pulso, após sucessivas reflexões. A v<u>e</u> locidade do som no material, por sua vez, pode ser calculada conhecendo-se o tempo que um pulso gasta para retornar ao transdutor após uma única reflexão, e o comprimento do espé-









cimen na direção da propagação do pulso. Para a análise ma temática, visando o cálculo da constante de atenuação em fu<u>n</u> ção de parâmetros mensuráveis experimentalmente, é mais co<u>n</u> veniente usar uma onda propagando-se ao longo da direção . Se o deslocamento da partícula tiver a mesma direção de propagação de onda, ela será chamada de longitudinal e se o des locamento da partícula for perpendicular à direção de propagação, a onda será transversal.

Para uma solução de onda plana é necessário satisfazer duas condições:

 o amortecimento da onda como função do tempo terá que ser pequeno;

2) apesar da largura do pacote de onda ser finita,ele deverá ter um número grande de ondas contido nele. Valor típico:10 a 15 ondas completas no pacote. (Fig (4)).

Usando equação de onda unidimensional

$$\int \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

onde P ē a densidade do material e ē o mõdulo de ela<u>s</u> ticidade do material no qual a onda se propaga.

Para o caso do comportamento do material ser anelástico, Cserá trocado por C^* complexo conjugado, porque em C^* está contida a defazagem $\not {}$

$$\int \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (8)$$

A solução de (8) é do tipo $U = U_0 e^{-\alpha x} e^{-\omega(t - x/x)}$ onde \propto é o coeficiente de atenuação e $\sqrt[7]{a}$ velocidade de onda no cristal.

Para melhor entendimento do que seja atenuação, consideremos

$$\Box = \Box e^{-\alpha x}$$

Para dois pontos \varkappa_1 e \varkappa_2 do cristal na direção de propag<u>a</u> ção da onda, temos

$$U(x_1) = U_0 e^{-\alpha x_1}$$
 $U(x_2) = U_0 e^{-\alpha x_2}$

$$\frac{U(x_1)}{U(x_2)} = e^{\alpha (x_2 - x_1)}$$

$$\alpha = \frac{1}{(x_2 - x_1)} \ln \frac{U(x_1)}{U(x_2)} (9)$$

A relação (9) exprime a atenuação em Nepers por centimetros. Outras unidades comuns para a atenuação são

Como jã vimos, ϕ_{221} para pequenos amortecimentos;então:

 $C^{*} = \frac{\alpha}{e} = |c|e^{i\phi} \equiv |c|(i+i\phi)$

ou

$$C^{*} = C_{1} (1 + id) (10)$$

porque para $\phi' < c_1$ $|C| \leq c_1$ Substituindo (10) em (8) vem:

$$- P w^{2} \mathcal{U} = C_{1} (1 + i \phi) \frac{\partial^{2} \mathcal{U}}{\partial x^{2}}$$

Substituindo a solução de onda plana amortecida nessa relação,

$$-\beta \omega^{2} \mu = c_{1} (1 + i \phi) (-\frac{i \omega}{v} - \alpha)^{2} \mu$$

$$-\beta \omega^{2} = c_{1} \frac{\omega^{2}}{v^{2}} + 2i c_{1} \frac{\omega}{v} \alpha + c_{1} \alpha^{2} - i \phi c_{1} \frac{\omega^{2}}{v^{2}}$$

$$-\alpha \phi c_{1} \frac{\omega}{v} \alpha + i \phi c_{1} \alpha^{2}$$

Equacionando separadamente a parte real e imaginária temos: Para a parte real

$$-P - \frac{C_1}{w^2} - \frac{C_1 \alpha^2}{w^2} + \omega \frac{\omega C_1}{w v} = 0$$

$$\phi, \alpha < < 1 \qquad v \qquad w >> 1$$

$$v^{\alpha} = \frac{C_1}{s} \qquad (11)$$

Para a parte imaginária:

 $\partial c_1 w \frac{d}{w} + \phi c_1 \alpha^2 - \phi c_1 \frac{w^2}{w^2} = 0$

Dividindo por $C_1 \omega^2$ e desprezando termos em $\frac{\alpha^2}{\omega^2}$ temos

$$a' = \frac{a''}{a''} = \frac{a'' + a''}{a''} = \frac{\pi a'}{a''} = \frac{\pi a'}{a''}$$
(12)

Ao usarmos onda longitudinal temos dois casos específicos: a) Propagação de onda ao longo de um filamento cuja dimensão ē ≃ 久

b) Propagação onde as dimensões das faces do espécimen são grande, comparadas a $\,\lambda\,$

No primeiro caso, o módulo de elasticidade C é tal, que $G \equiv F$ isto é, é igual ao módulo de Young ao longo de d No segundo caso, ^C é o módulo de elasticidade para uma distensão pura do espécimen, sem que se verifique a contração transversal que se assume no caso a). Os nossos experimentos enquadram-se no caso b), isto é, mediante a velocidade de propagação de onda obteremos o módulo de elasticidade. No caso de ondas transversais, como não há variação de volume, mas uma distorção, o ^C1 será igual ao módulo de cizalhamento apropriado.



FIG 2*







C - Ondas elásticas em cristais cúbicos

As aproximações feitas no início desse capítulo foram no se<u>n</u> tido de concentrarmos nossa atenção somente para as respostas em função do tempo, que diferencia o estado elástico e <u>a</u> nelástico de um material. Como veremos, a aproximação feita é facilmente generalizada para o caso de cristais com alta simetria e cuja propagação de ondas elásticas se fazem nas

Fizemos a aproximação da lei de Hooke

$$\hat{C} = C \epsilon$$
 $\hat{C} = 5 \sigma$

A generalização serã, utilizando a notação comumente empreg<u>a</u> da para as constantes de elasticidade

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{L} c_{ij} e_j$$
 $e_i = \sum_{j=1}^{L} \lambda_{ij} \sigma_j$

O tensor $\mathcal{O}_{i_{3}}$ é definido como a componente da força por unidade de área, agindo num elemento de área do sólido. Na notação tensorial o primeiro indice da a direção da normal ao plano no qual a componente da tensão é aplicada e o segundo indice da a direção da componente da tensão. Consideremos qualquer ponto do meio material, definido pelo vetor deslocamento $\vec{\mathcal{U}}(x_{1}, x_{2}, x_{3})$ antes da deformação e $\mathcal{U}_{i_{1}}(x_{2}, x_{3})$ antes da deformação e tesimal que aquele ponto sofreu, então definimos as componen tes da deformação na vizinhança do ponto $\vec{\mu}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ como sendo

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{i} &= \frac{\partial \mathcal{U}_{i}}{\partial \mathbf{x}_{i}} & i = j = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{23} &= \frac{\partial \mathcal{U}_{2}}{\partial \mathbf{x}_{3}} + \frac{\partial \mathcal{U}_{3}}{\partial \mathbf{x}_{2}} & i = \frac{\partial \mathcal{U}_{3}}{\partial \mathbf{x}_{1}} + \frac{\partial \mathcal{U}_{1}}{\partial \mathbf{x}_{3}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{12} &= \frac{\partial \mathcal{U}_{1}}{\partial \mathbf{x}_{3}} + \frac{\partial \mathcal{U}_{2}}{\partial \mathbf{x}_{1}} \end{aligned}$$

Pelas relações acima verificamos a simetria de \mathcal{C}_{ij} . Então, da simetria da tensão e da deformação segue que $\mathcal{C}_{ikj} l = \mathcal{C}_{kij} l^{=}$ $= \mathcal{C}_{ikl}$. Para o caso cúbico, o número das constantes de elasticidade reduz-se, devido aos elementos de simetria.

D - Equações de movimento e soluções

Ondas elásticas podem propagar-se em qualquer direção em sólidos cristalinos. Para cada direção do cristal, três espécies independentes de onda podem propagar-se e cada uma com velocidade distinta. Existem direções especiais em monocri<u>s</u> tais, para as quais a normal à frente de onda coincide com a direção do deslocamento da partícula de uma das três ondas e, assim sendo, os outros dois modos são transversais. Qua<u>n</u> do isso acontece, dizemos que o modo que se propaga compre<u>s</u> sionalmente é longitudinal puro e os outros são modos transversais puros. Usando notação tensorial, a relação tensãodeformação é:

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \times C_{kl} \quad i, j = 1, 2, 3$$

onde está implícita a soma. kl

Obtemos a equação de movimento diretamente

$$P_{ii}^{ii} = C_{ijkl} \frac{\partial C_{kl}}{\partial x_{j}}$$

Usando a definição de deformação:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\mathrm{h}\ell} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathcal{U}_{\ell}}{\partial \mathcal{X}_{\mathrm{h}}} + \frac{\partial \mathcal{U}_{\mathrm{h}}}{\partial \mathcal{X}_{\mathrm{f}}} \right) \\ \frac{\partial \mathcal{E}_{\mathrm{h}\ell}}{\partial \mathcal{X}_{\mathrm{j}}} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} \mathcal{U}_{\ell}}{\partial \mathcal{X}_{\mathrm{h}} \partial \mathcal{X}_{\mathrm{j}}} + \frac{\partial^{2} \mathcal{U}_{\mathrm{h}}}{\partial \mathcal{X}_{\mathrm{f}} \partial \mathcal{X}_{\mathrm{j}}} \right) \end{aligned}$$

Devido à simetria do tensor deformação

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{k\ell}}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 \mathcal{U}_{\ell}}{\partial x_k \partial x_j}$$

A equação do movimento fica:

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_e}{\partial x_k \partial x_j} = \beta \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}$$

Considerando uma solução de onda plana do tipo

onde $\vec{k} = \underbrace{\omega}_{V} \vec{n}$ ē o vetor cuja direção ē o da propagação de onda.

Substituindo na equação de movimento, obtemos

$$(C_{4} - C_{44}) M_{01} n_{1}^{2} + (C_{12} + C_{44}) M_{02} n_{1} n_{2} + (C_{12} + C_{44}) M_{03} n_{1} n_{3} = (p v^{2} - C_{44}) M_{01}$$

$$\left(C_{12} + C_{44} \right) \mu_{01} \, n_2 \, n_1 \, + \, \left(C_{11} - C_{44} \right) \, \mu_{02} \, n_2^2 \, + \, \left(C_{12} + C_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_2 \, n_3 = \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{02}$$

$$\left(\mathcal{C}_{12} + C_{44} \right) \, \mu_{01} \, n_3 \, n_1 \, + \, \left(C_{12} + C_{44} \right) \, \mu_{02} \, n_3 \, n_2 \, + \, \left(C_{12} - C_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right) \, \mu_{03} \, n_3^2 \, = \, \left(p \, \sigma^2 - c_{44} \right)$$

(13)

Resolvendo, vem:

$$M_{0i} = \frac{h_{1} C_{44}}{P_{0}\sigma^{2} - c_{44} + u_{1}^{2}(c_{12} + 2c_{44} - c_{11})}$$

$$M_{02} = \frac{M_{2}C_{44}}{P_{1}r^{2} - C_{44} - M_{2}^{2}(C_{12} + 2C_{44} - C_{H})}$$

$$M_{03} = \frac{H_{3} (44)}{8 \sigma^{2} - C_{44} + H_{3}^{2} (c_{12} + 2 c_{44} - c_{4})}$$

A condição para onda longitudinal pura \vec{e} $\vec{\mu} \cdot \vec{n} = \vec{\mu} \cdot \vec{n} = \vec{u}$ ou

$$M_{02} N_3 - M_{03} N_2 = 0$$

 $M_{03} N_1 - M_{01} N_3 = 0$
 $M_{02} N_1 = 0$

Ho1 N2

Assim,

$$\frac{M_{01}}{M_{02}}, \frac{M_{02}}{M_{03}}, \frac{M_{03}}{M_{01}} = \frac{M_1}{M_2}, \frac{M_2}{M_3}, \frac{M_3}{M_1}$$

ou

Hol Hoz: Hosa Ni: No: No

4

As condições para que essas relações sejam satisfeitas simu<u>l</u> taneamente para as direções principais do cristal são:

$$\langle 111 \rangle$$
 $n_1 = m_2 = n_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$
 $\langle 110 \rangle$ $m_1 = m_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ $m_3 = 0$
 $\langle 100 \rangle$ $m_1 = 1$ $n_2 = n_3 = 0$

Substituindo esses valores para cada orientação na relação (13), obtemos:

$$\int_{(100)}^{2} = C_{\text{H}}$$

r,

$$P U_{(40)}^{2} = \frac{1}{n^{2}} (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})$$

$$P U_{(40)}^{2} = \frac{1}{n^{2}} (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})$$

A condição para o modo transversal \tilde{e} $\tilde{\mu}$. $\tilde{n}=0$ e isso \implies $u_{o_1}u_{1}+u_{o_2}n_{2}+u_{o_3}n_{3}=0$

,

$$\frac{n_{1}^{2}C_{44}}{(g_{1}g_{-}^{2}-c_{44}) + n_{1}^{2}(c_{12}+2c_{44}-c_{4})} + \frac{m_{2}^{2}C_{44}}{(g_{12}+2c_{44}-c_{4}) + m_{2}^{2}(c_{12}+2c_{44}-c_{4})} + \frac{m_{3}^{2}C_{44}}{(g_{12}+2c_{44}-c_{4}) + m_{3}^{2}(c_{12}+2c_{44}-c_{4})} = 0$$

$$(g_{1}g_{-}^{2}-c_{44}) + n_{1}^{2}(c_{12}+2c_{44}-c_{4})(h_{1}m_{2}^{2}+m_{2}m_{3}^{2}+m_{3}m_{1}^{2}) + 3(c_{12}+2c_{44}-c_{4})n_{1}m_{2}m_{3} = 0$$

$$(g_{1}g_{-}^{2}-c_{44}) + 2(g_{1}g_{-}^{2}-c_{44})(c_{12}+2c_{44}-c_{4})(h_{1}m_{2}^{2}+m_{2}m_{3}^{2}+m_{3}m_{1}^{2}) + 3(c_{12}+2c_{44}-c_{4})n_{1}m_{2}m_{3} = 0$$

$$-A - 4$$

Particularizando a equação acima para a direção <111> com qualquer polarização

$$x^{2} + \frac{2}{3} \times A + \frac{A^{2}}{9} = 0$$

$$x = -\frac{1}{3}A = \frac{1}{3}(c_{11} - 2c_{44} - c_{12})$$

$$P(f_{111}) = \frac{1}{3}(c_{11} - c_{44} - c_{12})$$

23

· · · ·

Para a direção <110> com polarização <110> temos:

$$m_1 = -m_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad m = 0$$

e isso nos leva a

$$P U_{(110)}^2 = C_{11} - C_{12}$$

com polarização <110>

Para a direção <110> com polarização <001>

Com a direção de propagação <100> e polarizações <100> <010> e <001>

$$90^{2}$$
 = C44

Resumo

1) A generalização da Eq (11) nos dã, para o modo longitudinal puro

$$C_{1} = C_{11} = \frac{1}{3} \left[(C_{11} + 2C_{12}) + 2(C_{11} - C_{12}) \right]$$
 (100)

$$C_{1} = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{14})$$
 (110)

$$C_{1} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + C_{44})$$
 (111)

Para o modo transversal puro, temos:

$$C_{1} = C_{44} \langle {}^{100} \rangle$$

$$C_{1} = C_{44} \langle {}^{110} \rangle$$

$$C_{1} = \frac{1}{a^{2}} (C_{11} - C_{12}) \langle {}^{110} \rangle$$

$$C_{1} = \frac{1}{3} (C_{11} - C_{12} + C_{44}) \langle {}^{110} \rangle$$

2) Da Eq (12)

$$\begin{aligned} \alpha'_{\max} \simeq \phi_{\max} \simeq \frac{\delta c}{c} = \frac{\delta c}{\delta_{*}} \\ \begin{pmatrix} 100 \\ 100 \end{pmatrix} \qquad & \delta(c_{11} + ac_{12}) + a\delta(c_{12} - c_{12}) \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{11} + ac_{12}) + a\delta(c_{12} - c_{12}) \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{11} + ac_{12}) + \frac{4}{3}c_{44} \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{11} + ac_{12}) + \frac{4}{3}c_{44} \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{11} + ac_{12}) + \frac{4}{3}\delta_{44} \\ & \frac{100}{600} \\ & \delta c_{44} \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{44} - c_{12}) + \frac{1}{3}\delta_{44} \\ & \frac{1}{3}\delta(c_{44} - c_{12})$$

E - Interação de ondas elásticas com os defeitos E.l - Dipolo elástico - Caso estático - Definição

A simetria de um cristal perfeito e definida pelo seu grupo espacial.

Grupo especial é uma coleção de operações de simetria,que l<u>e</u> va uma configuração atômica a outra indistinguível.

A introdução de defeitos em um cristal perfeito provoca distorções locais da rede, destruindo-lhe a simetria translaci<u>o</u> nal e. dessa forma, o cristal pode ser comparado e uma grande molécula.

A simetria de tal cristal poderā ser igual ou menorā do cri<u>s</u> tal puro, mas nunca maior. Por essa razão existirā sempre interação entre ondas elásticas,propagando-se em direções d<u>e</u> finidas do cristal,e o defeito.

 $E_{e\ell} = -\sum_{i=1}^{3} U_i \bar{t}_i$ $E_{e\ell}$ \bar{e} a energia de um dipolo elétrico em um campo elétrico E_i . Como essa interação, anteriormente mencionada, é semelhante àquela entre um dipolo elétr<u>i</u> co e um campo elétrico, o defeito que produz distorções locais foi chamado "dipolo elástico" por Kröner (1958)⁽⁷⁾. Uma formulação adequada foi introduzida por Nowick e Heller

 $(1963)^{(5)}$

que descreve a variação da deformação do cristal quando nele são introduzidos defeitos.

 ϵ_{ij}^{d} e ϵ_{ij}° são as componentes do tensor deformação do cristal com e sem defeitos, respectivamente.

 n_d são as orientações equivalentes possíveis do defeito e eta , uma das orientações.

Seja \mathcal{N}_{ϕ} o volume atômico e N_{ρ} o número de defeitos por centímetro cúbico numa dada orientação p. Definimos concentr<u>a</u> ção molar de defeitos na orientação p como sendo

$$C_{p} = v_{o} N_{p}$$

e λ_{ij}^{r} são as componentes do dipolo elástico definidas

 $\lambda_{i_1}^{t} = \frac{\partial \epsilon_{i_2}}{\partial c_p}$

que fornece a variação da componente do tensor de deformação por unidade de variação de concentração molar.

 $\lambda_{i_{\delta}}$ tem todas as propriedades do tensor simétrico de 2a. ordem $\epsilon_{i_{\delta}}$. Sua caracterização gráfica é um elipsoide,que em nosso caso demonstraremos ser de revolução.Känzig (1962)⁽⁶⁾ chamou-o de elipsoide de "inclusão" e observou que distorções locais, representadas por ele, eram mais facilmente explicáveis porque os recursos matemáticos que podem ser usados (representação quadric) são os mesmos usados para Eij



Essa deformação elipsoidal representarã o defeito na rede cristalina. Chamaremos \mathcal{M}_t o número de tensores λ independentes, que ocupam orientações equivalentes na rede. Devido a esse tipo de deformação ela poderã ter mais simetria que o defeito que representa, dessa forma $\mathcal{M}_t \leq \mathcal{N}_d$. Quando o referencial for o sistema de coordenadas dos eixos principais λ_{ij} toma a forma diagonal.

onde $\lambda_{1}, \lambda_{2}, \lambda_{3}$ são chamados valores principais do tensor λ_{ij} e independem de sua particular orientação na rede cristalina, eles caracterizam a magnitude do dipolo elástico da mesma forma que se caracteriza a do dipolo elétrico.

Usando as equações propostas por Nye⁽⁸⁾, podemos definir o dipolo elástico pelas direções principais em relação aos ei-

xos fixos do cristal

$$\lambda_{ij}^{P} = \sum_{m=1}^{J} \overline{\gamma}_{im}^{P} \overline{\gamma}_{m} \qquad (14)$$

onde \int_{im}^{P} são os cossenos diretores entre a direção do iezimo eixo do cristal e a do eixo principal m do tensor λ para uma dada prientação p.

E.2 - Aproximação termodinâmica

O objetivo agora \tilde{e} calcular a intensidade de relaxação em um cristal contendo defeitos idênticos, representados como dip<u>o</u> los elásticos com n_d orientações equivalentes no cristal, na presença de uma tensão homogênea uniaxial.

Consideremos o caso de n_d orientações equivalentes do dip<u>o</u> lo. Por vezes, é mais conveniente descrever o estado de ordem ou desordem do cristal pelos parâmetros C_p .

 C_{p} é o desvio da concentração de dipolos com orientação p, de seu valor médio $\frac{C_{o}}{n}$

$$c_{p} = C_{p} - \frac{C_{o}}{n} \qquad p = 1, 2... n$$
 (15)

Como em nosso caso a tensão é uniaxial da forma $\sigma_{\pm}\sigma_{e} e^{i\omega t}$, usaremos somente para distinguir da formulação geral tensorial σ_{ij} .

Uma relação para a componente da deformação na direção da tensão aplicada é

$$E = S_0 \sigma + \sum_{p=1}^{n_d} \lambda^p c_p \qquad (16)$$

onde, para facilitar a notação chamaremos

$$\sum_{p=1}^{\infty} c_p = F(c_p) \qquad (17)$$

Foi omitido na Eq (16) o termo devido à expansão térmica, porque ele não contribuirá de forma significativa nos resultados que desejamos deduzir. So é a componente da constante elástica não relaxada para uma dada orientação de propagação de onda no cristal e a deformação de referência é ob tida quando $C_{P} = 0$ (ausência de tensão). O último termo dessa equação representa a deformação anelástica.

O prōximo passo ē determinar, para uma dada temperatura e uma dada tensão aplicada. o valor do parâmetro de ordem ⊂_P, sujeito ā condição da Eq (17) e, em seguida, subsituī-lo em (16). Para isso usaremos as ferramentas da termodinâmica.

Para descrever termodinamicamente o sistema, definimos uma função de Gibbs modificada $G_{(\sigma, T, C_{n_q})}$, que depende da tensão, temperatora e do parametro de ordem corres em ca da uma das m_{d} orientações.

Essa não é uma função de Gibbs verdadeira, porque usualmente
ela é definida somente em termos de σ τ e sob condições de equilíbrio o parâmetro de ordem C_{ρ} não é uma variável independente, pois ele é uma função de $\sigma e \tau$. Entretanto, como é possível manter C_{ρ} em um valor fixo (reduzindo a temperatura, por exemplo), enquanto medimso as propriedades termodinâmicas usuais do material, podemos incluí-lo numa função energia livre, tipo Gibbs. Nessa função σ , $\tau \in C_{\rho}$ são tomadas como variáveis independentes.

Para um dado T fixo, fazemos $G(\sigma, c_{r,T})$ e expandimos em torno de zevo

$$G(\sigma, c_{p}, T) = G(o, o, T) + \frac{1}{2} \phi^{\sigma^{2}} + \beta^{\sigma} c_{p} + \frac{1}{2} \delta^{\sigma} c_{p} +$$

onde β, δ', θ são parâmetros que discutiremos adiante. Pela condição de equilíbrio $\frac{\partial G}{\partial c_{\theta}} = 0$

$$G(\sigma, c_{1}, \tau) = G(o, o, \tau) + \frac{1}{2} \rho \sigma^{2} + \beta \sigma c_{1} + \frac{1}{2} \delta c_{1}^{2} + \Theta \sigma \dots$$
 (18)

Usando a la. e 2a. leis da termodinâmica, temos, respectivamente

$$dU = dQ - dW$$
 (1*) e $dQ = T d\theta$ (2*)

onde

Para uma haste elasticamente deform<mark>āvel, a função energia li</mark> vre de Gibbs toma a forma

ou

$$dG = dU - Tdy - Adep - ydT (4*)$$

onde o termo A, chamado afinidade, <mark>é inserido na equação de-</mark> vido a presença de defeitos.

De (3^{*}).

$$dU = TdS - 5, \sigma de (5^{*})$$

Substituindo (5^*) em (4^*) , vem:

$$dG = -\vartheta d\hat{r} - \sigma_0 \sigma d\epsilon - A dc_p$$

onde Vo é o volume atômico e 🖉 é a entropia.

Derivando (18) em relação a \mathcal{O} e levando-se em conta que no equilibrio termodinâmico a energia do sistema e minima $\frac{\partial G}{\partial c_{p}} = 0$

$$\frac{1}{v_{o}} \frac{\partial G}{\partial \sigma} = \frac{1}{v_{o}} (\varphi \sigma + \beta c_{\phi} + \Theta)$$
(19)

De (6^{*}) vem

$$\int_{0}^{0} \frac{\partial G}{\partial \sigma} = - E \quad (ao)$$

Comparando-se (19) e (20) vem:

$$E = -\frac{1}{v_0} \left(\varphi \sigma + \beta c_p \right) \quad (a1)$$

onde ⊖ = o , porque não consideramos o termo devido ã expa<u>n</u> são têrmica.

Comparando (21) com (16) verificamos

$$\varphi = -\sigma_0 S_0$$
; $\beta = -\sigma_0 \sum_{r=1}^{n_d} \lambda^r = \delta_{r_d}$

 δ_{c_4} ē a entropia de configuração e ē dada por

$$\mathcal{B}_{c_{\pm}} = \frac{RT}{2} \frac{n}{C_{0}} \sum_{P=1}^{n} C_{p}^{2}$$

quando somente um tipo de defeito estã presente na rede cri<u>s</u> talina.

Reescrevendo a Eq (18)

$$G(F, c_{p}, T) = G(0, 0, T) - \frac{1}{2} *_{0} S_{0} \sigma^{2} - 5_{0} F \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^{2} c_{p} + \frac{RT}{c_{0}} \frac{m}{C_{0}} \sum_{p=1}^{\infty} c_{p}^{2} (2^{a})$$

Para qualquer valor da tensão a condição de equilibrio é d<u>a</u> da por

$$\frac{\partial G}{\partial c_{p}} = + L \frac{\partial F(G)}{\partial c_{p}} = 0 \quad (23)$$

onde L ē o multiplicador de Lagrange que minimiza G, sujei

- ta ã condição (17).

Aplicando (23) as relações (22) e (17), vem:

$$\overline{Q} = \frac{C_0 \sigma_0}{N RT} \sigma \gamma^{P} + \frac{V_0 C_0 \sigma}{N RT} L \quad (24)$$

Substituindo em (24) e lembrando que no equilibrio termodin<u>a</u> mico $\sum_{p=1}^{n} C_{p-\infty}$ vem:

$$\frac{C_0 \sigma_0 \sigma}{kT} \left(\frac{1}{n} \sum_{p=1}^{m} \lambda^p + L \right) = 0$$

$$L = -\frac{1}{m} \sum_{p=1}^{n} \lambda^p \quad (25)$$

Substituindo (25) em (24)

$$\overline{C_{p}} = \frac{v_{o}C_{o}\sigma}{nkT} \left(\lambda^{p} - \frac{1}{n} \sum_{p=1}^{m} \lambda^{p} \right) \quad (26)$$

Substituindo (26) em (16) e dividindo ambos os membros da equação por O vem:

$$SS = \frac{U_0C_0}{nkT} \left[\frac{\sum_{p=1}^{n} (\lambda^p)^2 + \frac{1}{n} \left(\sum_{p=1}^{m} \lambda^p \right)^2 \right] (27)$$

Conclusões

1) Reescrevendo (6[×])

onde N_A ē o número de Avogadro e $\Im_p^2 = \frac{1}{N_A} \frac{\partial G}{\partial c_p}$ e a variação na energia livre quando um único defeito de orienta ção þ ē introduzido no cristal (chamado anteriormente de Afinidade)

Da relação (21) vem:

$$G = -\frac{1}{v_0} \left(\rho \sigma - v_0 \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^{f} c_p \right) \qquad e - v_0 \frac{\partial G}{\partial c_p} - v_0 \lambda^{f} = N_A \frac{\partial G_P}{\partial \sigma}$$

Assim

$$\mathcal{J}_{p} = -\mathbf{v}_{o} \lambda^{p} \sigma + \text{termos em } c_{p} p^{-1}, n \cdot \mathbf{v}_{o} = \frac{v_{o}}{N_{A}}$$

Essa relação nos dã o "splitting" das energias livres do defeito nas várias orientações, devido à tensão aplicada.

Temos que, em primeira ordem, esse "splitting" depende da t<u>en</u> são aplicada, isto ē, tal tensão produz variações nas popul<u>a</u> ções dos defeitos nas várias orientações do cristal e somente quando tal tensão causar essas variações teremos "ordenamento induzido por tensão".

2) A Eq (27) é geral no sentido de que não foi especificado durante sua dedução a simetria do cristal ou no defeito. Por outro lado, ela não é geral devido a algumas simplificações feitas, que são as seguintes:

2.1) somente uma componente de σ_{ij} foi usada;

2.2) foi considerada somente uma espécie de defeitos;
2.3) o "splitting" da energia é devido somente à tensão e sua orientação relativamente ao cristal.

Em seguida apresentaremos as tabelas dos cossenos diretores e para os valores de $\lambda^{\rm P}$ para dipolos de simetria trigonal. Demonstraremos que é essa a simetria do Cu⁺ em KCl dos no<u>s</u> sos resultados experimentais.

	TABE	LAS DO	S COSSEN	OS DIRETORE	SE	PARA	DIPOLOS DE	SIMETRIA	TRIGONAL
	EIXOS		Tensão	(100)	Tens	ão (11	0)	Tensão (111)
:	PRINCIPAIS	. •		$\int_{3}^{r} \lambda$	$\vec{\mathbf{f}}_1 \vec{\mathbf{f}}_2$	₹ ^r ₹₃	X	z_1^t z_2^t z_3^t	λ
1	(111) (110)	(112)	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{16} \frac{1}{3} (\frac{\lambda}{1} + 2\lambda_2)$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$ 0	2 112	$\frac{1}{3}(2\lambda_1+\lambda_2)$	1 0 0	λ 1
. 2	(111) (110)	(112)	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\overline{6}} \frac{1}{3} (\lambda_1 + 2\lambda_2)$)01	0	λ₂	$\frac{1}{3} \frac{2}{16} \frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{9}(\lambda_1 + 8)$
3	(111) (110)	(112)	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{6} \frac{1}{3} (\lambda_1 + 2\lambda_2)$) 0 1	0	λ_{2}	$\frac{1}{3} \frac{2}{\sqrt{6}} \frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{9}(\lambda_1+8)$
4	(111) (110)	(112)	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{6} \frac{1}{3} (\lambda_1 + 2\lambda_2)$) <mark>2</mark> 0	2 112	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)$	$\frac{1}{3} 0 \frac{2\sqrt{2}}{3}$	$\frac{1}{9}(\lambda_1+8)$
•									

CAPÍTULO III

A - O DEFEITO

O defeito para-elētrico ē uma imperfeição do cristal, tendo um dipolo elētrico permanente que pode existir em uma das d<u>i</u> versas orientações equivalentes, porēm geometricamente diferentes no cristal matriz.

São conhecidos dois tipos de imperfeições. Um tipo \tilde{e} a mol \tilde{e} cula poliatômica, tal como OH⁻, que ocupa a vacância de um <u>a</u> nion na rede de um cristal, e o outro tipo \tilde{e} um unico ion tal como Li⁺, Na⁺ ou Cu⁺, que ocupam uma posição fora de centro numa vacância de um cation. O defeito para-elétrico exibe sua presença de diferentes maneiras.

Para melhor entender-se o defeito, foram feitas medidas das propriedades de diversos halogenetos alcalinos puros e dopados, usando-se as seguintes técnicas:

- 1) Condutividade térmica, por R.O.Pohl (1962)⁽⁹⁾
- 2) Relaxação anelástica, por Beugger e Mason (1961)
- 3) Absorção ultra-violeta, por Kuhn e Luty (1964)⁽¹¹⁾
- 4) Suscetibilidade dielétrica, por Kanzig, Hart, Roberts (1964)
- 5) Calor específico, por Harrison, Peressini e Pohl (1968)⁽¹³⁾
- 6) Atenuação e velocidade ultrassônica, por Byer e Sack

(1966)(14)

7) Ressonância para-elétrica, por Timme, Dischler, Etle (1969)⁽¹⁵⁾

39

8) Termo-correntes iônicas, por Siu-Li e M.F.Souza (1973)⁽³⁾

Dos resultados e calculos provenientes dessas medidas foi en contrado um modelo realístico para descrever o defeito paraelétrico na rede cristalina de um halogeneto alcalino. Essas mesmas investigações deram também uma forte evidência de que esse defeito não somente tinha momento de dipolo elétrico, mas também um momento de dipolo elástico. Isto é, o defeito interage com tensões tanto quanto com campos elétricos.

B - KCl:Cu⁺

O pequeno tamanho do ion Cu^+ (r=0,96 Å), que substitui um ca tion K⁺ (r=1.33 Å), ocupa uma posição fora de centro de ene<u>r</u> gia potencial mīnima, como ficou demonstrado por Siu-Li e M. F.Souza (1973)⁽³⁾, usando à técnica de ITC, que, entretanto, não permitiu avaliar a simetria do defeito. Os trabalhos de R.Sittig⁽¹⁶⁾ e M.Dultz (1971)⁽⁴⁾, usando métodos óticos, mo<u>s</u> traram que o Cu⁺ tem sua energia mīnima na direção $\langle 111 \rangle$. O ion K⁺ tem uma carga efetiva negativa centrada no ponto da <u>re</u> de ocupado por ele, enquanto que o ion Cu⁺ contribui com uma carga positiva fora de centro. O resultado final é um dipo-

化成验疗 法分子的

at an in the



FIG 4*



40

TENS,ÃO

σ.

lo elétrico com seu vetor deslocamento apontado ao longo do deslocamento do ion e de módulo aproximadamente igual a uma carga eletrônica multiplicada pela distância do deslocamento do ion Cu⁺. Isso nos dã a possibilidade de estabelecer um modelo de oito dipolos **<**111**>**.

A Fig.4⁴ mostra as oito posições equivalentes que o Cu⁺ pode ocupar na rede do KCl. Existem, dessa forma, oito poços de potencial representados por meia diagonal do cubo, a partir dos centros até os cantos. O dipolo assim formado é um dos poços equivalentes. No cristal isolado o ion Cu⁺ pode ocupar qualquer uma das oito posições, isto é, para uma concentração de defeitos colocados no cristal, todos os poços de potencial deverão estar igualmente populados.

A luz do momento de dipolo elãstico, o Cu⁺ fora de centro produz distorções locais na rede do KCl,que serã representado por uma deformação elipsoidal chamada dipolo elãstico.

Nesse caso, enquanto o defeito tem oito orientações equiva lentes (n_d=8), independentes entre si, a deformação elipsoidal poderã ter somente quatro (n_t=4).

O defeito assim representado interage com ondas elásticas, propagando-se em determinações direções e polarizações, dando origem a uma variação da população de centros Cu⁺ nas qu<u>a</u> tro orientações até então equivalentes entre si. Em outras palavras, como a energia introduzida pelo defeito depende da

orientação mútua do dipolo elástico e da tensão, a aplicação dessa última destrõi a equivalência das posições de equilíbrio, causando diferenças entre as populações dessas posições, produzindo posições de dipolo com energia mais alta e outras com energia mais baixa. A energia equivalente para as oito posições é, então, "esplitada" e, no caso de orient<u>a</u> ção $\langle 111 \rangle$ em duas energias, conforme pode ser compreendido da Fig. 5.

Esse fenômeno é conhecido como ordenamento induzido por tensão e depende explicitamente da simetria do defeito.

Esse reordenamento pode dar-se de duas maneiras:

a) por tunelamento (caso quântico)

b) saltando a barreira (caso clássico)

a) É possível a um defeito fazer uma transição de um potencial mínimo para outro por tunelamento mecânico-quântico,mes mo à temperatura de O^OK. Essa possibilidade ocorre porque as funções de onda que descrevem o sistema, com a partícula localizada em um ou outro poço, não são otogonais entre si, e, por isso, não são auto-funções verdadeiras.

Esse fenômeno, entretanto, ocorrera com maior frequência no caso de eletrons ou atomos leves e em poços cujas paredes (barreiras) são pequenas, a baixas temperaturas.

b) De nossos resultados experimentais verificamos que o inverso da temperatura de pico depende quase que linearmentedo

logarítimo da frequência e isso sugere um processo termicame<u>n</u> te ativado, governado pela equação tipo Arrhenius

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{0} \mathcal{E}$$
(28)

Esse processo descreve o nosso caso e pode ser melhor entend<u>i</u> do com o auxilio da Fig. (6), onde ω é a probabilidade de um salto por segundo, ω_{\circ} é a frequência média de vibração da r<u>e</u> de e Δg é a energia livre de ativação dada por

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta g$$

Aqui Δh ē a entalpia de ativação e Δs ē a entropia vibracional de ativação.

∆g representa o trabalho feito para levar o defeito de um ponto de energia mīnima, "a", ao estado ativado "b" (saddle point) e, simultaneamente, é permitido ao defeito vibrar num plano perpendicular à figura. Comparando (28) e (29) chegamos a

$$\overline{G_0} = W_0 \overline{C}$$
 $e \Delta E = \Delta h.$

Essas relações (mostraremos) governam o processo termicamente ativado do Cu⁺ em KCl. Elas nos permitirão a determinação de energia de ativação do ion Cu⁺ e de seu tempo de relaxação. Mostraremos também que o defeito tem simetria trigonal e sua representação, por um elipsoide de revolução. nos levará à de terminação de λ_i , λ_a , λ_s .

44

ENERGIA

LIVRE



DISTANCIA

FIG 6-

CAPÍTULO IV

A - Técnica do Pulso-Eco

Essa técnica é a mais usada em medidas ultrassônicas em líqui dos e foi introduzida por Pellam e Galt⁽¹⁷⁾ em 1946. Um pulso de voltagem alternada é aplicado ao transdutor piezoelétri co que esta acoplado a amostra. O transdutor converte um pul so elétrico em um pulso acústico, o qual é transmitido para a amostra. Tipicamente, a voltagem no transdutor poderá variar desde alguns volts até algumas centenas, a largura do pulso desde 0.1 até 10µs e a taxa de repetição entre 100 e 1000 pul sos por segundo. As frequências comumente usadas estão acima de 1 MHz. Se a largura do pulso é 1 µs e a taxa de repetição ē de 1000 pulsos por segundo (usado nesse trabalho), o sinal portador estara aplicado somente 0,001% do tempo. Assim, a principal desvantagem dos métodos que empregam onda continua, ou seja, aquecimento da amostra, fica eliminada.

Para um pulso de largura 0.1 μ s, a expansão em componentes de Fourier da frequência, pode ser aproximada para $\Delta = \frac{1}{\Delta t}$ e a incerteza na frequência fica reduzida a 0,1% para um núm<u>e</u> ro usual de 10 a 15 ondas completas em cada pulso (Ver Fig(7)) Nesse trabalho usamos um único transdutor acoplado a amostra (receptor e transmissor) e isso foi possível devido a baixa <u>a</u> tenuação apresentada pelo KC1 (0.2 a 0.4) $d \vartheta / \mu_{\Delta}$. Nessa té<u>c</u>

nica e importante que a face oposta aquela onde esta acoplado o transdutor, seja cuidadosamente polida e paralela a face oposta. Essas condições tornam-se fundamentais com o aumento da frequência.

A cada intervalo de tempo o pulso retorna ao transdutor, onde uma parte é reconvertida em sinal elétrico e a outra é refletida de volta para o meio. A repetição desse processo dá como resultado uma série de ecos sucessivos, onde o segundo eco é devido a uma parte do pulso que caminha o dobro da distân cia do primeiro, o terceiro é devido ao pulso que caminha o d<u>o</u> bro da distância do segundo e assim por diante.

A atenuação e a velocidade do som são, respecitvamente, dete<u>r</u> minados a partir da diminuição da amplitude dos ecos e do te<u>m</u> po de trânsito entre dois ecos sucessivos na amostra. Um di<u>a</u> grama em blocos é apresentado na Fig.(8).

"Modus operandi" do equipamento - Descrição

O sinal elétrico mandado ao transdutor é gerado por um modul<u>a</u> dor e receptor de pulsos MATEC, modelo 6600 (unidade principal), com várias unidades "plug-in" MATEC, que podem ser trocadas e que variam num intervalo de frequências de l a 300 MHz O sinal usado foi um pulso de 0.5 µs a 2 µs, na frequência e<u>s</u> colhida. Para obter-se uma imagem (ecograma) estacionária na tela do osciloscópio, foi usada uma taxa de repetição da ordem de 200 pulsos por segundo, sincronizados pelo gerador de









47

.

de exponencial e sincronizador modelo 1024. A largura do pul so disparado pode ser regulada para conter um número bastante grande de ondas completas. A potência do pulso varia de 1460 watts em 10 MHz a 1240 watts em 90 MHz. O mesmo "plug-in", mo delo 760, que emite, recebe o retorno do eco, onde e amplifi cado por um pré-amplificador. Os sinais então são converti dos para 60 MHz, para então ser amplificado na unidade princi pal. A saída do amplificador é conectada ao modelo 1024. Es se gerador emite pulsos sincronizados com intervalos constantes e uma forma de onda que decai exponencialmente e pode ser variada com o controle manual de decaimento. Esse decaimento pode variar de 0,001 DB/us a 5 DB/us, continuamente. Outra maneira para medir-se a atenuação é usando o comparador de pul sos MATEC 666B e sobrepor a um eco escolhido do "trem de ecos" para, por comparação entre diversos ecos, obter a atenuação que, nesse caso, varia desde 0.1 DB a 100 DB.

A localização do pulso comparador na tela do osciloscópio p<u>o</u> de ser variado por um controle "delay time". O atenuador pode ser ajustado para igualar a amplitude do pulso comparador aos pulsos previamente selecionados. Particularmente nesse trabalho demos preferência ao uso da exponencial calibrada, d<u>e</u> vido à baixa atenuação da amostra e pela rapidez com que se obtém os valores da atenuação. A precisão total do equipame<u>n</u> to usado está em torno de 1%, que é muito maior do que a precisão conseguida no acoplamento transdutor-amostra e na pró-

pria preparação da amostra.

B - Preparação da amostra

As amostras de KCl:Cu⁺ e KCl puro estudadas, foram crescidas no laboratório de cristais iônicos do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, usando-se sais P.A.Merck em atmosfera de argônio.

Diversas amostras de cada cristal, com diferentes concentrações de cobre, foram cortadas com faces opostas paralelas nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ com espessuras entre 5 a 10 mm para posterior polimento. Esse polimento foi feito em três etapas distintas.

Etapa 1: a amostra foi colada com salol no copo que, por sua vez, é introduzido na peça polidora, como se vê nas Fig.9-a e 9-b, respectivamente. O conjunto foi então levado a uma politriz munida de uma lixa, previamente colada sobre uma peça de vidro plano. A politriz movimenta-se sobre um eixo fora de centro para evitar que as faces das amostras sejam poli das circularmente. Nessa etapa a lixa usada é de grana 600, e é umedecida com óleo diluído para permitir um perfeito de<u>s</u> lizamento da peça polidora. Após o polimento de uma face, d<u>u</u> rante uns 20 min para p KCl, a amostra é descolada e colada novamente para polimento da face oposta.

Etapa 2: após a limpeza da peça polidora, a mesma é colocada novamente na politriz, onde agora a lixa é de grana 1000. O



FIG 9

inen anne samme en standiger av einen seine bereiten an einen anne samme eine seine eine samme eine seine eine

đ

b

A figura (9-a) mostra uma peca metálica cilindrica oca, onde foi soldada uma aba retificada fazendo um ângulo de 90° com o corpo cilindrico e será chamada neca nolidora. A figura (9-b) mostra um corpo cilindrico faceado onde é colada a amostra. Essa neca se ajusta perfeitamente à <u>ne</u> ca polidora deslizando (com ajuda de óleo fino) suavemente contra as paredes verticais.

ter de la ne**refinetet (ter**ter) de la terre de la constant de la terre de

processo da etapa 1 é repetido durante o mesmo tempo. Ao fi nalizarmos essa etapa, conseguimos paralelismo e polimento das faces para utilização da amostra até frequências de 30MHz Etapa 3: Essa é a fase mais delicada e importante de todo o processo de preparação da amostra. Foi utilizado um outro tipo de politriz, que nos permitiu polir simultaneamente as duas faces previamente trabalhadas. O polidor empregado foi corborundum branco, grana 2000 decantada, secado e, em segui da, diluïdo em óleo refinado. Esse processo nos permitiu po lir até seis amostras de cada vez e o tempo gasto foi de cer ca de duas horas. Após concluída essa etapa, as amostras fo ram limpas com benzina, acetona e álcool anidro e, em segui da, colocadas em um dissecador com vacuo de 10^{-1} TORR, a fim de evitar que o vapor d'água contido no ar atacasse a superficie das amostras. Com esses processor de polimentos conse guimos bons ecogramas até frequências de 110 MHz e paralelis mo calculado em torno de 10^{-6} rd.

Acreditamos que esse cuidadoso processo de polimento, que r<u>e</u> duziu a uma constantes mínima as perdas de energia acústica, foi o que nos possibilitou estabelecer com precisão as vari<u>a</u> ções na atenuação, devido ao Cu⁺ em cristais de KCl.

C - Transdutores e Acoplantes

As medidas de atenuação foram feitas utilizando-se ondas trans versais e, em alguns casos, ondas longitudinais. Os fonons

eram gerados em transdutores de quartzo, corte y e corte x de 10 MHz (frequência fundamental). O diâmetro dos transdutores era de 6 mm, em cujas faces foi depositado ouro e soldados eletrodos de prata para garantir um bom contacto.

Devido à alta qualidade dos mesmos, nos foi possível medir com precisão a atenuação até frequências de 90 MHz. Os tran<u>s</u> dutores usados foram adquiridos da Valpey Quartz Inc. de Massachusetts e tem suas frequências de ressonância dadas por $f_n = (2m + 1)10$ MHz com n=0,1,2,3,3..., onde n=0 é a sua frequência fundamental.

O acoplante é uma substância química que, colocada entre o transdutor e a amostra, permite a transmissão de ondas elá<u>s</u> ticas emitidas pelo transdutor para a amostra. O estudo de acoplantes foi uma das partes mais longas e delicadas desse trabalho. Foram gastos alguns meses até encontrarmos uma sub<u>s</u> tância ideal para nossas condições de pesquisa.

Resumindo, essas condições seriam:

l. servir tanto para ondas longitudinais quanto para ondas transversais. Isso evitaria uma análise dupla dos nossos'r<u>e</u> sultados e assim eliminamos uma possibilidade a mais de erros.

2. Solidificar-se à temperatura ambiente e permanecer aderen te à superfície da amostra e do transdutor até à temperatura de nitrogênio líquido.

3. Possuir baixo coeficiente de expansão, para evitar variações da espessura do filme no intervalo de temperatura escolhido, produzindo,como consequência, variações na atenuação, mascarando o efeito do Cu⁺ no KC1.

4. Ter baixa impedância acūstica.

5. O acoplante, quando líquido, deveria propiciar um filme o mais fino possível, para podermos obter bons ecogramas nas fr<u>e</u> quências de 70 e 90 MHz.

6. Ser neutro em relação ao KCl, isto é, a substância química não deveria produzir qualquer reação que pudesse alterar as condições da superfície de contato da amostra com o tran<u>s</u> dutor, para evitar o aparecimento de ecos espúrios, modifi cando os valores da atenuação.

7. Ser isolante elétrico, para não permitir fuga de corrente entre as faces isoladas do transdutor, evitando-se perda de potência elétrica na emissão e no retorno do sinal.

Cerca de cinquenta substâncias químicas foram testadas. De<u>s</u> sas, citaremos aquelas que satisfizeram mais do que 50% das condições exigidas. (Tabela 2).

Como mostra a Tabela 2, a substância que usamos como acopla<u>n</u> te nesse trabalho foi o poliethylene-glicol-1000. A temper<u>a</u> tura ambiente essa substância apresenta-se cristalizada, se<u>n</u> do necessário fundí-la para a aplicação. Uma gota de P.E.G.-1000, de aproximadamente 1 mm de diâmetro, era colocada na

		С	O N 1	DIÇ	ŬΕ	S	
SUBSTÂNCIA QUÍMICA	1	2	3	4	5	6	7
					•		
Dow Corning 1 10 ⁻⁰ cps	x	X	×			X	x
Dow Corning 2 10 ⁻⁶ cps	x	x	X			x	x
Dow Corning 3 10 ⁻⁶ cps	x		x		X	x	X
Nonaq-desidratado	x		x	х	х		x
Silicone	X		X	x	x	X	X
Bālsamo do Canadā	x		x	• `	x	x	x
Apiezon M	X		x	х		X	x
Apiezon N	. X		x	x		x	x
Cera de Abelha	×		X		Χ.	x	x
Cascopox	X	x	x		x	x	x
Araldite	x	x	x		x	x	x
Poliethylene-Glicol 400	X		x	X	х	X	х
Poliethylene-Glicol 1000	x	x	x	x	x	x	Х
Poliethylene-Glicol 4000	x		х	х	х	X	х
Cola-Tudo	x		x		X	x	х
Dleo Comum	x		х	х	x	x	X
Graxa de Vacuo	x			х	x	x	X
Dercon-epoxy	x			x	x	x	x
Armstrong C-7 epoxy	X			* . X	x	x	x

TABELA 2

face da amostra previamente limpa com benzina, álcool anidro, acetona e tetra cloreto de carbono (nessa ordem). Em seguida, um transdutor de quartzo, limpo da mesma maneira e pre viamente aquecido com ar seco, era pressionado sobre gota de um modo homogêneo para obter-se um filme fino e uniforme entre a amostra e o transdutor. Depois da solidificação do acoplante, o conjunto era levado a uma mesa de teste para o <u>e</u> xame do acoplamento em todas as frequências de interesse. O acoplamento era satisfatório quando o decaimento exponencial em todas as frequências era perfeito, obtendo-se um número de ecos entre 20 e 25. Em seguida, o conjunto era ajustado ao cabeçote do criostato e este ao sistema de vácuo.

O processo de medida foi sistematizado para que todas as amostras,em todas as frequências, fossem examinadas da mesma maneira, cumprindo os seguintes passos:

l. a temperatura era baixada lentamente até 77⁰K para evitar choque térmico.

2. Nessa temperatura, uma frequência era escolhida. Era fe<u>i</u> to, então, o ajuste da largura do pulso, sintonia, ganho e recepção.

3. Com ar comprimido, a temperatura da amostra era elevada a uma razão de 0.5⁰K por minuto, para permitir-nos a obtenção de um grande número de pontos.

4. A temperatura era lida num microvoltimetro D.C.Philips,ao

qual estava ligado um termopar de cobre-constantan e cuja ju<u>n</u> ção estava colada no interior de um cristal de KCl no cabeç<u>o</u> te do criostato, tendo as mesmas condições de contato térmico da amostra.

5. A atenuação era lida diretamente no vernier do controle de decaimento, obtida por um ajuste perfeito da exponencial calibrada aos picos do ecograma.

6. O processo era repetido para todas as frequências de interesse. Uma vez constatado que a variação da atenuação estava entre -3,0 a -4,0 mV, diminuíamos nesse intervalo a taxa de aquecimento da amostra, com o propósito de obter um ma<u>i</u> or número de pontos e assim definir precisamente a posição e altura do pico.

D - Outras técnicas experimentais

Outros métodos de propagação de ondas ultrassônicas foram usados nesse trabalho, a fim de obter-se outros parâmetros c<u>o</u> mo dissipação e velocidade, e com ele checarmos alguns dos resultados obtidos pelo método do pulso-eco.

Como essas técnicas foram usadas em caráter auxiliar, não nos deteremos em suas descrições detalhadas, que, entretanto, p<u>o</u> derão ser obtidas pelas referências citadas^(18, 19).









D.a - Método da barra composta ressonante

Este método é útil para um intervalo de frequências de 50 a 500 KHz. Como mostra a Fig (10), a barra composta consiste de duas peças de quartzo idênticas, que são sustentadas por molas finas de bronze fosforoso, nas quais foram feitos po<u>n</u> tos de solda a $\lambda/4$, a partir das faces das barras, para ev<u>i</u> tar perdas de potência acústica das barras ressonantes atr<u>a</u> **vés** das molas.

Equipamento adicional necessário: gerador de RF (lppm); mil<u>i</u> voltimetro AC; sistema de vácuo; frequencimetro.

A velocidade do som na amostra é calculada da relação

$$V_a = 2 la \left[f_R \left(1 + \frac{2mq}{ma} - \frac{2mq}{ma} f_q \right) \right]$$

onde

\$\Lambda = comprimento da amostra
\$M_a = massa da amostra
\$J_R = frequência de ressonância do conjunto, incluindo
a amostra
\$M_g = massa de cada barra de quartzo\$

 f_{μ} = frequência do conjunto, excluída a amostra

O fator de dissipação Q pode ser calculado da relação entre o campo elétrico aplicado emissor e o campo elétrico resposta do detetor. (Fig (19)).

D.b - Método Interferométrico

Esse método é útil para um intervalo de frequências entre l e 100 MHz. Um diagrama em bloco é apresentado na Fig (11). O método interferométrico é um dos mais precisos na determinação da velocidade e dissipação em cristais. Como mostra a Fig (11), o gerador de RF manda um sinal ao transdutor,que o converte em uma onda elastica que se propaga através da amos tra e e detetada pelo transdutor na face oposta. A onda sonora emitida sofre interferência de uma parte da onda, que é refletida, produzindo uma onda estacionária de metade do com primento da onda emitida. Como a largura da amostra ē λ_{λ} , fica satisfeita a condição de res muito maior do que sonância na frequência $f - f_0 + \Delta f$ com $\Delta f = \frac{\sigma_a}{2k_a}$ Ao mudarmos a frequência, podemos obter outras condições de ressonância (Fig (20)). Uma vez conhecida a ou as frequên cias de ressonância, foi determinada a velocidade que e dada por

$$P_a \, \overline{v_a} \, tg \, \frac{2 \overline{n} \, \overline{j} \, la}{\overline{v_a}} = \frac{2 P_a \, \overline{v_a} \, tg \, \frac{\overline{n} \, \overline{j}}{\overline{j_a}}}{tg^2 \, \frac{\overline{n} \, \overline{j}}{\overline{j_a}} - 1}$$

onde

1.

- β_a = densidade da amostra
- \mathbf{l}_{α} = comprimento da amostra
 - = frequência de ressonância do conjunto

P_δ = densidade do quartzo
V_δ = velocidade do som no quartzo
J_δ = frequência de ressonância do transdutor

O coeficiente de dissipação foi calculado de

$$Q^{-1} = \frac{\Delta \frac{1}{4}}{\frac{1}{4}}$$

onde

CAPÍTULO V

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Foram usadas amostras de KCl cortadas nas direções $\langle 100 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Usamos nove amostras divididas em três conjuntos, com concentrações de cobre diferentes para cada um, isto é, cada conjunto era composto de três amostras, cada <u>u</u> ma cortada numa das direções principais e todas contendo a mesma concentração de defeitos (N).

Como todas as amostras possuiam a mesma espessura, a mesma seção transversaç e o processo de acoplamento e medidas foram realizados da mesma maneira, descreveremos o procedime<u>n</u> to para apenas uma amostra de um dos conjuntos.

Dimensões da amostra;

Area das faces opostas (polidas) = $2,25 \text{ cm}^2$

Espessura = 0,65 cm

Por medidas de absorção ótica, realizadas no intervalo de 450 a 200 mµ, calculou-se as concentrações. (Fig (1 e 2)). $N_1 = 1.50 \ 10^{17} \text{cm}^{-3}$; $N_2 = 2,80 \ 10^{17} \text{cm}^{-3}$; $N_3 = 3,30 \ 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Na obtenção dos valores da atenuação, procedemos da mane<u>i</u> ra descrita no capítulo anterior; entretanto, é interessa<u>n</u> te frizar que durante o aquecimento da amostra as medidas eram diretamente plotadas em gráfico. Uma vez constatada a

temperatura de pico, baixāvamos novamente a tamperatura com o proposito de checar os pontos medidos e obter um numero maior deles em torno do pico de atenuação. O mesmo proced<u>i</u> mento era feito para as outras quatro frequências, sem tocarmos na amostra.

Usando os valores encontrados (Fig (8) a (15)), calculamos os parâmetros constantes das Tabelas 3 a 10, onde

 T_P = temperatura de pico α_{max} = atenuação máxima ϕ_{max} = pico de atrito interno \mathcal{C}_{o} = tempo de relaxação ΔE = energia de ativação

Não apresentaram variação de atenuacão as ondas elásticas longitudinais na direção <100> e transversais na direção

(110) com polarização <110), como pode ser visto nas Fig.</pre>(6) e (7).

Resultados obtidos por outros métodos

a) Método interferométrico

Dos valores experimentais (Fig (20)), foram computados os valores para a velocidade da onda longitudinal na direção <100> para o KCl puro (Apêndice).

b) Método das barras compostas ressonantes

Nesse método utilizamos uma barra de KC1 puro na direção $\langle 100 \rangle$ com dimensões 16.2x2x2 mm. A frequência de ressonâ<u>n</u> cia do composto, excluída a amostra, era de 139,565 KHz. C<u>o</u> locada a amostra o pico de ressonância encontrado foi de 128,917 KHz e o pico de anti-ressonância de 129,297 KHz, c<u>o</u> mo pode ser visto na Fig (19).

O modo de vibração era longitudinal e foi encontrado para a velocidade à temperatura de 22°C o valor de 4.6432 10^5 cm/s com precisão da ordem de 0.01%. A constante de = 0.162 D_B s⁻¹, o ângulo de perda Q⁻¹ = 5.83 10^{-5} , também foram calculados.

TABELA 3

FREQ.	1000 Tp	тр	∝ max	ϕ max
MHz	0 _k -1	° _k	10 ⁻² D _β μs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	6.86	145.7	1.2	Ą́Ą
30	6.20	161.3	3,4	4.1
50	5.80	172.4	5.2	3.9
7 0	5.64	177.3	7.8	4.0
9 0	5.58	179.2	10.0	4.0

 T_p = temperatura de pico α_{max} = atenuação máxima ϕ_{max} = pico de atrito interno \overline{G}_0 = tempo de relaxação ΔE = energia de ativação

onda transversal direção <100> polarização <010>

concentração $N_2 = 2.80 \ 10^{17} \ cm^{-3}$

 $\mathcal{T}_0 = 2.50 \ 10^{-3} \text{s}$ $\Delta E = 0.1654 \ \text{eV}$

Г	A	B	E	L	A	4
---	---	---	---	---	---	---

FREQ.	<u>1000</u> Tp	тр	amax	ϕ_{max}
MHz	0 _k -1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	7.00	142.8	1.3	4.7
30	6.24	160.2	3.6	4 0
50	5.80	172.4	6.0	4 1
70	5.60	178.5	8.6	4.5
90	5.50	181.2	11.0	4.5

anda transvors	· - 1	direç	ão	<100>
unda transvers		polarização $\langle 010 angle$		
concentração	N ₃ =	3.30	10 ¹⁷ cr	- 3 n

 $G_0 = 1.66 \ 10^{-13} s$

ΔE ≈ 0.1735 eV

FREQ.	1000 T _p	тр	≪ _{max}	$\phi_{\tt max}$
MHz	0 _k ~1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	6.82	146.6	0.6	2.1
30	6.20	161.3	1.6	2.0
50	5.70	175.4	3.0	2.2
70	5.64	177.3	5.0	2.6
90	5.58	179.2	6.4	2.6

TABELA 5

 $\mathcal{Z}_0 = 2,00 \ 10^{-13} \text{ s}$ $\Delta E = 0.1709 \text{ eV}$

*/*67
T	A	В	E	L	A	(6
---	---	---	---	---	---	---	---

FREQ.	1000 T _p	т _р	X _{max}	Ø _{max}
MHz	0 _k ~1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ^{~5} .
10	6.84	146.2	1.1	4.0
30	6.18	161.8	3.3	4.0
50	5.80	172.4	5.4	4.0
7 0	5.64	177.3	8.0	4_1
90	5.58	179.2	10.5	4,2

 $G_0 = 1.25 \ 10^{-13} \ s$ $\Delta E = 0.1761 \ eV$

FREQ.	1000 T _p	тр	∝ _{max}	Ømax
MHz	0 _k -1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	6.86	145.7	1.2	4.4
30	6.22	160.7	4.0	4.8
50	5.80	172.4	6.0	4.4
70	5.64	177.4	9.0	. 4.7
9 0	5.62	178.5	11.0	4.5

	direção <110>
Unda transversal	polarização <001>
concentração N ₃	$= 3.30 \ 10^{17} \ \mathrm{cm}^{-3}$
$\mathcal{F}_0 = 1.25 \ 10^{-13} \ s$	$\Delta E = 0.1755 \text{ eV}$

FREQ.	<u>1000</u> T _P	тр	∝ max	∲ _{max}
MHz	0 _k -1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	7.00	142.8	0.7	2.5
30	6.18	161.8	1.8	2.2
50	5.68	176.0	3.1	2.3
70	5.60	178.5	5.1	2.6
9 0	5.58	179.5	6.5	2.6

concentração $N_1 = 1.50 \ 10^{-17} \ cm^{-3}$ $\delta_0 = 7.70 \ 10^{-13} s$ $\Delta E = 0.1836 \ eV$

FREQ.	<u>1000</u> Tp	Тр	X _{max}	Ømax
MHz	0 _k -1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	6.70	149.2	1.2	4.4
30	6.14	162.8	4.0	4.8
50	5.60	178.2	6.8	4.8
70	5.40	185.2	8.6	4.6
90	5.38	185.8	10.5	4.3

Onda transversal		direção <	
		polarização <	(112)
conc	entração N ₂	$= 2.80 10^{17} \mathrm{cm}$	- 3
6 ₀ =	$1.00 \ 10^{-13}$ s	$\Delta E = 0.18$	61 e V

TABELA IO

FREQ.	<u>1000</u> T _p	Тр	amax	ϕ_{max}
MHz	0 _k -1	0 _k	10 ⁻² DBµs ⁻¹	10 ⁻⁵
10	6.80	147.0	1.4	5.1
30	6.18	161. 8.	4.2	5.1
50	5.80	172.4	7.1	5.2
70	5.64	177.3	9,6	5.1
90	5.60	178.5	13.0	5.2

Onda transversal
Onda transversal
polarização
$$\langle 111 \rangle$$

polarização $\langle 112 \rangle$
concentração N₃ = 3.30 10^{.17} cm⁻³
 $\mathcal{T}_0 = 0.70 \ 10^{-13} \text{ s}$ $\Delta E = 0.1733 \text{ eV}$

TABELA 2 *

Velocidade $v_{(100)} \cdot 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ ā temperatura de 22°C

* Uma contribuição do prof. Akimasa Sakamoto









































f (MHZ)

•



•



CAPÍTULO VI

INTERPRETAÇÃO; DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A Fig (18) mostra uma curva experimental típica, na frequê<u>n</u> cia de 70 MHz e concentração N₂, na qual superpusemos uma curva teórica do tipo

$$A \pm \frac{B}{1 \pm \omega^2 \sigma^2}$$

Como pode ser visto, os pontos experimentais, dentro da pr<u>e</u> cisão conseguida, são uma boa aproximação da curva teórica. O pico de relaxação é, pois, um pico de Debye e o cristal examinado comporta-se como um sólido anelástico padrão.

No Capitulo II fizemos a hipótese de que se $\phi_{max} <<1$, en tão $\frac{55}{C^{h}}$; $\frac{3C}{C^{h}}$

No caso do modo longitudinal puro na direção $\langle 100 \rangle$

 $C_{11}^{n} = \frac{1}{3} \left[\left(C_{11}^{n} + 2C_{12}^{n} \right) + 2 \left(C_{11}^{n} - C_{12}^{n} \right) \right]$ $C_{11}^{n} = \frac{1}{3} \left[\left(C_{11}^{n} + 2C_{12}^{n} \right) + 2 \left(C_{11}^{n} - C_{12}^{n} \right) \right]$

onde C_{ij}^{o} e C_{ij}^{R} são, respecitvamente, os modulos de elast<u>i</u> cidade não relaxados e relaxados. Da Tabela 1 obtemos, p<u>a</u> ra este caso,

$$SC_{u} = \frac{1}{3} \left[S(c_{11} + 2c_{12}) + 2S(c_{11} - c_{12}) \right]$$

Quando investigado com ondas longitudinais na direção $\langle 100 \rangle$ encontramos $\phi_{max} = 0$, portanto:

$$SC_{u} = S(C_{u} + 2C_{i2}) + 2S(C_{u} - L_{i2}) = 0$$

No caso do modo transversal puro, na direção $\langle 110 \rangle$, com p<u>o</u> larização $\langle 1\overline{10} \rangle$, encontramos $\phi_{max} = 0$, portanto,

o que nos leva a

$$S(C_{1} + 2C_{12}) = 0$$

Este resultado está de acordo com o proposto na teoria, isto é, no caso de somente uma espécie de defeitos estar pr<u>e</u> sente na rede cristalina e valer a condição de conservação

 $\frac{2^{n}}{1} c_{F} = c_{n}$ constante, tensão hidrostática $G_{1} \in G_{2} \in G_{3}$ não pode produzir relaxação no módulo de elasticidade $(C_{n} \in 2C_{n})$

Por outro lado, o resultado $(C_{11}-C_{12})=0$, \tilde{e} de grande im-

portância, pois, como afirmam Nowick e Heller (1972)⁽²¹⁾ em seu "critério de seleção para a anelasticidade", "a ausência de relaxação no módulo de elasticidade simetrizado é a principal característica de um defeito de simetria trigonal em um cristal cúbico". Para determinarmos definitiv<u>a</u> mente a simetria do Cu⁺ em KCl, faremos uso dos outros resultados experimentais obtidos.

Os modos transversais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ com polarizações respe<u>c</u> tivas $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$, exibiram picos de relaxação para todas as frequências e concentrações examinadas. Assim:

$$2 \phi_{max} = \Delta_{\left\langle \frac{100}{010} \right\rangle} = \frac{S C_{44}}{C_{44}^{R}} \stackrel{\simeq}{=} \frac{S \Lambda_{44}}{\Lambda_{44}^{0}} \stackrel{\simeq}{=} 10^{4} \quad (30)$$

$$2 \phi_{max} = \Delta_{\left\langle \frac{110}{001} \right\rangle} = \frac{S C_{44}}{C_{44}^{R}} \stackrel{\simeq}{=} \frac{S \Lambda_{44}}{\Lambda_{44}^{0}} \stackrel{\simeq}{=} 10^{4} \quad (30)$$

Resultados semelhantes foram obtidos para ondas longitudinais e transversais, propagando-se na direção $\langle 111 \rangle$. Os resultados analisados segundo os critérios de relaxação pr<u>o</u> postos por Nowick e Heller (1972)⁽²¹⁾, são mostrados na Tabela 11.

De um exame da Tabela 11 concluimos que o defeito Cu⁺ em KCl tem simetria trigonal, o que está de acordo com a_s med<u>i</u> das feitas por W.Dultz (1971)⁽⁴⁾, usando técnicas elasto-<u>o</u> ticas.

Direção de	Direção de	Pico de <u>Rela</u>	Orient	ação de	Equil <u>i</u>
rrupayaçau	PUTARTZAÇAU	xaçao y max	<u>brio</u>		2100
			(100)	$\langle 111 \rangle$	<110>
< 100>	<100>	0	Х		X
< 100>	<010>	≠ 0		Х	X
<110>	<001>	≠ 0		Х	х
<110>	<110>	0	х		х
< 111)	$\langle \Pi I \rangle$	≠0		x	х
!!	<110>	≠0		х	х
<111>	$\langle 11\overline{2} \rangle$	≠0		х	х
1					

Tabela (11)

Essa simetria e também chamada diagonal, ou seja, simetria que tem um eixo de terceira ordem. Isso nos permite concluir também que a deformação elipsoidal que representa o de feito. é um elipsóide de revolução. A luz da teoria do dipo lo elástico, apresentada no Capítulo II, essa distorção da rede, provocada pelo cobre fora de centro, é um tensor de de formação, caracterizado pelos seus valores principais $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ onde λ_1 representa a deformação ao longo de uma das diagonais principais do cristal, enquanto que $\lambda_{1} = \lambda_{3}$ (elipsõi de de revolução) representa a deformação ao longo de quais quer das duas respectivas direções ($\langle 110 \rangle$, $\langle 11\overline{2} \rangle$); ($\langle 110 \rangle$ $\langle \overline{1}12 \rangle$); ($\langle 110 \rangle$, $\langle 1\overline{1}2 \rangle$); ($\langle 1\overline{1}0 \rangle$, $\langle 112 \rangle$), quando o cris tal está em equilíbrio.

A ausência de relaxação para ondas transversais, propagandose na direção $\langle 110 \rangle$, com polarização $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, é uma informação importante para afastar definitivamente a possibilidade do defeito possuir simetria tetragonal. A ausência de relaxa ção para ondas longitudinais, propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$ é agora perfeitamente explicável, pois, nessa direção, a pr<u>o</u> pagação da onda faz ângulos iguais com as diagonais principais do cristal e assim não pode variar a população de qualquer uma das quatro orientações de equilíbrio equivalentes do defeito.

Como a orientação dos eixos principais da deformação elipso<u>i</u> dal é agora conhecida, a variação das constantes elásticas pode ser escrita em termos dos valores principais $\lambda_i e \lambda_{2}$ usando a relação (27).

$$SS = \frac{U_{5}U_{0}}{nkT} \left[\sum_{p=1}^{m} \left(\lambda^{p} \right)^{2} - \frac{1}{m} \left(\sum_{p=1}^{m} \lambda^{p} \right)^{2} \right] (27)$$

Para o defeito com simetria trigonal, deduzimos que

$$\delta \beta_{44} = \frac{4}{9} \frac{v_0 c_0}{kT} \left(\lambda_1 - \lambda_2\right)^2$$

o que nos leva a

$$\partial \phi_{\text{max}} = \frac{4}{9} \frac{v_0 C_0}{\delta_{44}^{\circ} kT} \left(\lambda_1 - \lambda_2 \right)^{2}$$

$$\phi_{\text{max}} = \frac{2}{9} \frac{N v_0^{\circ}}{\delta_{44}^{\circ} kT} \left(\lambda_1 - \lambda_2 \right)^{2} \quad (31)$$

onde

N = ē a concentração de defeitos por cm³ $V_o = o$ volume atômico = 2.20 10^{-22} cm³ λ_{rrr}° = constante elástica não relaxada = 1.50 10^{-11} cm²/d k = constante de Boltzman = 1.38 10^{-16} erg $^{\circ}$ K⁻¹

Essa relação (31) permite calcular os valores de $\lambda_i - \lambda_z$ como função da temperatura, concentração e direções de prop<u>a</u> gação das ondas elásticas no cristal. Um calculo típico é mostrado ba Tabela 12.

Procedendo de maneira anāloga, apresentamos na Tabela 13 os valores de $\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3$ como função das direções de propag<u>a</u> ção e polarização das ondas elásticas e das concentrações de defeitos.

Beyer e Sack (1968)⁽²⁾, medindo variação de velocidade em KCl:Li para temperaturas abaixo de 77⁰K, obteve para esse de

FREQ.	Ø _{max}	1000 T _p	$ \lambda_{1},\lambda_{2} $
MHz	10 ⁻⁵	0 _k -1	
10	4.4	6.86	0.065
30	4.1	6.20	0.070
50	3.9	5.80	0.070
70	4.0	5.64	0.070
90	4.0	5.58	0.072

Onda transvorsal	direção <100>
Unda transversar	polarização <010>
concentração N ₂	$= 2.80 10^{17} \mathrm{cm}^{-3}$

 $\langle \lambda, \cdot, \lambda \rangle \equiv 0.068$

DIREÇÃO DE PROPAGAÇÃO	DIREÇÃO DE POLARIZAÇÃO	$1.50 \ 10^{17} \text{cm}^{-3}$ $\langle \lambda_1 - \lambda_2 \rangle$	2.80 10 ¹⁷ cm ⁻³ くい、- ハート	3.30 10 ¹⁷ cm ⁻³ <\x ₁ -x ₂)>
<100>	<100>	· _		-
<100>	<010>	-	0.068	0.068
<110>	(001)	0.075	0.075	0.075
<110>	<1īo>	-	-	-
<111>	<11 <u>2</u> >	0.088	0.087	0.084
feito fora de centro:

 $\langle | \lambda_1 - \lambda_2 \rangle = (6.7 \pm 0, 6) 10^{-20}$

Esse fato não comprova a validade de nossos resultados, mas mostra que o fator de forma $\left(\lambda_{1} - \lambda_{2}\right)$ para um defeito fora de centro, com simetria trigonal, deverã permanecer no inte<u>r</u> valo (10⁻¹ a 10⁻²). Para comprovar a validade de nossos resultados, usaremos o procedimento desenvolvido por Känzig (1962)⁽⁶⁾.

A densidade de energia introduzida por um defeito em uma das quatro orientações equivalentes, ē dada por

 $\mathcal{U} = - V_{o} \cdot \sum_{ij} \lambda_{ij} \sigma_{ij} \quad (32)$

Numa rede não perturbada, os vizinhos próximos do K⁺ são co<u>n</u> siderados localizados numa esfera de raio a/2, onde a é o p<u>a</u> râmetro da rede. Isso corresponde ao "local não perturbado" no caso de Känzig⁽⁶⁾. Quando K⁺ é substituído por Cu⁺,os v<u>i</u> zinhos próximos são localizados em um elipsóide (chamado por Känzig de "elipsóide de inclusão"). Nessas condições a ene<u>r</u> gia pode ser calculada segundo Känzig⁽⁶⁾

 $\mathcal{M} = -\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 \left(\sigma_{i1} \Delta n_{i1} + \sigma_{in} \Delta n_{in} + \sigma_{i'} \Delta n_{i'}\right) (33)$

onde Gij ē a tensão uniaxial ao longo dos eixos i,j do defeito.

 Δ ^Aij são as deformações ao longo dos eixos do defeito,que relacionam as posições dos seis vizinhos próximos (Cl⁻),a<u>n</u> tes e depois da introdução de Cu⁺ substituindo K⁺.

Comparando a Eq (33) com (32), chegamos a

$$\sum_{ij} \lambda_{ij} \sigma_{ij} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^2 \frac{1}{V_o} \left(\sigma_{3} \Delta \pi_{11} + \sigma_{11} \Delta \pi_{11} + \sigma_{12} \Delta \pi_{12}\right)$$

onde 😼 ē o volume da cela unitária.

Usando a configuração $\langle 111 \rangle$ para as deformações dos vizinhos próximos, apresentados por Wilson e al⁽²²⁾, procuraremos relacionar os $\Delta \pi_{ij}$ com os P_i e com a direção da tensão aplicada ao cristal.

Para calcular os valores de λ_1 , $\lambda_2 \in \lambda_3$, usaremos tensões uniaxiais em duas direções diferentes, com o defeito l<u>o</u> calizado na posição ($\langle 111 \rangle$, $\langle 1\overline{10} \rangle$, $\langle 11\overline{2} \rangle$).

1) Tensão na direção $\langle 1\overline{1}0 \rangle$

Nesse caso obtemos apenas λ_1 , porque a tensão $\mathcal{O}_{(\vec{n}\circ)}$ é per pendicular a $\lambda_1 \in \lambda_3$

Fazendo $\sigma_{u} = \sigma_{z_{z}}$ e usando os valores dados por Wilson et al (1969 e 1967)^(20,22), mostrados na Tabela 14. Os Pi são dados em distância inter-iônica.





	THELLI		
DEFORMAÇÃO	KC1:Cu	KC1:Li	
P ₁	0.250	0.213	
P 2	0.079	0.099	
P ₃	0.025	0.035	
P ₄	0.033	0.033	
Р ₅	0.005	0.005	

Os Pi são dados em unidades de distância inter-iônica

107

TABELA

$$\lambda_{a} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right) \frac{1}{V_{0}} \left(\Delta \pi_{4} + \Delta \pi_{22}\right)$$

$$\lambda_{2} = \frac{\pi}{3} \frac{1}{4} \left(\Delta \pi_{4} + \Delta \Lambda_{23}\right)$$

$$\Delta \pi_{4} = -\sqrt{2} P_{2} = -\sqrt{2} 0.079 q/2$$

$$\Delta \pi_{22} = -\sqrt{2} P_{4} = -\sqrt{2} 0.079 q/2$$

Então
$$\lambda_2 = -0.081$$

2) Tensão na direção <100> com o defeito na mesma posição

$$\frac{1}{3} \left(\lambda_{1} + \omega \lambda_{2} \right) = \frac{\pi}{3} \frac{1}{4} \Delta n_{11}$$

$$\frac{1}{3} \left(\lambda_{1} + \omega \lambda_{2} \right) = \frac{\pi}{3} \frac{1}{4} \left(-P_{1} + P_{2} - \omega P_{3} + P_{4} - \omega P_{5} \right)$$

$$\left(\lambda_{1} + \omega \lambda_{2} \right) = \frac{3}{5} \frac{\pi}{4} \left(-0.198 \frac{q}{2} \right) = -0.712$$

Isso nos leva a

$$\lambda_1 = -0.150$$

e então

$$|\lambda_1 - \lambda_2| = 0.069$$

A fim de comprovar a exatidão de nossas relações, elas foram usadas para recalcular o fator de forma $\lambda_1 - \lambda_2$ para o KCI:Li:

a) usando nossas relações $|\lambda_1 - \lambda_2| = 0,062$

b) O valor teórico apresentado por Byer e Sack (1967)⁽²⁾ usando o mesmo procedimento devido a Känzig⁽⁶⁾ ē

$$|\lambda_1 - \lambda_2| = 0.063$$

Considerando as suposições envolvidas, a concordância no fator de forma, obtida experimentalmente e teoricamente, parece-nos bastante boa

 $|\lambda_1 - \lambda_2| = 6.9 \times 10^{-2}$ teorico $\langle |\lambda_1 - \lambda_2| \rangle = (7.7 \pm 0.8) 10^{-2}$ experimental

Análise de outros resultados - Resumo

A proporcionalidade entre as concentrações de defeitos e os picos de relaxação é verificada para as medidas em frequências mais baixas (10,30,50 MHz), como mostra a Fig (22). Em frequências mais altas (70 e 90 MHz), observamos que (pela mesma Fig (22)), as alturas dos picos não são proporcionais, dentro da precisão desejada, ãs concentrações de defeitos, criando uma incerteza na determinação do fator de forma da ordem de 10%. Isso é explicável, examinando-se a Fig (21). Nessa figura vê-se que a atenuação é proporcional ao quadrado da frequência. Assim, para as frequências de 70 e 90 MHz a alta atenuação exibida pelo KCl puro prejudica as medidas da atenuação devida aos ions Cu⁺. Por outro lado, os resultados encontrados para a energia de ativação e tempo de rela xação estão de acordo com os resultados obtidos por M.F. Sou za⁽³⁾, usando técnica de ITC. Esse fato é importante porque mostra a compatibilidade entre duas técnicas diferentes, a -brindo assim possibilidades para a investigação da estrutura e simetria dos numerosos defeitos em monocristais. Esses re sultados também concordam com aqueles obtidos por Dultz (1971) (4), usando técnicas elasto-óticas e de R.Sttig (1969)(16) <u>u</u> sando técnicas eletro-óticas. Uma comparação detalhada é mos trada na Tabela 15.

Comparando esses valores e levando em conta a proporcionalidade existente entre as alturas dos picos de relaxação com a concentração de defeitos, concluimos que esses picos são devidos ao Cu⁺ somente e que esse defeito fora de centro tem a simetria trigonal com λ_i ao longo de $\langle 111 \rangle$ λ_2 , ao longo de $\langle 110 \rangle$ e λ_3 λ_5 , coincidindo com $\langle 112 \rangle$ e com valores $\lambda_i = -0.150$, $\lambda_2 = \lambda_5 = -0.081$ e o fator de forma $|\lambda_i = \lambda_5| = (7.7 \pm 0.8) 10^{-2}$.

- 110

ΔE (eV)	8 ₀ (s)	TECNICA	AUTORES
0.177 ± 0.03	-10-13	I.T.C.	Milton et al
0.160	10-11	elasto-õptica	M.Dultz
0.155	10-12	eletro- optic a	R. Sittig
0.1755 [±] 0.005	-10-13	ultra-som	Este trabalho

SUGESTÕES

Os problemas que serão futuramente abordados, usando a técn<u>i</u> ca de ultra-som, incluem:

a) extensão da série KCl, KBr, KI do estudo do ion Cu^+ ; b) estudo da posição fora de centro da prata (Ag⁺) em KI,RbI e RbCl. Esse sistema é particularmente importante devido à possibilidade de outros processos de relaxação via tunelame<u>n</u> to do ion Ag⁺;

c) estudo de outros defeitos, tais como em KI 1% KCl Ca⁺⁺; d) estudo de cristais de alta mobilidade iônica, tais como LiI, LiPF₆, NaPF₆

112

APÊNDICE

Cálculo da velocidade para o KCl puro

Uma contribuição do prof.Dr. Akimasa Sakamoto, professor associado da Universidade de Gakushuin, Tokyo, Japão, até 15 de janeiro de 1976. Atualmente, professor adjunto do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

JOB JULI RUN=0021 MIN. 45.2 SEC. EXEC=0000 MIN.00.0 SEC.

10.MAI0.76 TIME=1028 MIN. 20.7 SECS.

```
READ D1, D2, V1, F1
READ L2
READ F
LET V2=3^{\circ}
LET A=TAN(2*3.14159*F*L2/V2)
LET B = 2 * D1 * V1 / D2
LET C=TAN(3.14159*F/F1)
LET D=C/(C^2-1)
LET E = A - B * D / V2
IF ABS(E) <= 5.00000E-03 THEN 130
LET V2=V2+1.00000E-04
GOTO 50
LET N=2*F*L2/V2
PPINT "VS = "V2, "N = "N
PRINT
LET V2=V2+1.00000E-04
LET A=TAN(2*3.14159*F*L2/V2)
LET B = 2 \times D1 \times V1 / D2
LET C=TAN(3.14159*F/F1)
```

113

```
LET D=C/(C2-1)

LET E=A-B*D/V2

LET N=2*F*L2/V2

PRINT "VS ="V2,"N ="N,ABS(E)

IF ABS(E)<=5.00000E-03 THEN 133

LET V2=V2+.1

IF V2>5 THEN 30

GOTO 50

DATA 2.65,2.038,5.59,10

DATA 10.26

DATA 10.3627,10.1705,9.9651,9.7544,9.542

END
```

o Al Grand La Al Cordena Al II -

HAN AFTERDER FOR AND A AND A AND A

REFERÊNCIAS

1. K.Brugger	, T.C.Fritz e D.A.Klein.	J.Accoust.Soc.Am.
41, 1015 (1967).		

2. N.E.Byer e H.S.Sack. J.Phys.Chem.Solids, <u>29</u>, 677 (1968).

- 3. M.Siu-Li e M.de Souza. Phys.Rev.B, <u>7</u>, 4677 (1973).
- 4. W.Dultz. Proceedings of the International Conference on Phonons, Rennes (France) Ed. Flammarion, pg 337 (1971)

5. A.S.Nowick e W.R.Heller. Advan.Phys., <u>12</u>, 251 (1963).

6. W.Känzig. J.Phys.Chem.Solids, <u>23</u>, 479 (1962).

- 7. E.Kröner. "Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen", Springer, Berlin (1958).
- 8. J.F.Nye. "Physical Properties of Crystals" Oxford Press, London and New York (1957).

9. R.O.Pohl. Phys.Rev.Lett., 8, 481 (1962).

- 10. K.Brugger e P.Mason. Phys.Rev.Lett., 7, 270 (1961).
- 11. U.Kuhn e F.Luty. Sol. State Commun., 2, 281 (1964).
- 12. W.Känzig, H.R.Hart, Jr. e S.Roberts. Phys.Rev.Lett., 13, 543 (1964).

13. J.P.Harrison, P.P.Peressini e R.O.Pohl. Phys.Rev., 171, 1037 (1968).

14. N.E.Byer e H.S.Sack. Phys.Rev.Lett., <u>17</u>, 72 (1966).
15. R.W.Timmie, B.Dischler e T.L.Estle. Bull.Am.Phys.Soc.,

<u>14</u>, 346 (1969) e Phys.Rev.B, <u>1</u>, 1610 (1970). 16. R.Sittig. Phys.Stat.Sol., <u>34</u>, 1189 (1969).

- 17. J.R.Pellam e J.K.Galt. J.Phys.Chem, 14, 608 (1946).
- 18. J.Marx. Rev.Sci.Instrum., <u>2</u>, 503 (1951)
- 19. T.Ogawa. J.Appli. Phys., <u>8</u>, 236 (1969) Japan.
- 20. W.D.Wilson, R.D.Hatcher, R.Smoluchowski e G.J.Dienes, Phys. Rev., 184, 844 (1969).
- 21. A.S.Nowick e B.S.Berry. "Anelastic Relaxation in Crystaline Solids" Academic Press, New York an London (1972).
- 22. W.D.Wilson, R.D.Hatcher, G.J.Dienes e R.Smoluchowski. Phys.Rev., 161, 888 (1967).

- Model of Electric address Higher and College (1994) (1994)