# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS



محمد مناجع والوال الوراجة موادرون الم

"ESTUDO DE DEFEITOS ELÁSTICOS EM SÓLIDOS: ULTRA-SOM E RE-LAXAÇÃO DIELÉTRICA"

J.A.R. JORDÃO

Orientador: Milton Ferreira de Souza

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos,USP, p<u>a</u> ra a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (Física Básica)

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - São Paulo

1982

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE \_\_\_\_\_\_ José Alberto Rodrigues Jordão

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM <sup>30</sup> DE setembro DE 1982.

COMISSÃO JULGADORA:

lon taun de Sme

Dr. Milton Ferreira de Souza - Orientador

Dr. Michel André Aegerter Dr. Horáchio Carlos Panepucci

Dr. Spero Penha Morato

Dr. Paulo César Camargo

A meu pai

em memoría

A:

minha mãe,

esposa e

filhos

#### AGRADECIMENTOS

Ao Professor Milton Ferreira de Souza, pela valiosa , pelo constante e decidido apoio que foram fundamentais para a realização desse trabalho.

Aos Professores Akimasa Sakamoto e Máximo Siu Li pela valiosa colab<u>o</u> ração tanto na parte experimental como em discussões sobre os resultados.

Aos Professores Yorioshi Kawai e Tomoya Ogawa pelo magnifico inter câmbio com a Universidade de Gagushim-Tókio-Japão, pelo envio de amostras de mono cristais de Ferrite e, pelas discussões dos resultados encontrados por nos nas medidas daqueles cristais.

Aos Professores e Técnicos do Grupo de Cristais Iônicos e Crescimentos de Cristais - D.Aiello, João Frigo, N.Maurici, H.Gallo, S.Zílio pelo auxí lio que tive, pelas discussões e pelo ótimo ambiente de trabalho.

Aos Técnicos das Oficinas de Eletrônica e Mecânica do Departamento de Física da UFSCar e do IFQSC/USP pela infra-estrutura nos equipamentos construídos e fornecimento de liquidos criogênicos.

Ao Laboratório de Análise do DEMA da UFSCar pela análise das amostras.

' Ao Paulinho pelos desenhos e a Marli pela datilografia.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos e do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos da USP que contribuiram direta ou indiretamente para a realização do presente trabalho. Em particular ao Professor Paulo Cesar de Camargo, por ter garantido a retaguarda durante a fase final das medidas.

A todos eles, sempre grato.

A realização desse trabalho foi possível graças ao suporte dado pelas Instituições de apôio à pesquisa como; CNPq, FAPESP e FINEP, aos Departamentos de Física da UFSCar e do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

## INDICE

Lista de	Figuras	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	i
Lista de	Tabelas		v
Resumo e	Abstrac	t	vi
Capitulo	I	- INTRODUÇÃO	
	I.1	- Objetivos desse trabalho	1
	I.2.1	- O cristal de NaCl com ion divalente	2
	I.2.2	- O cristal de NaCl com ion divalente e com	
		fluor	4
	I.3	- Agregados em cristais de NaCl - Fase de	
		Suzuki	5
Capítulo	II	- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
	II.1.1	- Técnica do oscilador piezoelétrico compo <u>s</u>	
		to	7
	II.1.2	- Montagem experimental	10
	II.1.3	- Inovações no sistema de medidas	14
	11.2	- Técnica do pulso-eco	14
	II.2.1	- Medida da velocidade	19
	II.2.2	- Medida da atenuação	22
	II.2.3	- Precisão nas medidas da velocidade e ate-	
		nuação	23
	II.3	- Montagem experimental	24
	II.4	- Técnica de ITC com tensão uniaxial	26
	II.5	- Preparação das amostras	<b>3</b> 5
	II.5.1	- Tratamento térmico	36
	II.5.2	- Corte e polimento	37
Capítulo	III	- ESTUDO DE SISTEMAS NaCl:F <sup>-</sup> :M <sup>2+</sup> - Introdu-	
		ção	41
	III.l	- Pico C - Defeitos de uma única espécie	44

	III.l.l	-	Distribuição reorientada por tensão uni-	
			axial e campo elétrico	47
	III.l.2	-	Cálculo dos valores principais do dipolo	
			elástico em termos da tensão externa apli-	
			cada	55
	III <b>.</b> 1.3	-	Discussão em termos da deformação da ma-	
			triz cristalina	5 <b>8</b>
	III.l.4		Relaxação <b>a</b> nelástica	59
	III <b>.</b> 1.5	-	Simetria do defeito	60
	III.1.6	-	A forma do defeito	72
	III <b>.</b> 1.7	-	Energia de ativação e tempo de relaxação	<b>7</b> 5
	III.2.1	-	Pico B - "Uma reação entre defeitos?"	78
	III.2.2	-	Análise fenomenológica da cinética de reo-	
			rientação	82
	III.3	-	Cálculos e análises comparativas entre a	
			teoria cinética e os resultados já encon-	
			trados	100
	111.3.1	-	Análise sob o ponto de vista anelástico(ul	
			tra-som)	103
	111.3.2	-	Análise sob o ponto de vista da técnica de	
			ITC com tensão uniaxial	104
	III.4	-	Complementando o espectro de ITC dos siste	
			mas NaCl:F <sup>-</sup> :Ca <sup>++</sup> e NaCl:F <sup>-</sup> :Pb <sup>++</sup>	106
	III.4.1	-	Pico de mais alta temperatura - Pico A	106
	111.4.2		Pico de mais baixa temperatura - Pico D	109
Capitulo	IV	-	MEDIDAS EM OUTROS SISTEMAS	
	IV.1		Sistema KBr:CN <sup>-</sup> :Ca <sup>++</sup>	113
	IV.2	-	Sistemas NaCl:M <sup>2+</sup>	120
Capítulo	v	-	CONCLUSÕES	

	V.l	- NaCl:F <sup>-</sup> :Ca <sup>++</sup> e NaCl:F <sup>-</sup> :Pb <sup>++</sup> examinados por	
		duas novas técnicas: (a) oscilador compos-	
		to e ITC com tensão uniaxial	130
	V.1.1	- Pico C	130
	V.1.2	- Pico B	133
	V.1.3	- Energias de ativação e tempos de relaxa-	
		ção	136
	V.1.4	- Pico D	137
	V.2	- Análise da banda de ITC de KBr:CN <sup>-</sup> :Ca <sup>++</sup>	
		sob tensão uniaxial	137
	V.3	- Contribuições originais	138
	V.4	- Sugestões para trabalhos futuros	139
Apê	ndice I		
	A.1	- Histórico	141
	A.2	- Presente e o futuro do Laboratório de Ul-	
		tra-Som	142
Apêr	ndice II		
	(a)	- Cálculo de K e da amplitude de deformação	
		ε <sub>R</sub>	145
	(b)	- Circuito equivalente do oscilador	147
	(c)	- Cálculo da velocidade	150
Apêr	ndice III	- VELOCIDADE E ATENUAÇÃO EM (Mn-Zn)Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	152
	3.1	- Introdução	152
	3.2	- Teoria	<b>15</b> 5
	3.2.1	- Desenvolvimento do formalismo para a perda	
		magneto mecânica dependente da amplitude .	155
	3.2.2	- Movimento das fronteiras dos domínios	161
	3.3	- Procedimento e resultados experimentais	166
	3.4	- Discussões e conclusões	176
Refe	erências Bibl	liográficas	179

### LISTA DE FIGURAS

Figura	1	-	Diagrama de fase para NaCl.CdCl <sub>2</sub>	6
Figura	2	-	Oscilador piezoelétrico com quatro elementos	8
Figura	3	-	Conjunto montado sobre a base de uma válvula	11
Figura	4	-	Criostato completo para medidas a baixa tempe-	
			ratura	11
Figura	5	-	Mostra 10 voltas de fio kantal $\emptyset$ = 20 protegidos	
			por amianto	12
Figura	6	-	Esquema em blocos do oscilador composto	13
Figura	7		Diagrama em bloco do sistema de medida com contro-	
			lador automático	15
Figura	8	-	Detalhamento da circuitaria do controlador automá-	
			tico	16
Figura	9		Circuito controlador do canal y $_2$ do registrador	17
Figura	10	-	Circuito controlador do canal y $_1$ do registrador	18
Figura	11	-	Diagrama em blocos do sistema automático da atenu <u>a</u>	
			ção e velocidade	20
Figura	12	-	As figuras mostram superposição de pulsos	21
Figura	13	-	A figura mostra a tela do osciloscópio onde dois	
			ecos foram comparados	22
Figura	14	-	Criostato para nitrogênio Liquido	25
Figura	15	-	Diagrama em blocos do sistema completo para medi-	
			das de ITC com tensão uniaxial	29
Figura	16	-	Cabeçote do criostato Janis D.T. com dispositivo .	31
Figura	17	-	Diagrama da aplicação de tensão uniaxial e campo	
			elétrico	32
Figura	18		Esquema para obtenção dos dados ao computador.	33
Figura	19	<del>.</del>	Mostra as peças de polimento pulso-eco e ITC	
			compressão	38
Figura	20		Mostra as peças de polimento para a técnica do os-	
			cilador composto	38

Figura	21	-	Mostra uma politriz para polimento simultâneo	40
Figura	22	-	Posições relativas dos ions Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , M <sup>++</sup> , F <sup>-</sup> na	
			rede	43
Figura	23		Espectro de ITC sem pressão uniaxial aplicada (F;	
			Ca <sup>++</sup> )	45
Figura	24	-	Espectro completo de ITC sem pressão uniaxial apli	
			cada (F <sup>-</sup> ; Pb <sup>++</sup> )	46
Figura	25		Possíveis posições relativas do íon de fluor	48
Fig <b>ur</b> a	26	-	Mostra o esquema de níveis de energia separados	49
Figura	27	-	Variação da polarização normalizada (F <sup>-</sup> , Pb <sup>++</sup> )	
			Pico C	53
Figura	28	-	Curva teórica em concordância com os pontos experi	
			mentais (130 kHz)	63
Figura	30	-	Curva teórica em concordância com pontos experimen	
			tais (100 kHz)	64
Figura	31	-	Atrito interno e velocidade ultra-sônica (130 kHz)	65
Figura	32	_	Atrito interno e velocidade ultra-sônica (100 kHz)	
			-transversal)	66
Figura	33	-	Curva teórica em concordância com os pontos experi	
			mentais (10 MHz)	67
Figura	34	-	Atenuação como função da temperatura(onda long.	
			(110) e transv. $\binom{110}{110}$	68
Figura	35	-	Atenuação como função da temperatura (ondas	
			transv. (100) e $\binom{110}{001}$	69
Figura	36	-	Atenuação como função da temperatura(onda long.	
			(100) e transv. $\binom{110}{110}$	70
Figura	37	-	Atenuação como função da temperatura (ondas	
			transv. $\binom{110}{001}$ e (100)	71
Figura	38		Obtenção das energias de ativação (Picos B e C	
			- Ultra-Som)	77

I Į

Figura	39	-	$NaCl+2$ % $NaF+10^{-3}CaCl_2$ - Curva cheia e a teórica
			(ITC) (pico C) 80
Figura	40	_	NaCl+2%NaF+10 <sup>-3</sup> CaCl <sub>2</sub> - Curva cheia é a teórica
			(ITC) (pico B) 81
Figura	41	-	Tensão uniaxial na direção (100) 83
Figura	42	-	Mostra a diferença entre as probabilidades de pulo 87
Figura	43	-	Possíveis posições relativas da vacância 92
Figura	44	-	Sistema de numeração dos eixos de simetria (100) e
			(110)
Figura	45	-	Resultados normalizados obtidos pela aplicação da
			pressão uniaxial(Pico B) 105
Figura	46	-	Invariância da área do pico A do espectro de ITC 107
Figura	47	-	Banda de ITC (pico A) submetido a pressão atmosfé-
			rica 108
Figura	48	-	Invariância da polarização relativa(pico D) 111
Figura	49	-	Banda D, teórica e experimental ajustadas 112
Figura	50	-	Mostra duas bandas de ITC no sistema KBr:CN <sup>-</sup> :Ca <sup>++</sup> 115
Figura	51	-	Banda de ITC de temperatura mais baixa $(\sigma_{(110)}^{*})$
			$= 90 \text{ kg/cm}^2$ ) 117
Figura	52	-	Bandas de ITC de temperaturas 199 K e 168 K
			$(\sigma_{(100)} = 60 \text{ kg/cm}^2)$ 118
Figura	53	-	Banda de ITC de tempe <b>r</b> atura 168 K se desdobrando
			$(\sigma_{(111)} = 90 \text{ kg/cm}^2)$ 119
Figura	54		Banda de ITC (Pico A) $(\sigma_{(111)} = 15 \text{ kg/cm}^2)$ 122
Figura	55	-	Banda de ITC ( $\vec{P}$ ico A)( $\sigma_{(111)} = 105 \text{ kg/cm}^2$ ) 123
Figura	56	-	Banda de ITC (Pico A) $(\sigma_{(110)} = 15 \text{ kg/cm}^2)$ 124
Figura	57	-	Banda de ITC (Pico A) $(\sigma_{(110)} = 90 \text{ kg/cm}^2)$ 125
Figura	58	-	Invariância da polarização relativa(Pico A) 126
Figura	59	-	Variação na constante elástica C <sub>ll</sub> com a tempera-
			tura 127

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

Figura	60	-	Variação na constante elástica C <sub>12</sub> com a tempera-	
			tura]	L28
Figura	61	-	Variação na constante elástica C <sub>44</sub> com a tempera-	
			tura 1	L29
Figura	62	-	Frequências de pulos w <sub>j</sub> como função do inverso da	
			temperatura ]	L34
Figura	<b>6</b> 3	-	Amplitude de deformação máxima vibracional 1	L45
Figura	64	-	(a) O cubo representa simbolicamente(spinel)	
			(b) dois octantes 1	L54
Figura	65	-	Mostra esquematicamente as "barrigas das disloca-	
			ções" ]	L56
Figura	66	-	Relação de histerese mecânica entre tensão e defor	
			mação 1	157
Figura	67	-	Mostra um enèzimo ponto de impureza 1	158
Figura	68		Mostra o movimento das fronteiras dos domínios 1	161
Figura	69	-	Estrutura da fronteira de Bloch	162
Figura	70	-	Esquema em blocos para medida de permeabilidade 3	167
Figura	71	-	Atrito interno como função da temperatura (ferri-	
			tes)	169
Figura	72		Perda mecânica e velocidade como função	170
Figura	73	-	Perda mecânica e velocidade(amostra diferente)	171
Figura	74	-	Mostra a dependência do decremento	172
Figura	75	-	Mostra a dependência do decremento(outras tempe	
			raturas)	173
Figura	76	-	Curva da permeabilidade como	174
Figura	77	-	Magnitudes da acomodação	175

1 1

I.

•

## LISTA DE TABELAS

Tabela	I -	Dados obtidos a partir da banda de ITC	
		(fig. 18)	34
Tabela	II -	Medidas da concentração através de dois proces	
		sos	36
Tabela	III -	Mostra os valores dos fatores de Boltamann	52
Tabela	IV -	Cálculo dos fatores de forma	56
Tabela	v -	Nota-se que o defeito tem a forma de um elipsó <u>i</u>	
		de achatado, sendo que $\lambda_1'$ coincide com a dire-	
		ção (110)	57
Tabela	VI -	Resultados para as energias $\beta_1'$ , $\beta_2'$ e $\beta_3'$	59
Tabela	VII -	Apresenta os valores da intensidade de relaxa-	
		ção	61
Tabela	VIII -	Mostra a regra de seleção para os modos de rel <u>a</u>	
		xação	62
Tabela	IX -	Energia de ativação e tempos de relaxação <b>par</b> a	
		o pico C	78
Tabela	х -	Coordenadas simetrizadas de $W^{\gamma}_{a\pi(\alpha)\pi'(\beta)}$	94
Tabela	XI -	Quadro comparativo entre as condições teóricas,	
		reg <b>ras</b> de sel <b>e</b> ção 1	L02
Tabela	XII -	Relação existente entre os modos de relaxação de	
		interesse neste trabalho, os tempos de relaxa-	
		ção e as constantes elásticas simetrizadas ]	L32

#### RESUMO

Este trabalho trata de estudos realizados sobre o comportamento das fronteiras dos domínios magnéticos em mono-cristais de (Mn - Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como também das propriedades elásticas de defeitos puntuais em mono-cristais de NaCl: NaF: M<sup>++</sup>.

Foram aplicadas técnicas do oscilador composto de Marx com controlador automático de velocidade e atenuação ultrasônica, a técnica do pulso-eco ultrasônico e corrente termo-estimulada (I.T.C.) com pressão uniaxial.

Para os cristais de NaCl: NaF:  $M^{++}$ , determinamos a sime tria e os parâmetros de relaxação que provocam os picos de ITC chamados de B e C. Foi mostrado que o pico C é devido a relaxação de uma vacância entre as posições nn em torno do eixo que passa pelos ions F<sup>-</sup> -  $M^{++}$ , enquanto o pico B é uma relaxação envolvendo uma transição da vacância entre as posições nn e nnn.

Para as ferrites as fronteiras dos dominios magnéticos comportam-se elasticamente como dislocações, mostrando uma atenu<u>a</u> ção ultrasônica que é dependente da amplitude do campo elástico.

#### ABSTRACT

This work is concerned with the behavior of magnetic domain walls of (Mn - Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, as well as, with elastic properties of point defects in NaCl: NaF: M<sup>++</sup> single crystals.

The measurement were carried out using the following experimental techniques: pulse-echo, ITC under uniaxial stress and composite oscillator of the Marx type with automatic control of the attenuation and velocity.

For the NaCl: NaF: M<sup>++</sup> crystals the symmetry of the defect that gives rise to ITC peaks B and C was determined, as

well as its relaxation parameters. It was shown that peak C is due to vacancy relaxation between nn positions around the axis  $M^{++}_{-}F^{-}$  ions while peak B is a relaxation involving transition between the nn and nnn vacancy positions.

For the ferrites the magnetic domain walls behave elas tically as dislocations therefore having an ultrassonic attenuation that is amplitude dependent on the elastic field.

### CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

I.1 - Objetivos desse Trabalho

 (a) Implantação da técnica do oscilador composto de Marx, sua calibração, medidas em ferrites

Nossa intenção ao implantarmos a técnica do oscilador composto com controle automático, era prover o laboratório de ultra-som com uma técnica mais sensível do que o pulso-eco e que pu desse medir simultaneamente velocidade e atenuação ultra-sônicas numa faixa de frequência (kHz) que ainda não tínhamos.

Com esse oscilador composto, pode-se medir variações do atrito interno de sólidos com sensibilidade entre  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$ .

Também é possível medir-se velocidade absoluta, possibi litando a determinação das constantes elásticas de sólidos como função de temperaturas no intervalo de 90K a 800K. O preço dessa técnica colocada em operação foi muito inferior a aquele do pulso-eco. Uma vez montada ela necessitava ser testada e calibrada. Para isso escolhemos mono-cristais de ferrite porque algumas composições de (Mn-Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já tinham sido medidas por Yorioshi Kawai e os resultados, mostraram um pico de absorção no intervalo de temperaturas de operação de nossa técnica, e porque conseguimos, através do laboratório de crescimento de cristais do Prof. Ogawa, mono-cristais de ferrite semelhantes com concentrações novas de (Mn-Zn) e que ainda não haviam sido medidas.

O outro importante objetivo de nosso trabalho era:

(b) Estudar um defeito pontual em NaCl, cuja simetria e modelo microscópico precisava ser estabelecido. Esse defeito misto era composto de um ion divalente e um ion de fluor associados na matriz do NaCl.

#### I.2.1 - O Cristal da NaCl com Ion Divalente

Vamos considerar nesta secção apenas defeitos extrínsecos substitucionais, em particular, ions divalentes substituindo ions positivos na rede do NaCl. Como se sabe, além dos pares formados por vacâncias positivas e negativas, outras imperfeições na rede cristalina são possíveis. Por exemplo, quando ions divalentes no cristal, um número igual de vacâncias positivas são introduzidas para preservar a carga. Pode-se prever que a fração desses ions divalentes e vacâncias estarão presentes como pares em posições adjacentes devido a atração coulombiana entre eles. Como tensões elásticas na rede, próximo ao ion divalente, podem ser parcialmente aliviados se a vacância estiver adjacente a ele, pode-se esperar que na ausência da força de atração elétrica coulom biana podem-se formar pares de vacância - impureza monovalente, complexos entre ions impuros e pares de vacância ou aglomerados de ordem mais alta. Em diversos trabalhos já publicados sobre 0 assunto, mostrou-se que cristais de NaCl dopados em quantidades conhecidas de impurezas divalentes apresentaram picos de relaxação dielétrica cujas alturas são diretamente proporcionais à concentração.

Em NaCl tais complexos impureza-vacância estão vinculados por uma energia de 0.35 a 0.70 eV. Abaixo de 200<sup>0</sup> C a maioria dessas vacâncias estão num estado usualmente dito "associada".

Quando uma impureza divalente positiva substitui um ion Na<sup>+</sup> numa posição (0,0,0) uma vacância associada pode formar um par I-V onde a vacância ocupa uma posição de vizinho próximo  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  situada a  $\sqrt{2}$  a do ion divalente ou pode ocupar uma posição de segundos vizinhos próximos nnn em (1,0,0) a uma distância 2a do ion divalente (a = distância inter-atômica),numerosos traba lhos que citaremos no capítulo III, mostraram que as energias de

fixação do par I-V na posição nn e na posição nnn são aproximadamente iguais. No caso da vacância na nn, o aumento da energia cou lombiana é compensado pelo fato de que a rede ao redor da vacância não ser um meio dielétrico homogêneo e a ausência de um ion Cl polarizável entre a impureza e a vacância nr. reduz a energia de ligação ao mesmo valor daquela quando a vacância está na posição nnn. Parece que o tamanho da impureza é determinante na estabilidade da vacância nas posições nn ou nnn. Como o par I-V é um dipolo elétrico e elástico, sua energia depende de sua orientação em relação aos campos elétricos ou elásticos aplicados. Consequen temente a aplicação de um campo elástico ou elétrico estático resultará numa reorientação preferencial desses pares propiciando in formações sobre o mecanismos de relaxação (Técnicas de ITC e ITC com pressão uniaxial).

Quando um campo elástico alternado (ultra-som) é aplica do um esforço contínuo dos pares para reajustarem suas orientações ao valor de equilíbrio de acordo com a direção instantânea do campo produz uma diferença de fase entre a amplitude da tensão gerada pelo transdutor e a deformação resultante. Esse fenômeno conhecido como perda elástica ou atrito interno foi medida por Dreyfus e Laibowitz<sup>(5)</sup> e os picos encontrados porém, não satisfazem as equações de Debye. Medidas de perda dielétrica também mostraram picos largos que não as satisfazem. Também os programas de computador de ITC para fitar uma curva teórica na experimentalnão obtiveram sucesso completo.

Tentativas foram feitas através de Lidiard<sup>(1,2)</sup> para e<u>x</u> plicar o alargamento das curvas de perda dielétrica, que considerou o efeito das vacâncias ocupando somente as posições nnn. Essa solução, para um campo a.c. mostra um pico de perda dielétrica teórico mais largo realmente do que o pico de Debye que fitavam o experimental, porém, essa solução é difícel de ser usada uma vez que não está muito claro como separar a contribuição das outras relaxações de ordem mais alta. O que se sabe é que para cristais puros de NaCl dopados com ions divalentes, o único pico de ITC é composto pela associação de diversos processos microscópicos cujas frequências de pulos entre as posições nn e nnn  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_4$ , são indistinguíveis entre si.

## I.2.2 - O Cristal de NaCl com Ion Divalente e com Fluor

A introdução de um ion pequeno como fluor vem contribuir para o entendimento de grande parte do mecanismo de relaxação da vacância associada a impureza divalente. Supondo que o ion divalente ocupa a posição (0,0,0) e, vacância pulando em nn  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  e nnn (1,0,0),o fluor ocupará a posição  $(\frac{1}{2},0,0)$ , porém uma distância menor que ion divalente do que aquela ocupada pe lo Cl<sup>-</sup>.

Devido ao seu pequeno tamanho, o fluor servirá de armadilha para os ions divalentes e suas vacâncias associadas, porém, agora a vacância terá energias de ativação com diferença suficien te para podermos distinguir as relaxações em torno do ion  $F^-$  (posição nn) das relaxações através dos pulos nn 5 nnn. Outra contr<u>i</u> buição importante resultante da introdução do fluor é que talvez, agora, tenhamos possibilidade de distinguir os agregados de ordem mais alta. Por exemplo, dois desses dipolos I-V poderiam apresentar momento dipolar nulo e com a presença de um anion pequeno seria possível fazer essa distinção.

A presença do fluor em cristais de NaCl dopados com Pb<sup>++</sup> e Ca<sup>++</sup> produziram um defeito misto, com o F<sup>-</sup> como vizinho do ion divalente, permitindo distinguir agora os diversos processos microscópicos de frequência  $\omega_1$ ,  $\omega_3 \in \omega_4$ . Pinatti<sup>(40)</sup>, mostrou usando absorção otica em NaCl + + 2% NaF + 2.10<sup>-3</sup> PbCl<sub>2</sub> que o fluor substitui o Cl<sup>-</sup> vizinho próx<u>i</u> mo ao ion divalente observando o comportamento da perturbação devido ao fluor sofrida pela banda de absorção do Pb<sup>++</sup> em 272 nm.

Outras técnicas  $^{(1,2,3,4,6,7,8,9,10,11,12)}$  foram usadas sem sucesso no sentido de distinguir as simetrias dos defeitos e associá-las às frequências  $\omega_1$ ,  $\omega_3$  e  $\omega_4$  em cristais de NaCl: M<sup>++</sup>. porém, introdução do F<sup>-</sup> na matriz de NaCl: M<sup>++</sup> nos permitiu fazer essa correlação.

I.3 - Agregados em Cristais de NaCl - Fase de Suzuki<sup>(14)</sup>

Como já foi mencionado, medida de condutividade iônica pode ser relacionada às propriedades termodinâmicas dos defeitos puntuais, tais como energia de formação, difusão, etc.

Em cristais puros de NaCl ou em temperaturas elevadas (1000 K) os defeitos são intrínsecos, enquanto que dopagem com ions divalentes, como já vimos, tem a propriedade de introduzir vacâncias extrínsecas para haver compensação de carga. As vacâncias se associam aos ions divalentes para formar os pares impure za-vacâncias (I-V) que por sua vez se associam entre si para formarem agregados de ordem mais alta que finalmente precipitam. 0 início da precipitação é assinalado por um "joelho" no gráfico da condutividade iônica a uma temperatura que é determinada pela con centração do ion divalente como mostra a figura l. Suzuki<sup>(14)</sup>qua<u>n</u> do estudava NaCl em alta concentração de Cd Cl<sub>2</sub> através de difra ção de raios-X descobriu uma fase precipitada rica em vacâncias de estoquiometria 6 NaCl. Cd Cl<sub>2</sub> que atualmente leva seu nome.

A fórmula mais apropriada para a fase de Suzuki seria Cd⊡Na<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub> onde, o quadro representa a vacância. Outros membros

> BIBLIOTECA DO DISTITUTO DE LE  $\mathbb{C}_{\mathcal{A}} \in \mathbb{C}^{n}$  vica e e são carlos  $\mathbb{P}_{\mathcal{A}} \cap \mathbb{C}_{\mathcal{A}}$

da mesma família estudados são Mn  $\square$  Na<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>(15)</sup>, Mg  $\square$  Na<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>(16)</sup> Fe  $\square$  Na<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub><sup>(17)</sup>, Mg  $\square$  Li<sub>6</sub>F<sub>8</sub><sup>(18)</sup>, Zn  $\square$  Li<sub>6</sub>F<sub>8</sub><sup>(19)</sup>.



Também sabe-se que além de medidas de condutividade  $i\hat{0}$ nica, fase de Suzuki foi estudada através de um experimento de ITC<sup>(20)</sup> que mostrou uma banda a 318K que foi atribuída, depois de cuidadoso tratamento térmico, devido a precipitados da fase de S<u>u</u> zuki presente no cristal. A dificuldade que encontramos em crescer mono-cristais de NaCl com 2% de concentração molar de ions d<u>i</u> valentes como Cd<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, etc., impediu-nos momentaneamente de estudá-los com as técnicas do oscilador composto de Marx e ITC com pressão uniaxial.

#### CAPÍTULO II

#### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1.1 - Técnica de Oscilador Piezoelétrico Composto

Os métodos usualmente empregados em medidas de atrito interno e velocidade em sólidos, envolvem a excitação da amostra por ondas elásticas geradas por cristais piezoelétricos. Uma das técnicas desse método geral foi introduzida por Marx<sup>(21)</sup> como mo<u>s</u> tra a figura 2.

O oscilador de Marx consiste de três componentes básicos: um cristal para transmissão, cristal transmissor ("drive crystal"), um cristal para recepção, cristal receptor ("Gauge crystal") e a amostra.

Em nossos experimentos introduzimos um bastão de quartzo entre a amostra e o cristal receptor para isolar termicamente o oscilador propriamente dito da amostra. Esse bastão de quartzo fundido, bem como a amostra são cortados e colados de tal forma que o conjunto apresente uma frequência de ressonância que deverá ser aproximadamente igual àquela dos cristais transmissor e recep tor.

As qualidades principais desse sistema é que a atenuação Q<sup>-1</sup> e a velocidade, podem ser medidos simultaneamente e com grande precisão. Essas quantidades e aquelas que são consequentes, como o módulo de Young e a amplitude da deformação ficarão determinadas se conhecemos com precisão  $V_T$ , voltagem no transmissor,  $V_R$ , voltagem no receptor e  $f_t$ , a frequência total do sistema.

A atenuação total do sistema  $Q_t^{-1}$  é dada por:

$$Q_{t}^{-1} = K_{V_{T}}^{V_{R}}$$
 (2.1.1)

BIBLIOTECA D



FIG.2 - OSCILADOR PIEZOELÉTRICO COM QUATRO ELEMENTOS - ONDA LONGITUDINAL CT - CRISTAL TRANSMISSOR; CR - CRISTAL RECEPTOR; B - DASTÃO DE QUARTZO FUNDIDO; A - AMOSTRA.

ł

....

.

onde K é uma constante de proporcionalidade que sode ou ser calcul<u>a</u> da\* ou determinada experimentalmente para cada composição. Dada uma determinada composição (amostra + quartzo fundido + oscilador) a constante K fica determinada experimentalmente a partir da medida da meia largura da banda de ressonância do composto, isto é, pela relação  $Q_t^{-1} = \frac{\Delta f}{f_t}$ , quando comparada com (2.1.1.).Aatenuação na amostra po derá ser determinada a partir da atenuação total e da atenuação do oscilador propriamente dito mais barra de quartzo fundido.

$$m_t Q_t^{-1} = m_a Q_{q_0}^{-1} + m_{q_0} Q_{q_0}^{-1}$$
 (2.1.2)

onde  $m_t$ ,  $m_a e m_{q_0}$  são respectivamente as massas de todo o composto: da amostra e do oscilador juntamente com a barra de quartzo.

A velocidade do som na amostra será:

$$v_{a} = \frac{2\ell_{a}}{m_{a}} (m_{a}f_{t} + 2m_{q_{0}}f_{t} - 2m_{q_{0}}f_{q_{0}})$$
(2.1.3\*\*)

onde f é a freqüência de ressonância do conjunto barra de quartzo e oscilador e  $\ell_a$  o comprimento da amostra.

A amplitude de deformação na amostra será:

$$\varepsilon_{a} = \left[\sqrt{2}N\ell_{T}f_{T}\right]^{-1}\frac{v_{R}}{v_{a}}\frac{V_{T}}{R_{H}}$$
(2.1.4\*\*)

O termo entre colchetes é uma constante do oscilador, onde N é uma constante de proporcionalidade relacionada com a largura do eletrodo da face do cristal transmissor e com a constante piezo<u>e</u> létrica e elástica apropriadas do cristal de quartzo.  $\ell_{\rm T}$  o comprimento do cristal transmissor e f<sub>T</sub> sua freqüência fundamental de re<u>s</u>

\* Apêndice

<sup>\*\*</sup>Essas relações foram calculadas no Apêndice

sonância.  $v_R$  a velocidade no cristal receptor e  $R_H$  a resistência ô<u>h</u> mica do oscilador cujo valor está em torno de lk $\Omega$ .

#### II.1.2 - Montagem Experimental

O conjunto, amostra juntamente com o oscilador e barra de quartzo são montados conforme mostra a figura 3, suspensas por pequenas molas de tungstênio que têm uma das extremidades soldadas nas faces do oscilador e a outra soldada em fios-suporte ligados a base de uma soquete de válvula de 7 ou 9 pinos. O cristal transmissor, o receptor e a barra de quartzo fundido são colados de forma permane<u>n</u> te usando-se uma epoxi como o araldite. Entretanto, o acoplamento e<u>n</u> tre a amostra e a barra de quartzo é muito mais crítico. Foi necessário um trabalho sistemático para descobrir qual a cola mais adequada para cada tipo de amostra e para cada sentido da variação da temperatura. Para variação desde 300K até 700K foi usado cascopox ultra-rápido, após 12 horas de secagem.

Para variação desde 300K até 140K foi usado verniz G.E. 2000. Uma vez montado o conjunto, da maneira descrita, o mesmo era colocado, num soquete de válvula previamente preso a base do criostato como mostra a figura 4.

Essa base era feita de latão onde havia entrada para os cabos coaxiais e um bocal para mangueira de vácuo. Presa a essa base por O'ring de pressão havia uma cobertura de vidro pirex de 4cm de diâmetro por 14cm de altura. Devido ao pequeno volume do sistema, o vácuo podia ser feito rapidamente através de uma bomba mecânica até  $10^{-3}$  Torr.A temperatura da amostra podia ser variada mergulhando-se lenta e progressivamente a cobertura em um recipiente contendo N<sub>2</sub> líquido. Para se alcançar temperaturas de 700K, construímos um fôrno elétrico numa campana semelhante àquela descrita acima como mostra a figura 5.

J.







FIG.5 - MOSTRA 10 VOLTAS DE FIO KANTAL  $\emptyset$  = 20 PROTEGIDOS POR AMIANTO E ARGILA ENVOLVENDO UMA COBERTURA DE PIREX.

Usualmente os equipamentos periféricos usados na obtenção dos dados são os apresentados na fig. 6.

12

 $r_{i}^{\rm f}$ 



FIG.6 - ESQUEMA EM BLOCOS DO OSCILADOR COMPOSTO.

A EXCITAÇÃO ELÉTRICA AO CRISTAL TRANSMISSOR É FORNE CIDO POR UM GERADOR ESTABILIZADO (1) COM VARIAÇÕES CONTÍNUAS NA VOLTAGEM E FREQUÊNCIA DE SAÍDA. ACOPLA DOS A ELE ESTÃO UM MILIVOLTÍMETRO a.c. (3) E UM FRE QUENCÍMETRO (2). O SINAL NO CRISTAL RECEPTOR É MONI TORADO POR UM MILIVOLTÍMETRO a.c. (4) DE ALTA IMPE-DÂNCIA DE ENTRADA (10 M $\Omega$ ).

### II.1.3 - Inovações no Sistema de Medidas

Os aperfeiçoamentos já feitos no sistema periférico de me didas para o oscilador<sup>(22.23)</sup> em regra geral procuram automatizar o sistema. Em todas elas são introduzidos equipamentos sofisticados como, sintetizadores, detetores de fase, controles automáticos de ganho e freqüência, analizadores de espectro, etc. encarecendo sobre maneira a técnica. Em nosso trabalho construímos um equipamento que foi capaz de automatizar o sistema. Foi utilizado somente compo nentes encontrados no mercado nacional e o custo ficou abaixo do va lor de um gerador nacional comum. O controlador automático do ganho e de freqüência do pico de ressonância é introduzido para controlar a saida da freqüência e voltagem do gerador (1) da figura 6.Seu princípio de funcionamento é muito simples. Ele gera uma função den te de serra de inclinações variáveis que dispara simultaneamente a freqüência do gerador e o canal y<sub>1</sub> do registrador. Quando a freqüên cia de ressonância do conjunto é alcançada o controlador automático diferencia o sinal da ressonância, e circuitos integradores transformam esse sinal diferenciado em um pulso que é introduzido no con trole da pena do registrador, baixando-se no momento que se atinge a amplitude máxima do sinal. A saída do cristal receptor que estava inicialmente ligada a um milivoltímetro a.c. foi conectada ao contro lador automático que possui também uma entrada para o sinal do cris tal receptor e uma saída d.c. para o canal y2 do registrador, elimi nando assim o aparelho (4) do circuito da fig. 6. O termo-par é conectado ao canal x do registrador completando o sistema. O detalhamento técnico do controlador automático é mostrado a seguir no diagrama em bloco da fig. 7.

### II.2 - Técnica do Pulso-Eco

A técnica do pulso-eco ultrassônico é bastante usada para

T



DIAGRAMA EM BLOCO

FIG.7 - DIAGRAMA EM BLOCO DO SISTEMA DE MEDIDA COM O CONTROLADOR AUTOMÁTICO.









T

16



FIG. 9 - CIRCUITO CONTROLADOR DO CANAL Y $_2$  DO REGISTRADOR.





medir a velocidade e atenuação de ondas elásticas. A medida de atenuação nos dá a quantidade de energia absorvida por ciclo pelo cris tal e ela é proporcional ao decremento relativo da amplitude de dois ecos considerados. A medida da velocidade de fase da onda elás tica nos dá informações sobre as constantes elásticas do cristal e para sua medida necessitamos do tempo entre dois ecos ou em outras palavras, necessitamos medir o atraso da fase para uma dada espessu ra da amostra.

O diagrama em bloco da fig.ll mostra o sistema que permite medir atenuação ultrassônica automaticamente e velocidade de fase usando superposição de ecos<sup>(24)</sup>.

#### II.2.1 - Medida da Velocidade

Um gerador de audio freqüências (MATEC Mod. 110) produz a varredura para o osciloscópio colocado para operar em X-Y e também produz o gatilho para o gerador pulsado (MATEC 6600). A saída do <u>ge</u> rador pulsado de rádio freqüência vai para o transdutor e pelo mesmo circuito retorna ao receptor, o qual é retificado e depois de amplificado vai para o osciloscópio.

O gerador de atraso de tempo (122B) atua então no sentido de amplificar uma porta que está conectada ao eixo z do osciloscópio. Assim um par de ecos escolhidos são intensificados pelo seletor de intensidade do divisor decimal e aparecem na tela do oscilo<u>s</u> cópio. Durante o processo de medida a intensidade do osciloscópio é colocada no mínimo de tal maneira que apenas os dois ecos escolhidos apareçam na tela. Eles aparecerão superpostos como mostra a fig. 10a no momento em que o gatilho do osciloscópio estiver em posição com o gatilho do oscilador de onda contínua. Eles também pod<u>e</u> rão ser superpostos também ciclo por ciclo fazendo-se o período do sinal do gerador de audio-freqüências igual ao tempo de atraso en-



FIG 11 - DIAGRAMA EM BLOCOS DO SISTEMA AUTOMÁTICO DA ATENUAÇÃO E VELOCIDADE.

L

I.

tre os ecos escolhidos Fig. <sup>12b</sup>. O frequencímetro então lê a frequência do gerador de audio-frequências e dá diretamente o tempo (em microsegundos) de atraso de um eco em relação ao outro. A medida cuidadosa do comprimento da amostra permite-nos o cálculo da velocidade.





(A) não retificados

(B) Radiofrequência ciclo por ciclo

21
II.2.2 - Medida de Atenuação

Como pode ser visto pelo esquema da fig.11, o medidor automático de atenuação MATEC Modelo 2470A está acoplado à saída do gerador e receptor de pulsos MATEC 6600 e é sincronizado por este. A saída do seletor de intensidade está conectada ao eixo Z do osciloscópio permitindo intensificar aqueles ecos que serão comparados. Uma vez selecionados os dois ecos ajusta-se o medidor automático de atenuação da seguinte maneira:

- 1) O primeiro eco selecionado será o eco de referência, que será ajustado através de um atenuador até que o mostrador de atenuação indique o dB. Em seguida opera-se com o ajuste de atraso número 2, fazendo com que a porta que está o segundo eco coincida com a porta do primeiro eco e regula-se a abertura das portas pa ra coincidirem.
- 2) Operando-se ainda com o ajuste de atraso número 2 coloca-se a porta exatamente sobre o segundo eco e toma-se o cuidado para que as aberturas das portas 1 e 2 dos ecos não se superponham, como mostra a fig. 13.



FIG.13 - A FIGURA HOSTRA A TELA DO OSCILOSCOPIO ONDE DOIS ECOS DO ECOGRAMA FORAM INTENSIFICADOS PARA SEREM COMPARADOS.

- A atenuação é então lida em decibéis no mostrador do medidor automático mod. 2470A.
- 4) Pela saída d.c. do aparelho conectada ao eixo y do registrador po de-se obter o registro contínuo da atenuação em função da tempe ratura.

### II.2.3 - Precisão nas Medidas da Velocidade e Atenuação

Medidas absolutas de velocidade são feitas com o objetivo da determinação das constantes elásticas, enquanto que medidas rela tivas visam constatar sua variação com a temperatura. O método de superposição é bastante preciso na determinação da medida absoluta da velocidade, porém, não tão preciso quanto as medidas relativas.É possível entretanto, usando-se um divisor decimal MATEC mod. 122B acoplado convenientemente ao circuito da fig.ll aumentarmos a preci são nas medidas absolutas da velocidade como foi feito por Papadakis<sup>(24)</sup>. Essa precisão poderá ser melhor do que duas partes em 104 sob boas condições <sup>(25)</sup>e a sensibilidade, isto é, a variação do tempo de transito do pulso dentro da amostra pode ser medida em duas partes por um milhão em materiais de baixa atenuação que é o nosso caso ( $\alpha_{NaCl} \cong 0.4 dB/\mu s$ ). Devido ao fato que tanto o primeiro eco quanto o segundo passam através dos mesmos dispositivos eletrônicos qualquer aumento no tempo de trânsito nos dispositivos não introduzirá erro.

Mesmo que o ganho na atenuação varie devido ao acoplamento na amostra o sistema será insensível a essa mudança. Finalmente a grande vantagem desse método é que se pode medir a atenuação ao mesmo tempo.

A medida da atenuação já não é tão precisa quanto a da ve locidade por vários motivos:

1) A medida é comparativa apenas entre dois ecos escolhidos.

23

Essa medida é feita na suposição que a mudança na atenuação entre dois ecos quaisquer varia da mesma maneira em todo o ecograma.

- Perdas por difusão e não paralelismo podem contribuir para a atenuação sem que isso possa ser detetado pelo sistema.
- Variações na atenuação devido ao acoplamento não poderão ser dis tinguidas pelo sistema, somando-se a atenuação da amostra.

É claro que existem precauções que minimizarão esses efei tos e entre elas destacaremos:

- a) Acoplamento perfeito, isto é, usar acoplamento que não trabalhem durante a variação da temperatura.
- b) Garantir um bom paralelismo entre as faces opostas usando as politrizes apresentadas neste capítulo.
- c) Verificar antes de cada medida, se está havendo perdas por difração, paralelismo, etc. pela observação de todo o ecograma e não somente dos dois ecos intensificados.
- d) Repetir as medidas, comparando-se vários ecos escolhidos do acaso. As medias de atenuação realizadas tiveram um erro não superior a 10%.

#### II.3 - Montagem Experimental

Essa montagem foi feita para que permitisse as medidas de atenuação e velocidade com variação de temperatura desde 90K a 300K Para isso foi construído um criostato como mostra a fig. 14.

Um cristal de NaCl de 10 x 10 x 10mm<sup>3</sup> foi preso no cabeç<u>o</u> te do criostato ao lado da amostra para servir como referência. Nele foram embutidos três termopares, um na parte superior,outro na inferior e um terceiro em seu ponto médio como mostra a fig. 14. Os termopares superior e inferior eram acoplados e monitorados por um milivoltímetro DC H<sub>p</sub> modelo 335A digital para verificar grad<u>i</u> entes de temperatura. O termopar do ponto médio referido a  $0^{\circ}$  C era conectado a um milivoltímetro DC philips mod. 3225 analógico com saída amplificada para o eixo x do registrador H<sub>p</sub> mod. 7046A. Velocidade e atenuação foram sempre medidos nos dois sentidos da variação da temperatura. O tempo gasto para resfriar ou aquecer o sistema foi em todos os casos de quatro horas.



Fig. 14 - Criostato para nitrogênio líquido onde E - entrada e saída de pulso; T<sub>1</sub> - termopares acoplados para monitor<u>a</u> ção de gradientes de temperatura; T<sub>2</sub> - termopares para registro; N - reservatório para N<sub>z</sub>; R-referência(NaCl); A - amostra; P - pino com mola.

II.4 - Técnica de ITC com Tensão Uniaxial

Até recentemente (1964) medidas de correntes de despolar<u>i</u> zação termicamente estimuladas foram usadas essencialmente no estudo de eletretos.

Muitos pesquisadores tais como Gross, Wikstroem, Gubbin e Matsonashviki. Murphy e outros, a utilizaram para investigar eletre tos e outros materiais como graxas, resinas, cerâmicas ou plásticos sem entrar em por menores dos mecanismos fundamentais envolvidos pro dutores dos resultados obtidos. Foi só em 1964 que Bucci e Fieschi<sup>(26)</sup> desenvolveram uma base teórica para essa técnica, numa tent<u>a</u> tiva de explicar os fenômenos relacionados com dipolos de defeitos puntuais em cristais iônicos que a chamou de Técnica da Corrente Termoiônica (ITC). Essa teoria estava baseada no conceito de que a dependência da polarização dos dipolos do cristal com o tempo e а temperatura é determinada pela competição entre a ação orientadora do campo elétrico e a ação desorientadora causada pelos fonons térmicos da rede.

Supondo um modelo de atrito interno de rotação (Debye)<sup>(27)</sup> ou um modelo de barreira de dois pontos simétrica (Fröhlich)<sup>(28)</sup>, o aparecimento densidade de polarização P no material durante um tempo t depois da aplicação do campo  $E_p$  a uma temperatura  $T_p$  é descrita pela teoria de dielétricos, por uma função exponencial no tempo

$$P(t) = P_{e}[1-exp(-t/\tau)]$$
 (2.4.1)

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação dipolar e  $P_e$  é a densidade de polarização no equilíbrio, que vale:

$$P_{e} = \frac{SN_{p}p_{u}^{2}\kappa E_{p}}{kT_{p}}$$
(2.4.2)

onde os campos E<sub>p</sub> foram considerados altos, porém, abaixo da satur<u>a</u>

ção elétrica.

S fator geométrico que depende da possibilidade de reorientação dipolar que para o caso da vacância em posições vizinhas em redes F.C.C. vale 2/3

- $\kappa E_{\rm p}$  é o campo elétrico local que alinha os dipolos
- k é a constante de Boltzmann

Uma vez que os tempos de relaxação para a polarização e despolarização do dielétrico pode ser considerada idêntica, a polarização em t = ∞ é dado por:

$$P(t) = P_{o}exp(-t/\tau)$$
 (2.4.3)

Com a densidade de corrente de polarização dada por:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau}$$
 (2.4.4)

Agora, para se obter a densidade de corrente produzida p<u>e</u> la despolarização decrescente durante o experimento onde o tempo e a temperatura são simultaneamente variadas é necessário relacionálos pela relação:

$$T = T_0 + qt$$
 (2.4.5)

onde q =  $\frac{dT}{dt}$  é a taxa de aquecimento da amostra, previamente ajustado para ser constante.

Reescrevendo(2.4.3) com as seguintes condições:

$$P(t) = P_{e}\left[\exp\left(-\int_{0}^{t} \frac{dt}{\tau}\right)\right] \qquad (2.4.6)$$

i a relação vale também para temperaturas variando

ii a polarização inicial  $P(t_0)$  é igual a polarização de equilíbrio à polarização de pico  $P_e(T_p)$ 

iii a variação de temperatura de  $\tau$  é dado por:

$$\tau(\mathbf{T}) = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathbf{H}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right) \tag{2.4.7}$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação à temperatura infinita e H é a energia de ativação.

Então, a corrente de despolarização é dada por:

$$J_{\rm D} = \frac{{\rm P}_{\rm e}^{\rm T} {\rm e}}{\tau_0} \exp\left(-\frac{{\rm H}}{k{\rm T}}\right) \exp\left[-\frac{1}{{\rm q}\tau_0}\int_{{\rm T}_0}^{{\rm T}} \exp\left(-\frac{{\rm H}}{k{\rm T}}\right) {\rm d}{\rm T'}\right]$$
(2.4.8)

A primeira exponencial que domina no intervalo de baixa temperatura é responsável pelo aumento inicial da corrente com а dipolos, mobilidade dos entemperatura a qual aumenta a quanto que a segunda exponencial que domina o processo a alta tempe ratura, gradualmente diminui a corrente e então faz com que ela caia rapidamente, especialmente para energias de ativação relativamente altas. Observamos dessa última relação que os fatores que afetam a forma da curva são a taxa de aquecimento q em combinação com  $\tau_0$  e a energia de ativação H. Desses fatos relacionados tiraremos os valores da energia de ativação H e tempo de relaxação to para uma taxa q de variação da temperatura com o tempo.

A montagem experimental para a realização do experimento de ITC é mostrado no diagrama de blocos da fig.15.

O procedimento experimental para a medida de ITC sob tensão uniaxial segue os passos das medidas de ITC comum.

I



FIG.15 - DIAGRAMA EM BLOCOS DO SISTEMA COMPLETO PARA MEDIDAS DE ITC COM A TENSÃO UNIAXIAL:

Land Carl Contraction of the second s

A - AQUECEDOR; B - PINO DE PIREX; C - CRIOSTATO JANIS MOD: D.T.; F - FONTE D.C. Hp MOD. 325A; E - ELETRÔME-TRO DIGITAL KEITHLEY; S - AMOSTRA DE 10,0x10,0x1,0 mm<sup>3</sup>; I-ELETRODOS DE INDIUM; T - TERMOPAR; R - RÉGISTRADOS X, T; G - REFERÊNCIA DO TERMOPAR A 273 K. A fig. 16 mostra o cabeçote do criostato Janis DT onde uma amostra préviamente polida com faces paralelas foi colocada. An tes porém, são adaptados a superfície da amostra eletrodos circulares de indium de 0,5cm usando-se uma pequena pressão apenas.

O campo aplicado foi em torno de 1,5 10<sup>4</sup>V/cm e o máximo valor da tensão uniaxial alcançado foi de 350 atm para as direções cristalinas (110) e (111).

Uma sequência para o procedimento usada foi: (ver fig. 17)

- esfriamento lento da amostra com nitrogênio até alcançar as temperaturas dos picos
- aplicar a tensão uniaxial, abrindo lentamente a válvula de gás permitindo a expansão da "bellow"
- 3) verificar pelas janelas do criostato as condições da amostra
- 4) aplicar o campo durante 5 minutos para cada temperatura de pico
- 5) esfriar o sistema até a temperatura de nitrogênio líquido
- 6) desligar o campo deixando a tensão aplicada
- 7) conectar o eletrometro e esperar a corrente de fundo decair para valores em torno de 30  $10^{-14}$ A
- 8) aquecer lentamente o sistema com uma taxa q =  $\frac{dT}{dt}$  que dependerá da amostra em estudo

Para se obter informações sobre a energia de ativação H e do tempo de relaxação  $\tau_0$  pode-se proceder da seguinte maneira:

Traçamos uma linha de base, fig.18 para obter os val<u>o</u> res da corrente I em intervalo de tempo periódicos que devem ser c<u>o</u> locados em função do tempo decrescente como mostra a tabela

Com esses dados criamos para o computador o arquivo FOR ØØDAT e corremos o "Programa ITC" que nos calculará a energia de

I

30



- A RESERVATÓRIO DE HÉLIO LÍQUIDO
- B DEDO FRIO DE COBRE
- C CONTATO INDIRETO COM A AMOSTRA
- S AMOSTRA
- D ELETRODOS DE ÍNDIUM
- H DISPOSITIVO PARA APLICAÇÃO DE PRESSÃO COM GÁS
- E BARRA DE VIDRO PIREX DE DIÂMETRO DE 8 mm

Fig. 16 - C**a**beçote do criostato Janis D.T. com dispositivo para aplicação de tensão uniaxial.



Fig. 17 - Diagrama da aplicação da tensão uniaxial e campo elétrico simultaneamente com a variação da temperatura.

I

32

ativação H e o tempo de relaxação  $\tau_0$  e a área da banda através do ajuste de uma curva teórica à aquela experimental por soma dos quadrados da diferença. (entre a curva calculada e a curva experimental)



FIG.18 - ESQUEMA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS QUE SERÃO LEVADOS AO COMPUTADOR.

CORRENTE**	TEMPERATURA	TEMPO	
<u>x 10<sup>-12</sup>A</u>	K	seg	
0,01	179,0	0	
0,10	177,1	15	
0,30	175,3	30	
0,50	173,5	45	
0,60	171,6	60	
1,00	169,8	75	
1,40	167,9	90	
1,90	166,1	105	
2,40	164,2	120	
2,80	162,4	135	
3,10	160,5	150	
3,22	158,7	165	
3,10	156,9	190	
2,80	155,0	195	
2,30	153,2	210	
1,90	151,2	225	
1,40	149,4	240	
0,80	147,5	255	
0,50	145,7	270	
0,20	143,6	285	
0,01	142,0	300	

•

TABELA I - Dados obtidos a partir da banda de ITC (Fig. 18)

1 I

## II.5 - Preparação das Amostras

#### a) Crescimento

Os monocristais de halogenetos alcalinos puros ou dopados foram crescidos no vácuo pelo método Kyropoulos-Czochralski no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Fís<u>i</u> ca da USP-São Carlos. Os sais usados foram do tipo P.A. Merck. Os monocristais de ferrite (Mn-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram crescidos no ar a 1650<sup>O</sup> C pelo método Bridgman nos Laboratórios de Crescimento de Cristais do Departamento de Física de Gagushin-Tokio-Japão.

#### b) Concentração

As concentrações de impurezas nos cristais de halogenetos alca linos foram medidas por dois métodos: absorção atômica e eletrodo seletivo, enquanto que a análise nos cristais de ferrite foram feitas no Japão, amostra A:  $Mn_{0,52} Zn_{0,40} Fe_{2,08} O_4$  e amostra B:  $Mn_{0,49} Zn_{0,47} Fe_{2,04} O_4$ .

Cristais de NaCl contendo  $F^-$  e Pb<sup>+</sup> foram analisados utilizando -se espectrofotômetro Cary 17 na forma usual à temperatura ambiente, mais no sentido qualitativo, afim de verificar-se a presença de ions de fluor junto a ions divalentes Pb<sup>++</sup>.

#### TABELA II

Medidas da Concentração através de Dois Processos

CRISTAL DE NaCL	CONCENTRAÇ	ÃO	% CONCENTR	VAÇÃO NO	% CONCENTR	AÇÃO NO
COM	NO SAL	8	CRISTAL - E	LETRODO	CRISTAL - A	BSORÇÃO
			SELETIVO		ATÔMICA	
	F ou CN	м <sup>++</sup>	FouCN	M++	F	м <sup>++</sup>
$(F e Ca^{++})$	2	0,2	0,42	0,08	0,4	0,10
$(F e Ca^{++})$	2	0,2		•	0,3	0,10
$(F e Pb^{++})$	3	0,3	0,43	0,10	0,4	0,10
(F e Pb <sup>++</sup> )	4	0,4	0,46	0,18	0,4	0,20
(F e Pb <sup>++</sup> )	2	0 <b>,</b> 5	0,38	0,20		
$(F e Ca^{++})$	2	0,2	0,24	0,04	0,2	0,04
$(F e Pb^{++})$	2	0,2	0,10	0,02	0,3	0,04
(F e Pb <sup>++</sup> )	3	0,4	0,30	0 <b>,</b> 05	0,3	0,04
$(CN e Ca^{++})$	3	0 <b>,</b> 5				
$KBr$ ( $CN e Ca^{++}$ )	2	0 <b>,</b> 5	% Conce	ntração n	no cristal en	n
$\left( (CN^{-} e Ca^{++}) \right)$	2	0,2	moles p	or litro		

II.5.1 - Tratamento Térmico

O tratamento térmico tinha a finalidade de distribuir os ions de impureza aleatoriamente na rede. A maior parte de agr<u>e</u> gados de fluor de chumbo ou cálcio são dissolvidos à temperaturas da têmpera usada.

Esse tratamento consistia de um esfriamento rápido de uma temperatura de  $700^{\circ}$ C a  $750^{\circ}$ C até a temperatura ambiente. Para isso a amostra era colocada em um forno a ~730<sup>°</sup>C por 10 minutos e assim que retirada era rapidamente colocada sobre uma placa de m<u>e</u> tal ou uma tela de amianto para que o esfriamento se desse em po<u>u</u> cos segundos. As amostras mais finas eram aquelas que melhor res-

T

pondiam a esse tratamento e em 70% das vezes não quebravam. Entr<u>e</u> tanto, as amostras para pulso-eco ou para o oscilador composto t<u>i</u> nham que ser resfriadas em tela de amianto e assim mesmo as cha<u>n</u> ces de quebrarem eram bastante alta. As amostras de Ferrite não foram tratadas termicamente.

#### II.5.2 - Corte e Polimento

Os cristais de halogenetos alcalinos que previamente analisados apresentavam as condições necessárias para as medidas eram cortados em diferentes dimensões para as três técnicas empr<u>e</u> gadas.

Eles eram fixados numa mesa goniométrica com cera de abelha e após o ajuste do ângulo apropriado eram cortados por uma serra circular de Corborundum de 0,5 mm de espessura em alta rot<u>a</u> ção (1500 rpm), usando-se querozene para a refrigeração do cristal durante o corte. As amostras foram cortadas nas três direções principais (100), (110), (111), e as dimensões das amostras eram:

> ITC :  $10,0 \times 10,0 \times 1,0$ mm<sup>3</sup> nas três direções Pulso-eco :  $10,0 \times 10,0 \times 6,0$ mm<sup>3</sup> nas três direções Osc. Comp.:  $18,0 \times 3,0 \times 3,0$ mm<sup>3</sup> nas três direções

Após o corte as amostras eram limpas com tetracloreto de carbono para retirar a cera de abelha, o querozene e desengordurar e em seguida iniciava-se uma das fases mais importantes, a do polimento.

Para a técnica de ITC com tensão uniaxial,os cristais foram polidos em lixas 600 e 1000 a seco. A amostra era colada com salol ou cera de abelha a um cilindro de alumínio que por sua vez era introduzido em um guia cilíndrico com abas a 90<sup>°</sup> com as paredes, ver fig. 19. Com isso foi assegurado o paralelismo en tre as faces opostas.





90<sup>0</sup>

FIG.20 - MOSTRA AS PEÇAS DE POLIMENTO PARA A TÉCNICA DO OSCILADOS COMPOSTO.

1 I

i

Para o polimento das amostras usadas no oscilador composto, usamos um cilindro retificado com uma ranhura a  $90^{\circ}$  com a face retificada. A amostra foi fixada com elásticos (fig. 20) e a ca da 5 a 6 movimentos circulares sobre a lixa, ela era girada de  $90^{\circ}$ em torno de seu eixo. Foi conseguido um ótimo paralelismo entre as faces opostas, mais do que o necessário para se trabalhar a freqüên cias de  $10^{5}$ Hz. Finalmente todas as amostras foram polidas em camursa levemente umedecidas com água para retirar tensões superficiais causadas com o corte e polimento.

Para o polimento das amostras usadas em pulso-eco onde o paralelismo entre as faces opostas era bem mais crítico,  $(10^{-3} \text{ rd pa}$ ra freqüências de  $10^7$ Hz) foram usadas máquinas de polir em seqüência, isto é, cada uma possuia uma grana de pó de carborundum. Essas máquinas vistas na fig. 21 foram inteiramente construídas no DF da UFSCAR e eram capazes de polir simultaneamente as duas faces opos tas com um paralelismo melhor do que  $10^{-3}$ rd e a medida que transferíamos as amostras para granas mais finas conseguimos dar acabamento ótico às superfícies. As granas usadas foram  $\frac{1}{4}$  600,  $\frac{1}{4}$  800,  $\frac{1}{4}$ 1200,  $\frac{1}{4}$ 2000. As amostras de Ferrite A vieram cortadas do Japão. O cristal B foi cortado em serra circular refrigerada à água. Após o corte todas as amostras foram polidas com lixa  $\frac{4}{4}$  600 e em seguida mergulhadas por 10 minutos em soluções diluida de HC1 para retirar as tensões superficiais surgidas durante o corte e polimento.



SIMULTÂNEO DAS DUAS FACES OPOSTAS DA AMOSTRA.

1

I.

•

### CAPÍTULO III

ESTUDO DE SISTEMAS NaCl:F<sup>-</sup>:M<sup>2+</sup>

Introdução

Há muito se vem estudando o comportamento de defeitos como deslocações, defeitos puntuais, vacâncias, etc., em sólidos iônicos, utilizando-se de técnicas as mais variadas. Alguns pesquisadores por exemplo<sup>(37,38,39)</sup> observaram relaxação dielétrica em cristais iônicos dopados com ions divalentes medindo a perda dielétrica em cristais de NaCl, KCl dopados com Be<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Eu<sup>++</sup>, Sm<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>. O que acontece é o seguinte: a introdução desses ions na matriz de NaCl por exemplo, provoca a formação de número igual de vacâncias do ion positivo Na<sup>+</sup> para que haja a compensação da carga extra positiva da impureza. Abaixo de 600 K cada vacância se liga ao ion divalente por razões elétricas dando origem a um dipolo elétrico. Posterior mente verificou-se que era possível reorientar esses pares impure za-vacância, utilizando-se um campo de tensões mecâncias<sup>(5)</sup>, mostrando que tal defeito comportava-se como um dipolo elástico.

A interpretação dos experimentos de relaxação dielétrica foi realizada utilizando-se um modelo sugerido por Lidiard<sup>(37)</sup> que permite estabelecer os pulos das vacâncias em posições vizinhas ao ion divalente (nn) e em posições vizinhas próximas do referido ion (nnn). Esse modelo foi adotado por <sup>(5)</sup> os quais determinaram as frequências de saltos e as diferentes possibilidades de mudanças de posições das mecânicas, tendo sempre como referência o ion divalente substitucional na rede cristalina(ver fig.29).

Utilizando-se técnica de ITC<sup>(4)</sup>, observou-se uma única banda em torno de 216<sup>°</sup> K deixando indistinguíveis os processos m<u>i</u> croscópicos de pulos entre as posições estabelecidas no modelo de Lidiard<sup>(37)</sup>. Neste mesmo trabalho porém verificou-se que a adição de um ion negativo de raio iônico menor que o Cl provocava o des dobramento da única banda de 216<sup>0</sup> K em três novas bandas permitin do assim distinguir entre os diversos processos cinéticos microscópicos da vacância. Esse desdobramento das bandas, pode pela pri meira vez, no estudo desses defeitos divalentes, separar as frequências  $W_{j}$  (j = 1,2,3,4) identificando cada banda com seu respec tivo processo de relaxação. Ainda mais, mostrou que o tempo de re laxação calculado para impurezas divalentes sem a presença do fluor era na verdade uma combinação de vários  $\dot{W_i}$  sem definí-los especificamente. Foi utilizado naquele trabalho um modelo para o dipolo elétrico que tenha como eixo de simétrica a reta que passa pelo ion divalente e pelo anion substitucional, e ficou sugerido que os picos C e B eram respectivamente, causados pelo movimento de vacâncias entre as posições nn 🕇 nn e nn 🕇 nnn.

O presente trabalho surgiu como uma continuação natural do anterior e teve como objetivos:

Т

- (1) Comprovar o acerto das conclusões anteriores, e
- (2) Estabelecer a simétrica e a forma do dipolo elástico provocado pela reunião na matriz de NaCl de um ion divalente (Ca<sup>++</sup> e Pb<sup>++</sup>) e sua respectiva vacância, com um ion F<sup>-</sup> substitucional, utilizando-se de técnicas de ultra-som e de ITC com pressão uniaxial.



Fig. 22 - Posições relativas dos ions Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, M<sup>++</sup>, F<sup>-</sup> na rede do NaCl no plano (001). Os raios iônicos utilizados fo ram: Cl<sup>-</sup>=1.81 Å, F<sup>-</sup>= 1.36 Å, Na<sup>+</sup>= 0.95 Å, Ca<sup>++</sup>=0.99 Å e o parâmetro da rede do NaCl=5.63 Å.

Encorajados pelos resultados obtidos por Dreyfus et al<sup>(5)</sup> utilizando-se de um experimento para medir atrito interno, escolhemos a técnica do oscilador composto e obtivemos dois picos de relaxação<sup>(6)</sup> à 250 K e à 275 K que coincidiam com os picos B e C já encontrados<sup>(40)</sup>.

Uma vez comprovado que o defeito em estudo podia ser alinhado por tensões mecânicas, utilizamos a técnica de ITC com pressão uniaxial, devido a sua alta sensibilidade, a fim de estab<u>e</u> lecermos a simetria e a forma dos dipolos elásticos.

III.l - Pico C - Defeitos de uma Única Espécie

Trataremos inicialmente do defeito mostrado na figura 22 onde a vacância só pode pular nas posições nn  $\ddagger$  nn. Mostraremos que essa configuração é a responsável pelo aparecimento do p<u>i</u> co C no espectro de ITC (gráficos das figuras 23 e 24).

Vamos supor que a orientação de equilíbrio do eixo inter-nuclear é ao longo da direção [110] do cristal de NaCl e que sem tensões aplicadas ao cristal todas os seis eixos [110] são po pulados igualmente pela vacância do Na<sup>+</sup>. Uma tensão mecânica un<u>i</u> axial mais o campo elétrico DC na mesma direção da tensão levanta a degenerescência dessas seis (doze) orientações e diferença de populações são induzidas.

As tensões não dão um efeito notável e não afetam as es truturas dos defeitos nem suas relaxações elétricas. Elas variam somente a distribuição sobre as seis posições equivalentes que ainda são os eixos [110]. Isso pode ser comprovado uma vez que,r<u>e</u> tornada tensão, a banda de ITC toma sua configuração inicial.

Quando dizemos seis posições equivalentes [110] estamos supondo que a posição relativa do íon de fluor na matriz cristal<u>i</u> na esteja igualmente distribuída por toda amostra examinada, is-







I

Fig.**24 - Espectro completo de ITC sem pressão uniaxial** para o cristal com Pb<sup>++</sup>

ŀ

to é, a onda ultra-sônica com o campo elétrico a licado em qualquer direção principal da amostra tem igual probabilidade de encontrar o fon  $F^-$  em qualquer posição relativamente à direção do campo, como mostra a figura 25.

# III.l.l - Distribuição Reorientada por Tensão Uniaxial e Campo Elétrico

A figura 26 mostra em esquema como uma orientação seis vezes degenerada é levantada por tensão uniaxial e campo elétrico aplicados ao longo das direções principais do cristal.

(a) Tensão e Campo aplicados às Faces [100]

A matriz NaCl não suporta tensões muito intensas nessa direção, portanto não temos medidas além dos 150 kg/cm<sup>2</sup>.

Como pode ser constado na figura 26 a tensão uniaxial ao longo da [100] não afeta os dipolos cujo eixo principal estão perpendiculares a ela, e também o campo elétrico não diferencia os d<u>i</u> polos nestas posições. As direções a 45<sup>°</sup> são quatro vezes degener<u>a</u> da e essa degenerescência não é levantada pelo campo elástico, porém o é pelo campo elétrico. Em resumo, diferenças de populações são induzidas entre os dipolos que têm direções à 90<sup>°</sup> e 45<sup>°</sup> com a tensão uniaxial. Finalmente se pensamos em termo de dipolo elétrico (para cada elástico temos dois dipolos elétricos opostos) vemos que a aplicação de tensão uniaxial e campo elétrico na [100] modifica uma situação 12 vezes degenerada para três posições quatro vezes degenerada.

A diferença de energia entre duas orientações  $45^{\circ}$  e  $90^{\circ}$  levantados pela tensão mecânica designaremos por  $\Delta U_{m}^{1}$ . A nova distribuição dipolar nas orientações consideradas pode ser calcula da usando-se a estatística de Boltzmann.



ion de fluor





ļ



Ø €

0







Utilizando-se do esquema da figura 20, os níveis "separados" pela tensão e campo elétrico poderão ser repopulados sub sequentemente de acordo com a estatística de Boltzmann, assim a polarização orientacional será dada por:

$$P (E \sigma) = Np. L(x)$$
 (3.1.1)

onde L(x) é a função de Langevin<sup>(43)</sup>.

Explicitamente para E e  $\sigma$  na direção (100) e o momento dipolar p na (110) (43)

P (E, 
$$\sigma$$
) = Np  $\frac{e^{x/\sqrt{2}} - e^{-x/\sqrt{2}}}{\sqrt{2}(e^{x/\sqrt{2}} + e^{-x/\sqrt{2}} + e^{Z})}$  (3.1.2)

onde  $Z = \alpha (100)^{\sigma} (100) / kT$ 

Como 
$$P(E) = Np^2 E/k_T$$
 para x<<1.

$$\frac{P(E,\sigma)}{P(E)}^{(100)} = 1 - 2 Z/_{3} = 1 - \frac{1}{3} \alpha_{100}^{\sigma} 100/kT$$
(3.1.3)

(b) Tensão na (110)

Para tensão uniaxial ao longo da (110) existirão no seio do cristal dipolos paralelos, à  $60^{\circ}$  e a  $90^{\circ}$  como eixo da tensão. Como foi essa direção que suportou maiores tensões, temos um núm<u>e</u> ro maior de informações.

Como mostra o esquema da figura 39 a tensão uniaxial (110) e campo elétrico estático na mesma direção levantará a deg<u>e</u> nerescência dos níveis inicialmente com a mesma população. Assim supondo-se que a direção de maior deformação coincida com o eixo principal do dipolo elástico e que sua forma seja a de um elipsoi de alongado, vemos que a tensão induzirá o alimiamento de uma quantidade de dipolo perpendiculares à direção do campo elástico e elétrico. Podemos então, olhando para o esquema de níveis, ver<u>i</u> ficar a validade do espaçamento em 2 níveis para a tensão e 4 para campo elétrico.

Novamente, usando a estatística de Boltzmann, a polariza ção para tensão uniaxial e campo elétrico (110) fica:

P (E, 
$$\sigma$$
) = Np  $\frac{2(e^{x/2} - e^{-x/2})e^{u} + (e^{x} - e^{-x})e^{v}}{4(e^{x/2} + e^{-x/2})e^{u} + (e^{x} + e^{-x})e^{v} + 2}$  (3.1.4)

onde 
$$u = [\alpha'(110)^{\sigma}(110)](kT)^{-1}$$
  
 $v = [\alpha'(110)^{\alpha}(110)](kT)^{-1}$   
 $x = pE/kT$ 

Para: kT >> pE,  $\alpha\sigma$ 

$$\frac{P(E,\sigma)}{P(E)} = (1 - u/_6 + v/_3)$$
(3.1.5)  
P(E)

Tensão uniaxial na (111)

Pela observação do esquema de níveis da figura 26 e procedendo de maneira análogo aos itens anteriores obtemos:

P (E, 
$$\sigma$$
) =  $\sqrt{\frac{2}{3}}$  Np  $\frac{e^{\sqrt{2}/3x} - e^{-\sqrt{2}/3x}}{e^{\sqrt{2}/3x} + e^{-\sqrt{2}/3x} + 2e^{Y}}$  (3.1.6)

com 
$$y = \alpha (111)^{\sigma} (111)/_{kT}$$
 e  $\frac{P(E_{\sigma})}{P(E)} = 1 - y/_{2}$  (3.1.7)

Para  $kT >> pE, \alpha\sigma$ .

**RESUMO:** 

- Analisando as variações das áreas das bandas dos gráficos das figuras 27 e 28, verificamos o dipolo elástico que possui a forma de um "charuto".

- Como há diminuição da banda de ITC nas três direções podemos concluir (44) que a posição do eixo de maior deformação está segundo a direção (110).

- As diferenças de energia  $U_i^m = \alpha \sigma$  são proporcionais à tensão uniaxial  $\sigma$ . Os fatores de proporcionalidade estão listados na tabela III.

A distribuição sobre as posições não equivalentes é dada pela estatística de Boltzmann.

TABELA III - Mostra os valores dos fatores de Boltzmann calculados para diversas equações

Direção	[100]	[110]	[111]
da tensao			
	<sup>α</sup> 100	$\alpha$ (110) = $\alpha$ (110) - 2 $\alpha$ (110)	<sup>α</sup> (111)
NaCl+F <sup>-</sup> +Pb <sup>++</sup>	0.80 20%	3.74 32%	1.08 30%
NaCl+F <sup>-</sup> +Ca <sup>++</sup>	0.70	3.70	2.02

52



Fig. 27 - Variação da polarização normalizada sob tensão uniaxial nas três diferentes direções principais para o pico C do espectro de ITC.



Fig.28 - Variação da polarização relativa para o Pico C do espectro de ITC como função da tensão - uniaxial aplicadas nas direções cristalográficas principais.

۱

# III.1.2 - Cálculo dos Valores Principais do Dipolo Elástico em termos da Tensão Externa Aplicada

Quando se introduz na matriz cristalina do NaCl um ion divalente com sua vacância do Na<sup>+</sup> correspondente e o ion de fluor, há um desajustamento entre os ions normais e aqueles que foram in troduzidos. Esse desajustamento provoca uma deformação que baixa a simetria local da rede matriz. Assim sendo a rede fica tensionada naquele local, razão pela qual o defeito torna-se anisotrópico, ficando sensível a compressão por tensões ao longo dos eixos principais do defeito. Consequentemente, se a rede matriz é deformada, a variação da energia do defeito será uma função li near das componentes de tensão como já vimos anteriormente. O alinhamento orientacional, induzido por tensões externas aplica das a matriz cristalina nas direções principais do cristal foi resolvido por Eshelby<sup>(45)</sup> e foi reproduzido explicitamente para nossas condições no apêndice desse trabalho.

Se assumirmos que o comportamento elástico do defeito é o mesmo da matriz. Um resultado simples é obtido para a energiaU do defeito

$$U_{p} = -V_{o} \sum_{p} \sum_{ij} \sum_{j} (3.1.8)$$

 $\sigma_{ij}$  sendo as componentes da tensão externa aplicada a matriz cris talina, e como U<sub>p</sub> é um escalar o tensor  $\lambda_{ij}$  que represent**a** o dipolo elástico, deverá ser de 2<sup><u>a</u></sup> ordem e V<sub>o</sub> é o volume molecular do cristal e o sinal negativo é devido a compressão. As relações  $\lambda_{ij}$ e as diferenças de energia  $\Delta V_i = \alpha_i \sigma_{ij}$  determinadas experimenta<u>l</u> mente são obtidas por transformações de simetria as quais redu zem as componentes da Tensão externa ao sistema XYZ que contémos eixos principais do defeito. As equações que relacionam os  $\alpha_{hkl}$  com os tensores da deformação foram calculados no apêndice e se apresentam como:

$$\alpha_{(100)} = V_{0} \left(\frac{1}{2} \lambda_{1} + \frac{1}{2} \lambda_{2} + \lambda_{3}\right)$$
(3.1.9)

$$\alpha'(110) = V_{0}(\lambda_{1} - \lambda_{2})$$
(3.1.10)

$$\alpha''(110) = V_0 \left(\frac{1}{4} \lambda_1 - \frac{3}{4} \lambda_2 + \frac{1}{2} \lambda_3\right)$$
(3.1.11)

$$\alpha_{(111)} = V_0 \left(\frac{2}{3} \lambda_1 - \frac{2}{3} \lambda_2\right)$$
(3.1.12)

Essas equações são linearmente dependentes porque em c<u>a</u> da uma a soma dos coeficientes dos  $\lambda_{ij}$  se anulam. Isso, realmente deveria ocorrer, pois no caso da deformação ser isotrópica  $\lambda_1 =$  $= \lambda_2 = \lambda_3$  e consequentemente os  $\alpha_{hk1} = 0$ . Assim não podemos resolver em termos dos  $\lambda_{ij}$ , mas podemos obter as diferenças  $\lambda_i - \lambda_j$ (i,j = 1,2,3) que dã o grau de deformação do centro.

TABELA IV - Cálculo dos fatores de forma

	$(\lambda_1 - \lambda_2)$	$(\lambda_1 - \lambda_2)$	$<(\lambda_1-\lambda_2)>$
	Da relação(12)	Das relações(9)(10)(11)	média
NaCl+F <sup>+</sup> +Pb <sup>++</sup>	0.850	1.07	0.96
NaCl+F <sup>+</sup> +Ca <sup>++</sup>	0.840	1.02	0.93

Da combinação das relações (9), (10), (11) e (12) e do valor médio de  $\lambda_1 - \lambda_2$ , obtemos:  $(\lambda_1 - \lambda_3)_{Pb} = 0.93$ ;  $(\lambda_2 - \lambda_3)_{Pb} = -0.03$ ;  $(\lambda_1 - \lambda_3)_{Ca} = 0.92$ ;  $(\lambda_2 - \lambda_3)_{Ca} = 0.02$ .

Os valores obtidos indicam que a expressão linear  $U_{i}^{m} = \alpha \sigma_{ij}$  é uma boa aproximação. O desvio encontrado pode ser atribuído à precisão com que as tensões uniaxiais foram aplicadas e

I

ao fato de que muito possivelmente o dipolo apresente um pequeno desvio da direção (110). Levando-se em conta os valores calculados para  $\lambda_1 - \lambda_2$  os  $\alpha_{hk1}$  foram recalculados para a média dos  $\lambda_1 - \lambda_2$  sendo obtidos os valores:

$$\alpha_{(100)} = (0,81 \pm 0,01) \ 10^{-22} \ cm^{3}$$

$$\alpha'_{(110)} = (1,60 \pm 0,01) \ 10^{-22} \ cm^{3}$$

$$\alpha''_{(110)} = (0,53 \pm 0,01) \ 10^{-22} \ cm^{3}$$

$$\alpha_{(111)} = (1,07 \pm 0,01) \ 10^{-22} \ cm^{3}$$

Como já comentamos, o defeito em questão provoca na rede um desajustamento com características anisotrópicas.Se pensarmos na cavidade provocada pelo defeito e dela tirarmos a parte isotrópica  $\Delta a = \frac{1}{3}(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)$  ficaremos com somente as componentes anisotrópicas  $\lambda'_{jj} = \lambda_{jj} - \Delta a$ , dando origem a mais uma rela ção  $\lambda'_1 + \lambda'_2 + \lambda'_3 = 0$ , podendo então ser resolvido para  $\lambda'_{j=1,2,3}$ uma vez conhecidos  $\lambda_1 - \lambda_2$ ,  $\lambda_1 - \lambda_3 \in \lambda_2 - \lambda_3$ .

TABELA V - Nota-se que o defeito tem a forma de um elipsóide ach<u>a</u> tado, sendo que  $\lambda_1'$  coincide com a direção (110)

	λ1	λ'2	λ'3
NaCl+F <sup>-</sup> +Pb <sup>++</sup>	0.63	-0.33	-0.30
NaCl+F <sup>-</sup> +Ca <sup>++</sup>	0.62	-0.30	-0.28
III.1.3 - Discussão em termos da Deformação da Matriz Cristalina

Se assumirmos que o comportamento do defeito e da matriz cristalina são equivalentes, podemos exprimir a variação da energia AU do defeito como função da deformação do cristal matriz.

Para o defeito em questão podemos equacionar

$$\Delta U = \beta_3 \varepsilon_{xx} + \beta_1 \varepsilon_{yy}^* + \beta_2 \varepsilon_{zz} \qquad (3.1.13)$$

onde  $\varepsilon_{jj}$  é variação relativa da matriz cristalina ao longo do eixo principal j do defeito.

As diferenças de energia  $\Delta U_i = \alpha_{hkl}\sigma_{jj}$  podem agora ser colocados em termos das constantes  $\beta_j$  e das constantes elásticas  $s_{ik}$ :

$$\alpha'(100) = \frac{\beta_2}{2}(-s_{11}+s_{12}) + \beta_2(s_{11}-s_{12}) + \frac{\beta_3}{2}(-s_{11}+s_{12})$$
(3.1.14)

$$\alpha'(110) = \frac{1}{2} s_{44}(\beta_1 - \beta_3) \qquad (3.1.15)$$

$$\alpha^{\prime\prime}(110) = \frac{\beta_{1}}{4}(s_{11}-s_{R}+s_{44}) + \frac{1}{2}(-s_{11}+s_{12})\beta_{2} + \frac{1}{4}(s_{11}-s_{12}-s_{44})\beta_{3}$$
(3.1.16)

$$\alpha_{(111)} = \frac{1}{3} s_{44}^{(\beta_1 - \beta_3)}$$
(3.1.17)

As relações acima, demonstradas no apêndice, têm a mesma dependência linear das equações (3.1.9, 10,11,12). Observa-se, que a soma dos coeficientes das constantes elásticas se anulam em qualquer equação, qualquer que seja a tensão, se o defeito foi i-

I

sotrópico. Para testar a consistência das relaçoes, basta obter o valor de  $\beta_1 - \beta_2$  de três maneiras diferentes como foi feito na secção anterior para  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ .

Escrevendo  $\beta'_j = \beta_j - \frac{1}{3}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)$  eliminamos a parte isotrópica da deformação e podemos resolver relativamente para os  $\beta'_j$ .

Os resultados estão listados na tabela VI Os números indicam que a energia do defeito é mais baixa quando a compressão está ao longo do eixo(001) e maior para a compressão ao longo do eixo mais longo do defeito (110).

Cristal	β' 1	β <b>'</b> 2	β' 3		
NaCl+F <sup>+</sup> +P <sub>b</sub> <sup>++</sup>	0.09	0.24	-0.33	10 <sup>-10</sup> ergs	
NaCl+F <sup>+</sup> +Ca <sup>++</sup>	0.08	0.23	-0.31		

Tabela VI

Esses resultados são consistentes com a forma da concav<u>i</u> dade produzida pelo defeito ter a forma de elipsóide achatado obtida na secção anterior.

## III.1.4 - Relaxação Anelástica

Como já vimos na secção anterior, a introdução de impur<u>e</u> zas aliovalentes em um cristal iônico provoca uma compensação da carga através de uma vacância. À temperatura abaixo de 600 K. O <u>i</u> on aliovalente e sua carga compensadora formam um defeito compl<u>e</u> xo resultado de sua atração coulombiana.Esse defeito pode comportar-se como um dipolo elétrico ou elástico dando origem a relax<u>a</u> ção dielétrica ou elástica respectivamente (46).

A aplicação de uma tensão oscilante excitará os diferentes modos de relaxação ( $A_{1q}$ ,  $E_q$  e  $T_{2q}$ ), produzindo uma repopula - ção desigual dos diferentes locais de defeitos.

A deformação produzida por essa reorientação dos defeitos está fora de fase com a tensão alternada aplicada ao cristal provocando o aparecimento de perda anelástica ou atrito interno, em forma de pico do tipo Debye

$$Q^{-1} = \frac{\delta J}{J} - \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(3.1.18)

Onde  $Q^{-1}$  é o atrito interno,  $\omega$  a frequência angular da tensão aplicada, J a constante elástica específica para cada direção da tensão e  $\delta J$  é a relaxação daquela constante elástica, is to é, a diferença dos valores relaxado e não relaxado.

Finalmente τ é o tempo de relaxação que para o processo têrmicamente ativado dado por:

$$\tau = \tau_{o} \exp(H/kT)$$
 (3.1.19)

Onde H é a energia de ativação.

Em nosso caso, superpusemos a cada gráfico da fig. 29 -30 um pico de Debye dado pela relação (3.1.18) e obtivemos dessa maneira o exato valor de  $\frac{\delta J}{J}$  para cada modo de relaxação. As sim dessas medidas tiramos algumas informações importantes tais como: Se há ocorrência de pico de relaxação para uma dada cons tante elástica, os tempos de relaxação  $\tau_0$ , as intensidades de relaxação  $\frac{\delta J}{J}$ , a simetria do defeito, etc....

III.1.5 - Simetria do Defeito

Vamos considerar primeiramente a simetria do defeito.P<u>a</u> ra tanto utilizamos as regras de seleção desenvolvidas por Nowick and Heller(1965)<sup>(44)</sup>. Ela prevê, para uma dada simetria do defeito, quais constantes elásticas sofrerão relaxação. Na tabela VIII apresentamos a regra de seleção para defeitos de diversas simetrias dentro de uma matriz cúbica e relacionando as constantes elástica simetrizadas e os modos de relaxação com os diversos tipos de defeitos.

De acordo com os resultados obtidos, observamos picos de atrito interno para ondas longitudinais (100) e ondas transver sais (100).

A variação simultânea da atenuação e velocidade da onda ultra-sônica (ver figuras 31 e 32) são uma prova inequívoca de que os picos de atrito interno observados são picos de relaxação anelástica.

Subtraindo-se nas figuras 31, 32 e 34 a atenuação obt<u>i</u> da para cristais sem tratamento térmico, obtemos os picos de a trito interno nos quais fizemos a superposição de uma curva de Debye (Ver figuras 29, 30 e 33).

Os resultados são mostrados na tabela VII os quais a presentam as constantes elásticas que sofrem relaxação.

> Tabela VII - Apresenta os valores da intensidade da re laxação medidos a partir da curva de Debye as constantes elásticas s<sub>ij</sub> apresentados foram escolhidas utilizando-se das regras de seleção, para NaCl:NaF:CaCl<sub>2</sub>.

onda elástica	$\frac{\delta J}{J} \times 10^{-3}$	Constantes elásticas	Temp, do pico T <sub>p</sub>	Frequências kHZ
(100)(100)	5	$\delta_{11} - \delta_{12}$	243 К	130
(100) Trans.	2	-δ 44	240 K	100

Tabela VIII – (Nowick and Heller 1965) – Mostra a regra de seleção para os modos de relaxação de cristais cúbicos e para os cinco tipos de defeitos

	A second s		
	Triclínico	7	m
	clínico <110>	Ч	7
		2	н
ы л л л	âmbiæ <110>	<b>-</b> +	-1
н Ц О	Ortorr <100>	N	0
	Trigonal	o	-1
	Tetrago- nal	r-1	o
	Const.e- last.Si- metriz.	s <sub>11</sub> -s <sub>12</sub>	S.44
	Modos de Relaxacão	, ق	т 29
	Simetria		CQBICO

I

ł



Fig.29 - Curva teórica (contínua) em concordância com os pontos experimentais obtidos com o oscilador composto ressonante na freguência de 130 kHz para o pico C, mostrando ser esse um pico de Debye.



Fig.30 - Curva teórica (contínua) mostra uma boa concordân cia com os pontos experimentais obtidos com o oscilador composto ressonante para uma freguência de ressonância de 100 kHz, para o pico C.

ł



Fig.31 - Atrito interno e velocidade ultra-sônica como função da temperatura, medidos com o oscilador composto ressonante de 130 kHz utilizando ondas longitudinais na direção (100). O gráfico mostra <u>dois</u> picos bem definidos para o cristal no <u>qual</u> foi aplicado "quenching" a 720<sup>0</sup> C.



Fig.32 - Atrito interno e velocida ultra-sônica em função da temperatura medidos com o oscilador composto ressonante de 100 kHz mostrando um pico bem def<u>i</u> nido para um cristal onde foi aplicado "quenching" a 720<sup>°</sup> C.



Fig.33 - Curva teórica (contínua) em concordância com **os** pontos experimentais obtidos com a técnica de pulso-eco ultra-sônico na frequência de 10 MHz.







Fig.35 - Atenuação como função da temperatura **m**edida com pulso-eco com f<sub>o</sub>=10 MHz. São compara das três ondas tr<mark>ansver</mark>sais entre dois cristais diferentes e para duas direções diferentes. Em todos os casos apenas um pico é observado para cada propagação.









Então de acordo com as regras de seleção (Tabela VIII o defeito que deu origem aos picos de relaxação possui simetria ortorrombica (110) o que concorda com a conclusão alcançada na secção anterior.

## III.1.6 - A Forma do Defeito

Uma vez determinados os valores de  $\frac{\delta J}{J}$  através das cur vas de relaxação das figuras 29 e 30 é possível fazermos uma av<u>a</u> liação da forma do defeito. Para tanto consideremos a tensão uni<u>a</u> xial alternada  $\sigma_0 e^{\omega t}$  como sendo homogênea e de baixa intensidade. Essa condição está de acordo com o nosso experimento onde o pulso gerado pelo transdutor tem potência 10 vezes menor a da tensão uniaxial estática aplicada no experimento de ITC.

Podemos pensar que a deformação total na matriz cristal<u>i</u> na será composta basicamente por duas parcelas; a primeira, elástica devido a tensão aplicada e a segunda anelástica provenien te da distorção local provocada pela concentração de defeitos.

$$\varepsilon = J_{U}\sigma + \sum_{p=1}^{n_{t}} \lambda \left[ c_{p} - \frac{c_{0}}{h_{t}} \right]$$
(3.1.20)

onde J<sub>U</sub> é a constante elástica não relaxada do cristal para uma <u>o</u> rientação paralela à da tensão  $\sigma$ .

 $\frac{c_0}{n_t}$ é a concentração molar total de defeitos distribuida por todas as posições equivalentes e C<sub>p</sub>é a fração molar de de feitos para uma das p direções equivalentes do cristal (na ausência de Tensão). O têrmo C<sub>p</sub> -  $\frac{c_0}{n_t}$  pode ser definido como sendo a v<u>a</u> riação da população de defeitos de orientação p do seu valor mé dio  $\frac{c_0}{n_t}$  (com tensão aplicada). O tensor  $\lambda^{P}$  poderá ser colocado em termos dos valores principais  $\lambda_{1}$ ,  $\lambda_{2}$  e  $\lambda_{3}$  usando:

$$\lambda^{P} = (a_{1}^{P})^{2} \lambda_{1}^{+} (a_{2}^{P})^{2} \lambda_{2}^{+} (a_{3}^{P})^{2} \lambda_{3}^{2}$$
(3.1.21)

onde  $a_1^P$ ,  $a_2^P$  e  $a_3^P$  são os cossenos diretores entre o eixo da tensão e os valores principais do tensor  $\lambda$  para os dipolos de orientação p.

Para se calcular os valores médios de equilíbrio da concentração C<sub>p</sub> para uma dada tensão e temperatura empregaremos somente a estatística de Boltzmann, colocando os dipolos de o - rientação p proporcionais a  $\exp(-\alpha_p \sigma/kT)$  onde  $\alpha$  já foi definido na secção anterior e vale  $V_o \lambda^P$ . Relembrando que os níveis uma vez "separados" pela tensão  $\sigma$  deverão ser repopulados de acordo com a lei da distribuição de Boltzmann, assim:

$$\frac{C_{p}}{C_{0}} = \frac{\exp(-\alpha_{p}\sigma/kT)}{\sum_{q}\exp(-\alpha_{q}\sigma/kT)} \simeq \frac{1}{n_{t}} \left[1 - \frac{\alpha_{p}\sigma}{kT} + \frac{1}{n_{t}q} \frac{\sum_{q}\alpha_{q}\sigma}{kT}\right] \quad (3.1.22)$$
para  $\alpha_{p,q}\sigma << kT$ 

ou

$$C_{p} - \frac{C_{o}}{n_{t}} \simeq \frac{C_{o}V_{o}\sigma}{n_{t}^{kT}} \left[ \lambda^{(p)} - \frac{1}{n_{t}}\sum_{q} \lambda^{(q)} \right] \qquad (3.1.23)$$

Substituindo esse valor na relação anterior (3.1.20)

$$\varepsilon^{an} = \frac{C_0 V_0^{\sigma}}{n_t kT} \left\{ \sum_{q} (\lambda^{(P)})^2 - \frac{1}{n_t} (\sum_{p} \lambda^{(P)})^2 \right\}$$
(3.1.24)

$$\delta_{J} = \frac{N}{n_{t}kT} \left[ \sum_{p} (\lambda^{P})^{2} - \frac{1}{n_{t}} (\sum_{p} \lambda^{P})^{2} \right]$$
(3.1.25)

Para tensões aplicadas à direção (100) longitudinal e (100) transversal os cossenos diretores já foram calculadas na secção anterior levando-se em conta a simetria do dipolo (110). Assim em termos de constantes elásticas simetrizadas:

$$\delta J_{(100)} = \delta (s_{11} - s_{12}) = \frac{1}{3} \left\{ \frac{N}{2kT} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 \right]^2 \right\} \quad (3.1.26)$$

onde o  $\frac{1}{3}$  está relacionada com o número de direções equivalentes n<sub>t</sub> do defeito <110>

$$\delta G_{(100)} = \delta (s_{44}) = \frac{1}{3} \frac{N}{kT} (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \qquad (3.1.27)$$

Levando-se em conta que

$$s_{44} = 7.6 \ 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dina}$$
  $s_{11}^{-s} s_{12} = 2.3 \ 10^{-12} \text{cm}^2/\text{dina}$ 

$$T_2 = 240^{\circ} K$$
  $T_1 = 265^{\circ} R$ 

Dividindo as relações 3.1.29 por 3.1.28 verificamos:

ou

$$\frac{\phi_{(100)}}{\phi_{(001)}} = \frac{s_{44}r_2}{2(s_{11}-s_{12})r_1} \left[ \frac{(\lambda_1 - \lambda_3) + (\lambda_2 - \lambda_3)}{(\lambda_1 - \lambda_2)^2} \right]^2$$

$$\frac{3.6(\underline{s_{11}}-\underline{s_{12}})^{26.5}}{\underline{s_{44}}^{240}} = \frac{\left[(\lambda_1 - \lambda_3) + (\lambda_2 - \lambda_3)\right]^2}{(\lambda_1 - \lambda_2)^2} \simeq 1.2$$
(3.1.30)

Isso seria satisfeito para  $\lambda_2 \approx \lambda_3$  dentro de um êrro de 10% o que é razoável, pois, consideramos a mesma concentração para as duas amostras e sabemos que isso só poderá ser verdade dentro de 10 a 20%.

Também na forma do dipolo 
$$(\lambda_1 - \lambda_2) > (\lambda_2 - \lambda_3)$$
 e  
 $(\lambda_1 - \lambda_3) > (\lambda_2 - \lambda_3)$ 

Concluindo, técnicas de ultra-som estão de acordo com o de ITC com tensão uniaxial, numa precisão que julgamos aceitável (10%).

III.1.7 - Energia de Ativação e Tempo de Relaxação

(a) Determinação através do experimento de ITC.

Das curvas de I.T.C. foram tirados os dados que aplica dos ao "programa ITC" de computador forneceram o tempo de relaxação  $\tau_0$  e a energia de ativação H para o defeito em questão. A inovação apresentada nesse programa é o ajuste feito entre a curva experimental e teórica através do programa "ITEXA" que se utiliza da so ma dos quadrados da diferença que podem ser colocados em forma de matrizes com dimensões até 20x20. E finalmente através do programa "PAPPLOT" os dados experimentais e os calculados são grafica - dos e obtendo-se como resultado final os tempos te relaxação e energia de ativação. (Ver tabela IX)

## (b) Determinação através dos experimentos de ultra-som

Como já foi visto os picos de relaxação anelástica obt<u>i</u> dos são devidos a um processo termicamente ativado o qual satisfaz a relação de Arrehenius:

$$\omega = \omega_0 e^{-H/kT}$$

onde  $\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$  e H é a energia de ativação do defeito.

Na figura 38 obtemos quatro pontos que correspondem a quatro picos obtidos para as frequências de 100 kHz, 130 kHz, 10 mHz e 30 mHz. Neste caso os pontos obtidos para as frequências mais baixas foram através da técnica do oscilador composto enqua<u>n</u> to que para as frequências maiores utilizamos a técnica do pulsoeco através do registro automático da atenuação ultra-sônica co<u>n</u> tra a temperatura.

O tempo de relaxação obtido, consegue-se extrapolando a reta da figura 38 para temperaturas altas e a energia de ativação através do seu coeficiente angular. Os resultados estão na tabela IX. Na figura 38, vemos também superposta a reta que passa pelos pontos correspondentes às temperaturas do pico B para as frequências de 130 kHz, 10 e 30 mHz. O tempo de relaxação é obtido fazem do-se T  $\rightarrow \infty$ , obtendo-se  $\omega = \omega_0$  ( $\tau_0 = \frac{1}{\omega_0}$ ). A determinação tanto da energia de ativação como o tempo de relaxação por esse método, mostrou-se bastante impreciso devido a escassez e a proximidade dos pontos, contudo o resultado foi consistente com aquele obti-do com ITC onde H<sub>C</sub> < H<sub>B</sub>.



Fig. 38 - Obtenção das energias de ativação para os picos B e C. A energia do pico C deu o mesmo valor tanto para cristais dopados com Ca<sup>++</sup> como aqueles dopados com Pb<sup>++</sup>. Também foram encontrados os tempos de relaxação para T +  $\infty$ .

TABELA IX - Energia de ativação e tempos de relaxação para o Pico C\*

CRISTAIS	I.T.C. <sup>(5)</sup>		I.T.C. COM TENSÃO UNIAXIAL		ULTRA-SOM	
	H <sub>C</sub> (eV)	τ <sub>0</sub> (s)	<sup>H</sup> C (eV)	τ <sub>0</sub> (s)	<sup>H</sup> C (eV)	τ <sub>0</sub> (s)
NaCl+F <sup>+</sup> +Ca <sup>++</sup>	-	_	(0,34±0,02)	2,10 <sup>-12</sup>	(0,40±0,04)	≅ 10 <sup>-14</sup>
NaCl+F <sup>-</sup> +Pb <sup>++</sup>	0.32	1.4 10 <sup>-11</sup>	(0,32±0,02)	10 <sup>-12</sup>	-	

A energia de ativação e tempo de relaxação para o pico B são respectivamente: H =  $(0,48 \pm 0,04)$  eV e  $\tau_0 \approx 10^{-15}$ s para o cristal de NaCl:NaF:CaCl<sub>2</sub>.

III.2.1 - Pico B - "Uma reação entre defeitos?"

Sob a luz dos dados obtidos com as técnicas de ultra--som e ITC sob pressão, fizemos na secção anterior um estudo det<u>a</u> lhado do pico de relaxação que convencionamos chamar "Pico C".

Admitimos então, que aquele defeito era uma única especie e concluímos que sua simetria é ortorrômbica (110) e que qua<u>l</u> quer que fosse a posição do eixo do defeito (<u>++</u> — □ ) a vacância estaria pulando somente nas posições nn.

Verificamos que, a temperatura pouco mais altas existe um outro pico, que passaremos a chamar pico B (ver figura 40) que é mais baixo e mais largo do que o pico C, possuindo uma energia de ativação H = 0.40 eV e  $\tau_0 = 10^{-13}$ s (comparar figuras 39 e 40).

É nosso propósito agora estudar esse pico de maneira co mo fizemos na secção anterior, isto é, admitindo um modelo hipoté

\*Denominação dada por Dulcina<sup>(5)</sup> e adotada neste trabalho.

tico do defeito e em seguida mostrar a sua veracidade.

Um modelo do defeito e o movimento da vacância pode ser visto na figura 43.

Para termos uma compreensão dos mecanismos que dão origem a esse Pico B, faremos em primeiro lugar uma análise fenomeno lógica da cinética de reorientação para defeitos puntuais de uma única "espécie" e em seguida, generalizaremos essa análise cinét<u>i</u> ca para cristais onde existem mais de uma "espécie" de defeitos e que podem "reagir" entre si. Pensamos assim explicar não somente a diferença entre os mecanismos que produzem o pico B e C, mas também que esses picos têm origem no mesmo defeito, isto é, fon divalente mais vacância na proximidade de fons fluor.



I



III.2.2 - Análise Fenomenológica da Cinética de Reorientação

(a) Teoria

A cinética de reorientação de defeitos puntuais de diferentes simetrias foram calculadas por Lidiard<sup>(37)</sup>, R.W.Dreyfus, Laibowitz e Dreyfus (1964)<sup>(5)</sup>, Watchaman Jr (1963)<sup>(48)</sup>, Nowick 1963<sup>(47)</sup>, 1965<sup>(44)</sup>, 1967<sup>(49)</sup> e 1970<sup>(46)</sup>.

De todas, o formalismo, desenvolvido por Nowick<sup>(46)</sup> que inclue reações entre defeitos de simetria diferentes e aquele que mais se amolda ao estudo de nosso problema.

Baseando-se nesse formalismo desenvolveremos uma teoria compacta apoiada em simetria de grupos para cristais cúbicos que sintetizará as principais teorias existentes. Ela nos propiciará os cálculos da cinética de reorientação do problema de interesse e poderá ser utilizada em todos os sistemas cúbicos que apresent<u>a</u> rem defeitos (dois ou mais) que reagem entre sí.

Wachtman Jr.<sup>(48)</sup> e Laibowitz<sup>(5)</sup> deduziram as equações de "rate" supondo a existência de uma pertubação elétrica ou elá<u>s</u> tica na matriz cristalina. Os resultados finais encontrados porém mostraram-se independentes dessas pertubações.

Afim de esclarecer esse ponto, usaremos um exemplo ilu<u>s</u> trativo onde deduziremos as equações de "rate" para um defeito t<u>e</u> tragonal em uma matriz cúbica pertubada por uma tensão elástica.

Esse dipolo provoca uma relaxação simples no módulo de cizalhamento s<sub>11</sub>-s<sub>12</sub> e por isso responderá a uma tensão uniaxial (100).

O efeito da tensão é preparar os níveis de energia correspondentes às diversas orientações do cristal. Por exemplo, a aplicação de tensão uniaxial (100) leventará a degenerecência da direção p=1 em relação as outras duas p=2,3, através de uma repopulação de defeitos entre esse níveis (p=1 e p=2,3). Mostraremos através desse exemplo entretanto, que a pertubação elástica intr<u>o</u> duzida não afetará o tempo de relaxação do defeito.

Seja uma tensão uniaxial  $\sigma_{(100)}$  aplicada ao longo da d<u>i</u> reção (100) da matriz cristalina os níveis p=1 serão separados de uma quantidade  $\Delta \delta$  em relação aos níveis p=2 e 3 como mostra a Figura 54.



Fig.41 - Tensão uniaxial na direção (100) (a) e a consequen te deformação dos níveis (b).

(Ь)

As equações de "rate" deduzidas a partir da inspeção da Fig 32.

$$\dot{c}_{1} = -C_{1}(\phi_{12} + \phi_{13}) + C_{2} \phi_{21} + C_{3}\phi_{31}$$
$$\dot{c}_{2} = -C_{2}(\phi_{21} + \phi_{23}) + C_{1} \phi_{12} + C_{3}\phi_{31}$$
$$\dot{c}_{3} = -C_{3}(\phi_{31} + \phi_{32}) + C_{1} \phi_{13} + C_{2}\phi_{23}$$

onde C é a concentração molar e  $\phi_{ij}$  é a probabilitidade de pulo que o defeito pode executar entre as direções ij (i,j=1,2,3).

Na ausência de tensão:

 $\phi_{12} = \phi_{21} = \phi_{13} = \phi_{31} = \phi_{23} = \phi_{32} = \phi$ 

isto é, todas as posições são cristalograficamente equivalentes. A quantidade ¢pode ser escrita pela teoria do processo termica mente ativado.

$$\phi = \phi_0 \exp(-\frac{\Delta \gamma^*}{kT})$$

onde  $\Delta \gamma^*$  é a energia livre de ativação do defeito na ausência de tensão.

Na presença de tensão:

$$\phi_{12} = \phi_0 \exp \left[-(\Delta \gamma^* + \frac{1}{2} \Delta \gamma)/_{kT}\right]$$

que pode ser escrito

para  $\Delta \gamma < kT$ .

Analogamento:

$$\phi_{21} = \phi_{(1+\frac{\Delta \gamma}{2kT})} = \phi_{31}$$

Assim

$$\dot{C}_{1} = -C_{1} \left[ \phi \left( 1 - \frac{\Delta \gamma}{2kT} \right) + \phi \left( 1 - \frac{\Delta \gamma}{2kT} \right) \right] + \left( C_{2} + C_{3} \right) \phi \left[ 1 + \frac{\Delta \gamma}{2kT} \right]$$

Como

$$C_2 + C_3 = C_0 - C_1$$

Então

$$C_{1} = -3\phi C_{1} + \phi C_{0} \left[ 1 + \frac{2}{3} \Delta \gamma / k_{T} \right] \text{ para } C_{1} \Delta \gamma = C_{0} \frac{\Delta \gamma}{3}$$

Com a condição de equilíbrio  $\dot{C}_1 = 0$  temos

$$\phi C_{0} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\Delta \gamma}{kT}\right) = 3 \phi \overline{C}_{1} \text{ valor de equilíbrio}$$

Portanto

$$\dot{c}_{1} = - 3\phi (c_{1} - \bar{c}_{1})$$

Como

$$C_{1} = \overline{C}_{1} \left[ 1 - \exp(-t/\tau) \right]$$
  
$$C_{1} = \tau^{-1} \overline{C}_{1} \exp(-t/\tau)$$

Então:

$$\tau^{-1} = 3\phi$$

A taxa da relaxação do defeito que é também a taxa de relaxação com tensão  $\sigma(100)$  constante para o comportamento anelást<u>i</u> co, é assim dado simplesmente por 3 $\phi$  onde  $\phi$  é a taxa da reorient<u>a</u> ção entre quaisquer duas orientação para tensão zero.

É importante notar que o termo  $\Delta\gamma$  entra somente em  $\overline{C}_1$  e não na expressão para o tempo de relaxação. Assim, o mesmo valor de  $\tau$  é obtido em um experimento de efeito posterior, isto é, onde  $\sigma$  e  $\Delta\gamma$  são zero. Então, para generalizar a teoria de cinética de reorientação de defeitos puntuais e desnecessário supor a separação  $\Delta\gamma$  como mostrada na Figura 41. Podemos portanto, para sim plificar nossos cálculos, considerar somente um experimento de efeitos à "posteriori" (aftereffect) onde os níveis da energia livre permaneçam iguais. É lógico que  $\tau^{-1}$ = 3¢ não é o final do problema porque pretendemos colocar  $\phi_{ij}$  em termos de  $\omega_{ij}$  (frequência de pulo dos atômos), que é feita por inspeção da posição do defe<u>i</u> to na matriz cristalina. (b) Generalização da teoria cinética

Consideramos defeitos da primeira espécie reagindo entre si, isto é, defeitos que são cristalograficamente inequivalentes, mas, que podem transformar-se entre si como por exemplo:

l. O caso de um par de defeitos  $\alpha$  na posição (nn) e o mesmo par ocupando uma posição (nnn) sendo agora de espécie  $\beta$ .

2. O caso no final  $\alpha \in \beta$  representam o mesmo átomo inter<u>s</u> ticial mas, localizados em dois pontos distintos da rede que são não-equivalentes.

Em fim, defeitos tetragonais transformando-se em ortor rombicos que por sua vez transformam-se em trigonais e vice-versa.

A relação que rege essas transformações é:-

$$\alpha \stackrel{?}{\neq} \beta \stackrel{*}{\leftarrow} \cdots \stackrel{*}{\leftarrow} \kappa \stackrel{*}{\leftarrow} \cdots \cdots \qquad (3.2.1)$$

sendo que cada espécie ( $\kappa$ ) possui n<sub>k</sub> orientações equivalentes entre si. A existência de duas ou mais espécies num mesmo cristal d<u>a</u> rá um espectro de relaxação bastante complexo, pois, além das reações de cada espécie separadamente. Para se estudar essas possibilidades precisamos distinguir a reação sem reorientações, isto é, estudar o que se chamou o "modo de relaxação da reação" <sup>(46)</sup>.

Para defeitos de primeira espécie tal modo de reação é consequência da condição de conservação da concentração

$$C_{\alpha} + C_{\rho} = \text{constante}$$
 (3.2.2)

o que significa que a concentração de uma espécie de defeito  $\alpha$  pode variar as custas da variação da concentração de um defeito  $\beta$  , isto é,

$$\delta C_{\alpha} = - \delta C_{\beta} \tag{3.2.3}$$

o que significa que existirão pulos de uma espécie  $\alpha$  em uma dire ção p( $\alpha$ ) para uma posição r ( $\kappa$ ) de uma espécie  $\kappa$ . Definimos a probabilidade por segundo de pulo (na ausência de tensão ou campo el<u>é</u> trico) a quantidade  $\phi p(\alpha)r(\kappa)$ . Se chamarmos de C<sub>p( $\alpha$ )</sub> a concentra ção molar do defeito do tipo  $\alpha$  numa direção p( $\alpha$ ) a equação desse defeito para essa orientação será:

$$C_{\mathbf{p}(\alpha)} = \Sigma_{\kappa} \Sigma_{\mathbf{r}(\kappa)} \phi_{\mathbf{r}(\kappa)\mathbf{p}(\alpha)} C_{\mathbf{r}(\kappa)}$$
(3.2.4)

para p, r = 1, 2  $\dots$  n<sub> $\kappa$ </sub> e

$${}^{\phi}p(\alpha)p(\alpha) = {}^{\Sigma'}q(\alpha) {}^{\phi}p(\alpha)q(\alpha) - {}^{\Sigma'}\kappa {}^{\Sigma}r(\kappa) {}^{\phi}p(\alpha)r(\kappa) \qquad (3.2.5)$$

onde  $\Sigma'_{q(\alpha)}$  significa a soma sobre todos os q ( $\alpha$ ) exceto p( $\alpha$ ) e  $\Sigma'_{\kappa}$  é a soma entre todas as espécies exceto  $\alpha$ .

Na forma matricial a equação (3.2.3) fica

$$\mathbf{C} = \mathbf{C} \ \phi \tag{3.2.6}$$

onde C é uma matriz linha cuja dimensão é igual ao número de direções equivalentes da espécie do defeito considerada e  $\phi$  uma matriz nxn não simétrica, devido ao fato de que em havendo reação entre defeitos  $\phi_{p(\alpha)r(\kappa)} \neq \phi_{r(\kappa)p(\alpha)}$  como mostra a figura 55.



Fig. 42 - Mostra a diferença entre as probabilidades de pulo duran te a interconversão de defeitos  $\alpha \neq \kappa$ 

Para se obter os modos normais de relaxação usamos a d<u>e</u> finição da matriz da concentração:

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \exp \left(-\mathbf{t}/\tau\right) \tag{3.2.7}$$

Pela substituição de (3.2.2) em (3.2.1) vem:

A 
$$(\phi + \tau^{-1}E) = 0$$
 (3.2.8)

onde E é uma matriz unitária nxn.

Os auto-valores  $\tau^{-1}$  (tempos de relaxação) serão obtidos resolvendo-se o determinante

$$\left[\mathbf{\phi} + \tau^{-1}\mathbf{E}\right] = 0 \tag{3.2.9}$$

e obtendo-se suas raízes negativas.

O cálculo desses auto-valores será simplificado e ganh<u>a</u> rá em generalidade se a esta altura transformam o conceito de coordenadas simetrizadas da concentração, as quais se transformam como representações irredutíveis (r.i.) do grupo puntual do cristal. Para isso usaremos as matrizes de transformação W calculados por Nowick<sup>(49)</sup>, que explicados aos espaços das concentrações tran<u>s</u> formam-nas da seguinte maneira:

 $\mathbf{C}' = \mathbf{W} \quad \mathbf{C} \tag{3.2.10}$ 

е

$$W = \begin{pmatrix} W_{\alpha} \\ W_{\beta} \\ W_{\beta} \end{pmatrix}$$

onde os  $W_{\alpha}$  transformam as concentrações dos defeitos tipo  $\alpha$  em coordenadas simetrizadas. Na matriz acima os elementos fora da diagonal são zero.

Essa transformação converte a equação (3.2.6) em

 $\dot{\mathbf{C}} = \mathbf{C'} \ \Omega$ 

(3.2.11)

onde

$$\mathfrak{A} = -W \phi W^* \qquad (3.2.12)$$

e ₩\* é a transposta conjugada ₩

Na forma de componentes

$$C_{a\pi'(\alpha)}^{\gamma} = \Sigma_{\pi(\alpha)} C_{a\pi(\alpha)}^{\gamma} \Omega_{\gamma,\pi(\alpha)\pi'(\beta)}$$
(3.2.13)

$${}^{\Omega}\gamma,\pi(\alpha)\pi'(\beta) = -\Sigma_{p(\alpha)p(\beta)} W^{\gamma}_{a\pi(\alpha)q(\beta)} W^{\star\gamma}_{a\pi'(\beta)p(\alpha)} \phi_{p(\beta)q(\alpha)}$$
(3.2.14)

onde:

## $\gamma\,\check{\text{e}}$ a representação irredutível

 $\pi(\alpha), \pi(\beta), \ldots, \pi(\kappa)$  indicam o número de vezes que  $\gamma$  aparece nas coordenadas simetrizadas e todos as espécies de defeitos combina das a indica o número de linhas da matriz de transformação W.

Reescrevendo a equação (3.2.9) em termos de  $\Omega$ 

$$|\Omega_{\gamma, \pi(\alpha) \pi'(\beta)} - S_{\pi(\alpha) \pi'(\beta)} \tau^{-1}| = 0 \qquad (3.2.15)$$

Calcularemos os auto-valores  $\tau^{-1}$  usando as probabilida des de pulo simetrizados. Nesta relação  $g_{\pi(\alpha)\pi'(\beta)}$  é o delta de Kronecker e a dimensionalidade do determinante é o número de vezes que  $\gamma$  aparece.

Na prática usaremos uma combinação das relações já apresentados 3.2.5, 3.2.12 e 3.2.14 como relações de recorrência. Da relação (3.2.5) vem:

$$\Omega_{\gamma\pi(\alpha)\pi'(\alpha)} = \Omega_{\gamma,\pi\pi'}^{\cdot} (so uma espècie) + \gamma_{\pi\pi'} \Sigma_{\kappa}^{\prime} \Sigma_{r(\kappa)}^{\phi} p(\alpha)r(\kappa)$$
(3.2.16)
  
Da relação (3.2.12)

$$\Omega_{\gamma,\pi(\alpha)\pi'(\alpha)} = -\frac{1}{W_{a}^{\gamma}q(\beta)}\Sigma_{p(\alpha)}W_{a\pi(\alpha)p(\alpha)}^{\gamma}\phi_{p(\alpha)q(\beta)}$$
(3.2.17)

E finalmente da (3.2.14) vem:

$$\Omega_{\gamma,\pi(\alpha)\pi'(\beta)} = \frac{n\alpha}{b\gamma} \sum_{a} W_{a\pi(\alpha)p(\alpha)}^{\gamma} \sum_{q(\beta)} W_{a\pi'(\beta)a(\beta)}^{\star\gamma} p(\alpha)q(\beta)$$
(3.2.18)

onde by é a degenerecência de  $\gamma$ .

As relações (3.2.16), 17, 18 são absolutamente gerais,en tretanto destacaremos as relações dos "modos de reações" A<sub>1</sub> chamadas de hidrostática ou simétrica devido sua grande importância ne<u>s</u> te contexto.

Para o modo  $A_1$ , e porque não pode haver modificação na concentração de defeitos somente devido a reorientação entre porções de uma espécie, $\tau^{-1}=0$ . Entretanto, para o mesmo modo  $A_1$ , quando mais do que um tipo de defeitos estão presentes  $\tau^{-1} \neq 0$ . Assim da relação (3.2.13) na condição de equilíbrio  $c_{\pi(\alpha)}^{,A_1}=0$  porém  $C'_{\pi(\alpha)}^{A_1} \neq$ 0 e portanto

 $|\Omega_{A_1}, \pi(\alpha) \pi'(\beta)| = 0$ 

o que significa que  $\tau^{-1}=0$  que é chamado o "modo de equilíbrio". Por rém os outros n-1 modos pertencentes a representação A<sub>1</sub> tem auto valores  $\tau^{-1} \neq 0$  e que serão dados pela relação (3.2.14)

$$\tau^{-1} = 0$$
  
$$\tau^{-1} = X \pm |X^2 - Y^2|^{1/2}$$
(3.2.19)

onde

$$\begin{array}{l} X = \left( \Omega_{11}^{+} \Omega_{12}^{+} \Omega_{33}^{+} \right) / 2 \\ Y = \left( \Omega_{11}^{0} \Omega_{12}^{+} \Omega_{22}^{0} \Omega_{33}^{+} \Omega_{33}^{0} \Omega_{11}^{-} \right) \\ - \left( \Omega_{12}^{0} \Omega_{21}^{+} \Omega_{23}^{0} \Omega_{32}^{+} \Omega_{31}^{0} \Omega_{13}^{+} \right) \end{array}$$

$$(3.2.20)$$

onde consideramos apenas a reação entre três espécies de defeitos.

A seguir, usando o nosso problema, most**raremos que** os modos A<sub>1</sub> envolvem apenas a interconversão de defeitos e não a reorientação de cada um entre suas posições de equilíbrio.

Consideremos uma matriz cúbica (NaCl) possuindo duas es pécies de defeitos que podem reagir entre si:os defeitos designados ( $\alpha$ ) têm simetria tetragonal (100) e os defeitos ( $\beta$ ) tem simetria ortorrômbica (110).

Primeiramente estabeleceremos um sistema de numeração como mostra a Fig.43, 44, pela qual, por inspeção podemos definir as probabilidades de pulo entre as diversas configurações e em s<u>e</u> guida com a aplicação das relações 3.2.16, 17, 18, 19 e 20 e ut<u>i</u> zação da tabela X calcularemos os auto-valores  $\tau^{-1}$  para os modos de relaxação estabelecidas para essa simetria do defeito.

Antes porém, convém lembrar que estamos reunindo numa só Figura 44 todas as configurações prováveis do defeito M<sup>++</sup>:F<sup>-</sup> :

dentro da matriz do NaCl. Consideremos que para cada cela unit<u>á</u> ria exista um fluor substitucional e que a posição que cada fluor ocupa na rêde em relação a pertubação elétrica ou elástica é compl<u>e</u> tamente aleatória e com iguais possibilidades. Nada impede porém que dois ou mais ions de fluor possam substituir mais de um Cl<sup>-</sup> na mesma cela unitária.











(d)





1 I.

1

FIG. 43 - POSSÍVEIS POSIÇÕES RELATIVOS DA VACÂNCIA E O ION F O ION DIVALENTE OCUPA SEMPRE O CENTRO DO CUBO.


TABELA X - Coordenadas Simetrizadas de  $W_{a\pi}^{\gamma}(\alpha)\pi'(\beta)$ 

DEFEITO
 REPR. IRRED.
 COORD.SIME-  
TRIZADAS
 
$$r^{-1}$$
PARA UMA ESPÉCIE  
SOMENTE

 TETRAGONAL
 A
 1 1 1 1
 0

 E
 2 1 1
 3 $\phi_{12}$ 
 0

 TRIGONAL
 A
 1 1 1 1
 3 $\phi_{12}$ 

 O 0 1
 T
 4 $\phi_{12}$ 
 4 $\phi_{12}$ 

 TRIGONAL
 T<sub>2</sub>
 1 1 1 1
 4 $\phi_{12}$ 

 OKTORRÔMBICO  
(100)
 E<sub>1</sub>
 2 2 1 1 1
 \*

 DORTORRÔMBICO  
(100)
 E
 0 0 1 1 1
 \*

 DORTORRÔMBICO  
(100)
 A
 1 1 1 1 1
 0

 E
 1 1 2 2 1 1
 6 $\phi_{13}$ 
 6 $\phi_{13}$ 

 T2
 0 0 1 1 0 0
 2 $\phi_{12} + 4\phi_{13}$ 
 2 $\phi_{12} + 4\phi_{13}$ 

 $* \tau^{-1} = (\phi_{12}^{+3\phi_{13}^{+\phi_{14}^{+\phi_{16}^{+\phi_{16}^{+\phi_{12}^{-\phi_{13}^{+\phi_{13}$ 

i i

94

Defeito

NaCl:F: Pb<sup>++</sup> e NaCl:F<sup>-</sup>: Ca<sup>++</sup>

Sejam as posições nn correspondentes àquelas ocupadas por um defeito ortorrômbico (110) que designaremos por  $\beta$  e as posições nnn faremos corresponder a um defeito tetragonal que designaremos por  $\alpha$ .

O sistema de numeração pode ser visto de uma maneira global na Figura 44. A partir das regras de seleção em cristais cúbicos verificamos que o defeito tetragonal possibilita o modo de relaxação E e o ortorrômbico (110) as relaxações E e  $T_2$ .

Em vista da reação entre os defeitos poderão haver duas relaxações hidrostáticas A<sub>1</sub>. Assim a combinação total dará:

 $\Gamma = 2A_{1} + 2E + T_2$ 

Passaremos em seguida a calcular os tempos de relaxação usando a numeração pela Figura 44.

$$[1 (\alpha), 2(\alpha), 3(\alpha)] = [(100), (010), (001)]$$

 $[1(\beta), 2(\beta), 3(\beta), 4(\beta), 5(\beta), 6(\beta)] = |(110), (1\overline{10}), (011), (01\overline{1}), (101), (10\overline{1})]$ 

Começaremos a relaxação E tomando  $\pi(\alpha)=1$  para defeitos do tipo  $\alpha \in \pi'(\beta) = 2$  para os defeitos tipo  $\beta$ .

Utilizaremos a equação 3.2.14 e a tabela X para os valores  $\phi$  referidas a uma espécie.

$$\Omega_{\text{Ell}} = 3\phi_{1(\alpha)2(\alpha)} + \Sigma_{q(\beta)=1}^{6} \phi_{1(\alpha)q(\beta)} =$$

Pelo sistema de numeração

$${}^{\phi}\mathbf{1}(\alpha)\mathbf{1}(\beta) = {}^{\phi}\mathbf{1}(\alpha)\mathbf{2}(\beta) = {}^{\phi}\mathbf{1}(\alpha)\mathbf{5}(\beta) = {}^{\phi}\mathbf{1}(\alpha)\mathbf{6}(\beta)$$

$$\phi_{1(\alpha)3(\beta)} = \phi_{1(\alpha)4(\beta)}$$

$$\Omega_{E,11} = 3\phi_{1(\alpha)2(\beta)} + 4\phi_{1(\alpha)1(\beta)} + 2\phi_{1(\alpha)3(\beta)} \quad (3.2.21)$$

Para  $\pi'(\beta) = 2$ , raciocínio análogo

$$\Omega_{\rm E 22} = 6\phi_{1(\beta)3(\beta)} + 2\phi_{1(\beta)1(\beta)} + {}^{\phi}_{3(\beta)1(\alpha)} \qquad (3.2.22)$$

O cálculo de  $\Omega_{E,12}$  e  $\Omega_{E,21}$  necessita da equação (3.2.15) porque os dois índices referem-se a espécies diferentes de defeitos e a R.I. não é repetitiva para cada espécie:

$$\Omega_{E,12} = -\frac{1}{W_{1,1(\alpha)}^{E}} (W_{11(\beta)1(\beta)}^{\phi} (\beta) (\alpha)^{+} W_{1,1(\beta)2(\beta)}^{\phi} (\beta) (\alpha)^{+}$$

$$+ W_{1 1(\beta)3(\beta)} + W_{1 1(\beta)4(\beta)} + W_{1 1(\beta)4(\beta)} + W_{1 1(\beta)5(\alpha)} + W_{1 1(\beta)5(\alpha)} + W_{1 1(\beta)6(\beta)} + W_{1 1(\beta)6(\beta)} + \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}$$

Como

$$\frac{1}{W_{1}^{E}} = \frac{1}{\frac{2}{\sqrt{6}}} = \frac{\sqrt{6}}{2}$$

para a = 1 : 
$$\Omega_{E 1,2} = \sqrt{2} \left( \phi_{1(\beta)1(\alpha)} - \phi_{3(\beta)1(\alpha)} \right)$$
 (3.2.23)

Analogamente:

$$\dot{a} = 2$$
  $\Omega_{E \ 12} = 0$   
 $a = 1$   $\Omega_{E, \ 21} = \sqrt{2} (\phi_{1(\beta)1(\alpha)} - \phi_{3(\beta)1(\alpha)})$  (3.2.24)  
para  $a=2$   $\Omega_{21} = 0$ 

Pela equação

$$\Omega_{E \ 11} - \tau^{-1} + \Omega_{E \ 12} = 0$$
$$\Omega_{E \ 21} + \Omega_{E \ 22} - \tau^{-1} = 0$$

ou, suprimindo-se o Índice  $E_1$ 

$$\Omega_{11} - \tau^{-1} \quad \Omega_{12} = 0$$

$$\Omega_{21} \qquad \Omega_{21} - \tau^{-1} = 0$$

que nos dá

$$\tau^{-1} = \frac{\Omega_{11+}\Omega_{22}}{2} \pm \left| \left( \frac{\Omega_{11} - \Omega_{22}}{2} \right)^2 + \Omega_{12}\Omega_{21} \right|^{1/2}$$
(3.2.25)

Fazendo cálculos análogos para o modo T<sub>2</sub>

$$\left. \begin{array}{l} \Omega_{\mathrm{T}_{2}} 11 = 0 \\ \Omega_{\mathrm{T}_{2}} 22 = 2 \phi_{1(\beta)2(\beta)} + 4 \phi_{1(\beta)3(\beta)} + 2 \phi_{1(\beta)1(\alpha)} + \phi_{1(\beta)3(\alpha)} \\ \end{array} \right\} \quad (3.2.26) \\ \left. \Omega_{\mathrm{T}_{2}} 12 = 0 \right\}$$

Finalmente para os modos  $A_1$ , utilizaremos alguns result<u>a</u> dos já conseguidos por exemplo  $\Omega_{A\ 11}$  será idêntico  $\Omega_{E\ 11}$  tirando se o termo relativo ao pulo de uma única espécie de defeito que agora é zero.

$$\begin{cases} \Omega_{A_{1}} 11 &= 4\phi_{1}(\alpha) 1(\beta)^{+} 2 \phi_{1}(\alpha) 3(\beta) \\ \Omega_{A_{1}} 22 &= 2\phi_{1}(\beta) 1(\alpha)^{+} \phi_{3}(\beta) 1(\alpha) \\ \Omega_{A_{1}} 33 &= 0 \\ \\ \Omega_{A_{1}} 12 &= -\sqrt{2} (\phi_{1}(\alpha) 1(\beta)^{+} \phi_{1}(\alpha) 3(\beta)) \\ \\ \Omega_{A_{1}} 21 &= -\sqrt{2} (\phi_{1}(\beta) 1(\alpha)^{-} \phi_{3}(\beta) 1(\alpha)) \\ \\ \Omega_{A_{1}} 13 &= \Omega_{A_{1}} 31 = \Omega_{A_{1}} 23 = \Omega_{A_{1}} 32 = 0 \end{cases}$$

$$(3.2.27)$$

Transformando as probabilidades  $\phi_{p(\alpha)q(\beta)}$  em frequên - cias angulares  $\omega_i$  temos:

$$\omega_{1} : \beta \neq \beta$$

$$\omega_{3} : \beta \neq \alpha$$

$$\omega_{4} : \alpha \neq \beta$$
As relações ficam
$$\Omega_{E} = 11 = 4\omega_{4}$$

$$\Omega_{E} = 22 = 6\omega_{1} + 2\omega_{3}$$

$$\Omega_{E} = 12 = \sqrt{2} \omega_{4}$$

$$\Omega_{E} = 21 = \sqrt{2} \omega_{3}$$

$$\Omega_{T}_{2} = 2 = 2(2\omega_{1} + \omega_{3})$$

· 1

Т

$${}^{\Omega}A_{1}11 = 4\omega_{4}$$

$${}^{\Omega}A_{1}22 = 2\omega_{3}$$

$${}^{\Omega}A_{1}12 = -2\sqrt{2}\omega_{4}$$

$${}^{\Omega}A_{1}21 = -2\sqrt{2}\omega_{3}$$

.

Usando a relação 4-2-23

$$\tau_{E}^{-1} = (3\omega_{1} + 2\omega_{4} + \omega_{3}) \pm ((3\omega_{1} + \omega_{3} - 2\omega_{4})^{2} + 2\omega_{3}\omega_{4})^{1/2}$$

$$\tau_{1}^{-1} = 2 (2\omega_{1} + \omega_{3})$$

$$\tau_{2}^{-1} = 0$$

$$\tau_{A_{1}}^{-1} = 0$$

$$\tau_{A_{1}}^{-1} = 2(\omega_{3} + 2\omega_{4})$$

$$(3.2.2)$$

.

.9)

III.3 - Cálculos e Análises Comparativas entre a Teoria Cinética e os Resultados já encontrados

Apesar da seção III.2 ter sido dedicada ao estudo do Pico B, os resultados da teoria cinética são absolutamente gerais e nos proporciona a oportunidade para alguns comentários sobre o Pico C ainda mais, os resultados numéricos encontrados na seção III.l nos ajudará na interpretação da relaxação que originou o Pico B.

Da análise dos espectros da atenuação ultrassônica, podemos afirmar que o pico de mais baixa tenperatura obtido (PicoC) com onda elástica torsional tem origem na relaxação do modo T<sub>2g</sub>.

Tomando a temperatura desse pico como referência, a energia de ativação H=0,34 eV e o tempo de relaxação  $\tau_0 = 10^{-12}$ s ob tidos com técnica de ITC e ultra-som, comparemos com o Pico C de mais baixa temperatura do espectro de atenuação devido a ondas longitudinais (100).

$$\frac{T_{2g}}{\tau} \frac{1(T_1)}{E_{g\tau}^{-1}(T_2)} = \exp\left(E/k\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$
(3.3.1)

Com:

$$^{T}2g \tau^{-1}(^{T}1) = 2 (2\omega_{1} + \omega_{3})$$

$$E_{g\tau}^{-1}(T_{2}) = (3\omega_{1}^{+2}\omega_{4}^{+}\omega_{3}) - [(3\omega_{1}^{+}\omega_{3}^{-2}\omega_{4})^{2} + 2\omega_{3}^{}\omega_{4})]^{1/2}$$

Da comparação vem:

е

$$\omega_{1} = \frac{(\omega_{3}^{-2}\omega_{4})}{4} \pm \frac{(\omega_{3}^{2}^{-8}\omega_{3}\omega_{4}^{+4}\omega_{2}^{2})^{1/2}}{4}$$
(3.3.2)

Estabelecendo as condições para que a relação (3.3.2) tenha soluções reais e considerando  $\omega_1' \omega_3 = \omega_4$  números positivos conclui-se que  $\omega_1^{>\omega_4^{>\omega_3}}$ .

Esse resultado vem confirmar aqueles obtidos por Pinatti<sup>(40)</sup>sendo que, naquela oportunidade foi comparado a polariza ção transversal com a longitudinal, tendo-se chegado a conclusão que a polarização transversal era maior do que a longitudinal.

Isso se traduz na prática pela medida da intensidade dos picos B e C no espectro de ITC, sendo que o Pico C sempre foi maior do que o B.

Como a polarização transversal (Pico C) está relacionada com  $\omega_1 e \omega_3 e o$  Pico B com  $\omega_3 e \omega_4$ , concluiu-se que  $\omega_1^{>}\omega_4^{\simeq}\omega_3$ . Es se resultado calculado <sup>(40)</sup> com ITC sem pressão está plenamente de acordo com aquele conseguido neste trabalho, utilizando técnicas de ultra-som.

As conclusões e modelos para o Pico C feitos anterior mente, estão de acordo com os resultados finais da teoria cinética onde  $\omega_1^{>\omega_4}$ , mostrando, que esse pico de relaxação chamado C é o resultado de um pulo simples da vacância entre as posições nn.

No espectro de relaxação anelástica identificamos os modos T<sub>2g</sub> como sendo o pico de temperatura mais baixa (245K) para propagação de onde transversal.

O seu correspondente está à temperatura 255K para os modos  ${\rm E_q}$  de propagação como mostra a tabela XI.

TABELA XI - Quadro comparativo entre as condições teóricas tiradas nessa seção III.2, as regras de seleção para as constantes elásticas e os resultados experimentais e<u>n</u> contrados para os Picos C e B

Condição de Propagação	Modo de Relaxação	Constantes Elásticas Envolvidas	Nº de Picos	Temperatura <sup>O</sup> K
Hidrostático	<sup>A</sup> lg	<sup>s</sup> 11 <sup>+2s</sup> 12	1	275
Longitudinal	Eg	s <sub>11</sub> -s <sub>12</sub>	2	255 275
Torsional ou Transversal (100)	<sup>T</sup> 2g	s <sub>44</sub>	1	245

De acordo com as relações (3.3.1) e (3.3.2) esses picos são definidos como o Pico C que pelas regras de seleção (44) é um defeito ortorrômbico (110) reorientando-se nas posições (110).

Onda ultra-sônica longitudinal na direção (110) entretanto, provocou o aparecimento de um outro pico de relaxação que designamos B. Ele é a relaxação de um modo  $E_g$ . Resta sabermos e<u>n</u> tretanto, se somente o modo  $E_g$  está contribuindo para sua formação. As principais possibilidades que vemos para a formação de B são:

- 1. Uma reorientação entre as posições nn via nnn.
- 2. Uma reação entre defeitos de duas espécies nn e nnn.
- 3. Uma mistura da reação entre os defeitos (2) e a reorientação(1).

III.3.1 - Análise sob Ponto de Vista Anelástico (Ultra-Som)

(a) Possibilidade (1)

Se essa possibilidade fosse a verdadeira, os espectros de relaxação deveriam mostrar dois picos. Um para cada modo de propagação da onda, de acordo com as regras de seleção (44). E is so realmente ocorre.

#### (b) Possibilidade (2)

Como no modo de propagação de onda longitudinal há um componente hidrostático, então deveria ocorrer um pico de relaxação satisfazendo a este modo o que estaria de acordo com esta pos sibilidade. Porém, onda torsional não tem componente hidrostático sendo improvável o aparecimento de um pico de relaxação para esse modo de propagação. Isso não está de acordo com o experimento, pois, nota-se uma pequena perturbação em 262<sup>0</sup> K ao lado do p<u>i</u> co C.

## (c) Possibilidade (3)

Essa é aquela que é mais adequada, uma vez que está inteiramente de acordo com os resultados experimentais.

Para onda longitudinal ou torsional haverá pico se o d<u>e</u> feito fizer uma reorientação entre as posições nn. Como essa reorientação se faz através das posições nnn, o tempo de relaxação e a energia de ativação serão diferentes daqueles encontrados para a reorientação simples entre as posições nn. Para o Pico B,  $H_B = 0.48 \text{ eV}$  e  $\tau_0 = 10^{-14} \text{s}.$ 

# III.3.2 - Análise sob o Ponto de Vista da Técnica de ITC com Tensão Uniaxial\*

Como mostra a figura 45 a variação da área da banda B do espectro de ITC devido a pressão nos mostra que a possibilidade(2) e (3) estão de acordo com esse experimento. (Foi utilizado na análise, as regras de seleção <sup>(44)</sup>). Quando aplicamos tensão estática uniaxial e campo elétrico na mesma direção, provocamos 0 aparecimento de uma componente hidrostática para cada direção prin cipal da aplicação da tensão. Assim essa componente hidrostática provocará a "reação" entre os defeitos da espécie  $\alpha$  (100) e  $\beta$  (110) dando o aparecimento do Pico B e ainda mais, fazendo com que sua área (proporcional à polarização) aumente com o aumento da tensão uniaxial. Esse aumento da área que pode ser observado pela se dará para todas as orientações principais figura 45 da tensão uniaxial, uma vez que para todos elas haverão componentes hidrostáticas, que serão maiores para as direções (111) e (110) , mostrando que as áreas das bandas deverão aumentar mais para essas direções do que para a (100). Isso é o que realmente ocorre experimentalmente.

Uma análise mais global e detalhada será apresentada no capítulo V.

<sup>\*</sup>Para maior compreensão da análise feita, sugerimos seu acompanha mento pelas figuras 31, 32, 34, 35, 36 e pelas tabelas VII,VIII.



proces Fig. 45 - Resultados normalizados obtidos pela aplicação da pressão uniaxial durante o so de polarização do pico B do espectro de ITC.

III.4 - Complementando o Espectro de ITC dos Sistemas NaCl:F:Ca<sup>++</sup>
e NaCl:F<sup>-</sup>:Pb<sup>++</sup>

III.4.1 - Pico de mais alta temperatura - Pico A

A conversão do Pico A em Picos B e C, como já foi mostrada anteriormente (40) é provavelmente devido a atração pelo ion F da impureza divalente e sua vacância associada. Poderia ser o contrário, isto é, o ion F difundindo-se na rede, estabilizando -se próximo ao ion divalente e sua vacância ? Acreditamos que sim embora a mobilidade do fluor na rêde do NaCl seja menor do que a do ion divalente e vacância associada. Poderia eventualmente, mais do que um ion F se estabilizar próximo a um único ion divalente+vacância mais como, vacâncias de ions negativos estão na rêde em concentrações muito menores, consideraremos que a difu são do ion divalente é a predominante provocando diminuição do Pi co A na medida que sua vacância associada seja agarrada pelo F $\bar{}$  , mostrando-nos que se sua origem são vários processos de relaxação nenhum deles é assistido pelo fluor.

O Pico A é realmente uma superposição de relaxações que já foi estudada por diversos pesquisadores <sup>(37)</sup> (**3**8) (39) (5) (4) que utilizaram as mais variadas técnicas, inclusive relaxação an<u>e</u> lástica<sup>(5)</sup> que permitiu a identificação de pelo menos três modos de relaxação definindo a simetria do complexo impureza-vacância.

Em nosso trabalho, aplicamos tensão uniaxial na mesma direção do campo elétrico e não notamos qualquer mudança na área da banda.

Essa aplicação foi feita nas três direções principais como mostra a figura 46. Notamos sim, que o efeito resultante doi o alargamento da banda, porém a área total permanecem constante dentro do erro experimental.







Fig. 47 - Banda de ITC (Pico A) submetido a pressão atmosférica normal. Superposto vemos a mesma amostra submetida a pressão de 150kg/cm<sup>2</sup>. Dentro de um erro experimental de 10% as áreas das bandas são iguais.

Acreditamos que a não mudança da banda sob pressão se d<u>e</u> ve a uma compensação na variação relativa das bandas componentes do pico A.

Convém ressaltar que essa compensação relativa é aproximada, uma vez que notamos claramente a mudança na forma do pico A quando aplicamos tensão uniaxial nas três direções cristalinas principais. Tal mudança é provocada em nossa opinião pelas contr<u>i</u> buições de outras estruturas, que sob tensão mecânica, tornam -se importantes, como pode ser visto na figura 47.

## III.4.2 - Pico da mais baixa temperatura - Pico D

Esse pico já foi estudado em diversas matrizes de NaCl contendo fluor dopados com ions divalentes diferentes. Para o sis tema NaCl:F<sup>-</sup>:Pb<sup>++</sup> principalmente, um modelo tentativo para explicá-lo foi proposto<sup>(40)</sup>. Baseava-se no fato desse pico ocorrer de produtos de reações a altas temperaturas, porque o aparecimento dessa banda ocorria quando o cristal era resfriado rapidamente des de 720<sup>o</sup>C. Como a altas temperaturas o defeito puntual mais comum são vacâncias, foi suposto, que o pico D fosse originário de uma divacância, uma positiva associada a uma negativa.

Em vista da natureza duvidosa do pico D, fizemos um reexame dos sistemas NaCl:F:Pb<sup>++</sup> e NaCl:F:Ca<sup>++</sup> usando a técnica de ITC sob pressão. Antes porém fizemos um estudo sistemático do aparecimento da banda D em função do tratamento térmico. O principal resultado encontrado nos mostrou que o aparecimento do pico D está diretamente relacionado com a "velocidade" de esfriamento do cristal desde  $=700^{\circ}$ C até a temperatura ambiente.

A rapidez do resfriamento mostrou-se ser mais importante do que se a temperatura da têmpera era 700, 650 ou 600<sup>O</sup>C. Como exemplo podemos citar que duas amostras temperadas simultâneamente, sendo que a primeira era de  $10 \times 10 \times 3$  mm<sup>3</sup> e a segunda de  $10 \times 10 \times 10 \times 10^3$ , o pico D não ocorria na primeira, mas sim na segunda.

Usando amostras de 10x10x1 mm<sup>3</sup>, aplicamos tensão uniaxial, nas três direções principais e para os dois sistemas citados, não foi notada nenhuma variação apreciável nas áreas das ba<u>n</u> das como mostra as figuras 48 e 49. Acreditamos que os níveis de tensão uniaxial aplicados foram suficientes para provocar a reorientação de defeitos, com fatores de forma maiores que 50%, uma vez que esses níveis aplicados a halogenetos alcalinos encontrados na literatura<sup>(50)</sup> são inferiores àqueles por nós utilizados.

Acreditamos, que maiores investigações e outros tipos de medidas deverão ser empregados para o esclarecimento do defeito que provoca o aparecimento da banda D. A aplicação das técnicas de ultra-som para estudar o comportamento anelástico desse d<u>e</u> feito ficou prejudicada pelo fato das amostras necessárias precisarem ter dimensões que não possibilitaram o tratamento térmico adequado.



Fig. 48 - Invariância da polarização relativa para o pico de mais baixa temperatura (pico D) como função da tensão uniaxial aplicada nas três direções cristalográficas principais.



# CAPÍTULO IV

## MEDIDAS EM OUTROS SISTEMAS

IV.1 - Sistema KBr : CN : Ca<sup>++</sup>

Os principais motivos que nos levaram a investigar o sistema com a técnica de ITC sob tensão uniaxial foram:

- a. Resolver a banda de mais baixa temperatura, provocan do sua decomposição sob a aplicação de tensão nas três direções principais.
- b. Estudar o efeito da tensão uniaxial no ion CN<sup>-</sup>, já que este possui momento de dipolo elétrico intrinseco.
- c. Ratificar os resultados encontrados nos sistemas NaCl :  $F^-$  :  $M^{2+}$ .

Ouando tratamos termicamente cristais dopados KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>, os ions CN<sup>-</sup> entram substitucionalmente na rede e servem como armadilhas na captura dos complexos impureza divalen te-vacância. Nesse cristal, já estudado<sup>(55)</sup> mostrou-se que a forma elipsoidal do ion  $CN^{-}$  (56) parece não ter nenhum efeito nas propriedades estudadas, uma vez que a energia de ativação do CN<sup>-</sup> entre as posições (111) é baixa (0.5 meV) permitindo que ele "gire" muito rapidamente entre as posições equivalentes mesmo à temperaturas de N<sub>2</sub> líquido. Essa rotatividade faz com que a temperaturas acima de N<sub>2</sub> líquido o íon possa ser pensado como esférico cujo raio efetivo é igual ao do Cl, menor que o raio iônico do Br. Por essa razão é que nos sais NaCl:CN: Ca<sup>++</sup> não detectamos bandas de ITC acima de nitrogênio, Fig. 50, mostrando que a substituição do Cl por um CN não produz o efeito necessário, ou seja, capturar os complexos I-V devido a equivalência entre raios iônicos. No caso presente, o raio iônico efetivo do CN<sup>-</sup> à temper<u>a</u> turas acima de N<sub>2</sub> líquido é menor do que o Br<sup>-</sup>, provocando o aparecimento da banda de ITC a 167 K, além daquela a 199 K já conhecida para os sistemas KBr:Ca<sup>++</sup>, como mostra a figura 50.

Do estudo dos sais de NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>, sabíamos que a introdução do F<sup>-</sup> tornava mais estáveis as posições nn do que as nnn o que mostrou que a energia de ativação perto do centro de captura era menor à medida que diminuíamos o raio do íon substitucional negativo. Por essa razão, surgiram os picos C e B, separados por aproximadamente 40 K.

Entretanto uma única banda para o ITC do KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> foi observada a 167 K, possivelmente porque o CN<sup>-</sup> deixava as pos<u>i</u> ções nn e nnn para a vacância igualmente estáveis. Então, vimos na aplicação de tensão uniaxial uma maneira de se desestabilizar essas posições, provocando o surgimento de outra banda em torno daquela em 167 K. Pelo menos dois processos de relaxação indistinguíveis possivelmente contribuem para a formação da banda em 167 K, o primeiro devido ao pulo da vacância das nn  $\ddagger$  nnn e o segundo devido ao pulo entre as nn  $\ddagger$  nnn. Outras relaxações, entretanto, devido a diversos tipos de agregados poderiam também contribuir para o surgimento de banda, como por exemplo, uma impureza de Ca<sup>++</sup> cercada por um número variável de CN<sup>-</sup> modificando a mobilidade da vacância em torno do íon divalente.

Com a aplicação de tensão uniaxial na mesma direção do campo elétrico nas três direções principais do cristal, pensamos distinguir os dois processos de relaxação que principalmente contribuem para a banda de interesse. Dessa forma, usando cristais KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>, previamente tratados termicamente e cortados nas d<u>i</u> reções (100), (110) e (111) conseguimos os seguintes resultados principais:

1. O cristal somente suporta níveis de tensão uniaxial





até 100Kg/cm<sup>2</sup>, portanto três vezes menos aos níveis suportados pelos cristais de NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>. A direção mais frágil é a (100) enquanto que a (110) for aquela que mais suportou a pressão.

- 2. Para tensão em torno de 100Kg/cm<sup>2</sup> em qualquer das três direções principais observamos o desdobramento da banda em 167 K em outras duas a 153 K e a 164 K, como mostram as figuras 51, 52 e 53.
- Nenhuma mudança foi observada na banda de 199 K como mostram as figuras anteriores.

#### RESUMO

- Foi observado o desdobramento da banda, porém as razões porque isto se deu deverão ser encontradas est<u>u</u> dando-se o problema com outras técnicas ou investigando-se sistemas como KI:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>.
- 2. Como já foi mostrado por Lüty<sup>(56)</sup> o CN<sup>-</sup> gira rapidamente à temperaturas acima do nitrogênio líquido e não acreditamos que o fato dele possuir uma forma elipsoidal pudesse ter sido influenciado pela pressão uniaxial aplicada.
- Finalmente, como o cristal não suportou níveis altos de tensão, não pudemos usá-lo para comparação com os resultados obtidos do Capítulo III.





の時から1980年に、1980年の時代の時代の時代の時代の日本での時代の時代である。また、1990年に、1990年の日本には、1
THE REAL DO INTERNET
- LEVELA DO INSTITUTE IN THE CONTRACT STATE AND A SUB-
THE PERIOD PLACE AND A AND AND AND AND AND AND AND AND A
F13 (1) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2









IV.2 - Sistemas NaCl:M<sup>2+</sup>

Os sistemas NaCl:M<sup>2+</sup> foram exaustivamente estudados por diversos pesquisadores\* usando diversas técnicas. Dreyfus e Laybowitz usando técnicas de relaxação dielétrica e anelástica mostraram que o par impureza-vacância pode se alinhar na direção (110) ou (100). A reorientação entre as posições nn (I-V na direção (110) ou a reorientação entre nn≠nnn (I-V se reorientando de (110) para (100) e vice-versa) mostraram que o pico de relaxação encontrado era composto por mais de um tempo de relaxação uma vez suposto que a energia de atração para pulos entre as diversas posições era 0.7 eV. Entretanto o modo hidrostático nn≠nnn não foi distinguido, nos espectros de anelasticidade obtidos. A conclusão dos autores foi de que o dipolo I-V se reorientaria entre as posi ções nn , ou por pulos simples entre as próprias posições nn ou através das posições nnn. Desta forma pensamos que ao aplicar mos tensão uniaxial poderíamos, modificando as distâncias interiô nicas, distinguir os dois processos, fazendo com que a única banda de ITC em (216 K), se desdobrasse em duas ou mais bandas como no caso visto neste capítulo para KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>. Assim fizemos em KBr:Ca<sup>++</sup> aplicando tensão uniaxial nas três direções principais como mostram as figuras 54, 55, 56 e 57, não havendo desdobramento das bandas. Suas áreas mantiveram-se dentro dos erros ex perimentais como mostra a figura 58.

\*ver (37), (38), (39), (5) e (40) da Bibliografia do Cap. III.

Também foram feitas medidas nas constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  em cristais de NaCl contendo  $Cd^{++}$ ,  $M_g^{++}$  no interva lo de temperatura ambiente até nitrogênio líquido. O padrão da va riação dessas constantes elásticas, foram, dentro do erro experimental, semelhante ao do NaCl puro. Nesse intervalo de temperatura nada foi notado que pudesse ser relacionado com os picos de ITC em (216 K) como mostram as figuras 59, 60 e 61.



Fig. 54 - Banda de ITC de temperatura mais alta (Pico A) submetido à tensão uniaxial de 15 kg/cm<sup>2</sup> na direção (111).

ł



Fig. 55 - Banda de ITC de temperatura mais alta (Pico A) submetido à tensão uniaxial de 105 kg/cm<sup>2</sup> na di reção (111).



Fig. 56 - Banda de LTC de temperatura mais alta (Pico A) sob tensão uniaxial de 15 kg/cm<sup>2</sup> na **dire**ção (110).

1

Т



Fig. 57 - Banda de ITC de temperatura mais alta (217 K) denominado pico A sob tensão uniaxial de 90 kg/cm<sup>2</sup> na direção (110)



Fig. 58 - Invariância da polarização relativa para o pico de mais alta temperatura (Pico A) sob tensão uniaxial aplicadas nas três direções **p**rincipais

ł



Fig. 59 - Variação da constante elástica C<sub>11</sub> como função da temperatura medida com a técnica superposi ção de ecos ultra-sônicos. São comparados a variação de C<sub>11</sub> para dois cristais dopados com o do NaCl puro.



Fig. 60 - Variação da constante elástica C<sub>12</sub> com a temperatura medida usando superposição de ecos ultra -sônicos. A variação de C<sub>12</sub> de dois cristais de NaCl dopados são comparados com a do NaCl puro.

ł



Fig. 61 - Variação da constante elástica como função da temperatura medido pelo método da superposição de ecos ultra-sônicos. Na figura são comparados dois cristais dópados com um cristal puro.
# CAPÍTULO V CONCLUSÕES

Este capítulo trata de apresentar de forma resumida os principais resultados e conclusões deste trabalho tanto no que concerne as técnicas utilizadas quanto aos sistemas estudados.

Inicialmente apresentamos as principais vantagens e falaremos sobre as potencialidades da técnica do oscilador composto, ressonante com controle automático de ganho e frequência de ressonância.

Em seguida destacamos as principais conclusões alcançadas na análise dos espectros de ultra-som e ITC com tensão uniaxial dando ênfase às interpretações das bandas C e B.

E finalmente apresentamos uma relação das principais contribuições de caráter original alcançadas durante e ao final do desenvolvimento desse trabalho.

V.1 - NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> e NaCl:F<sup>-</sup>:Pb<sup>++</sup> examinados por duas novas técn<u>i</u> cas: (a) Oscilador Composto e ITC com Tensão Uniaxial

V.1.1 - Pico C

De acordo com as regras de seleção para a anelasticidade, se as constantes elásticas  $S_{44} \in (S_{11} - S_{12})$  sofrem relaxação, então o dipolo elástico associado tem simetria ortorrômbica (110), desde que, apenas uma espécie de defeitos esteja presente.

Medidas com técnicas de ultra-som mostraram a existência de um pico a 255 K quando a amostra era submetida a ondas lo<u>n</u> gitudinais (100). Essa onda elástica interage com as constantes elásticas ( $S_{11} - S_{12}$ ) e ( $S_{11} + S_{12}$ ), podendo então, ser atribuído a esse pico uma origem na relaxação da ( $S_{11} - S_{12}$ ) ou da  $(S_{11} + S_{12})$  ou ambas.

Com ondas transversais (100), observou-se um pico de baixa temperatura em 245 K, identificado claramente com uma relaxação da constante elástica  $S_{44}$ , (esse modo de propagação não excita a constante elástica simetrizada ( $S_{11} + S_{12}$ ). Desse experimentado concluímos:

- a) Há relaxação das  $(S_{11} S_{12})$ .
- b) Hā relaxação das S<sub>44</sub>.

Quanto a relaxação das  $(S_{11} + 2S_{12})$ , por que não foi considerada?

Para responder a essa questão, devemos retroceder aos cálculos realizados por Pinatti<sup>(40)</sup> e também neste trabalho, nas páginas , nos quais mostramos que:  $w_1 > w_4 > w_3$ . Esse re sultado, e mais o fato de que ondas transversais (técnicas do oscilador composto e pulso-eco) só relaxará o modo T<sub>2g</sub> (Tab. XII), levou-nos a identificar o pico de mais baixa temperatura das fig<u>u</u> ras 31 e 32 com a frequência.

$$\tau_{T_2}^{-1} = 4w_1 + 2w_3 = 4w_1$$
 (relação 3.2.29)

Agora, olhando para o espectro de ultra-som com ondas longitudinais (100), perguntamos: O pico de mais baixa temperatura também pode ser identificado com a frequência  $w_1$ ? Isso pode ser respondido afirmativamente se compararmos as figuras 34 e 35 onde foi utilizado ondas longitudinais e transversais de 10 MHz.

Podemos ver que ambos os picos estão a mesma temperatura, possuindo a mesma energia de ativação e mesmo tempo de relax<u>a</u> ção. Então, concluindo temos que:  $\tau_{E_g}^{-1} + \tau_{A_1}^{-1} = \tau_{T_{2g}}^{-1} = w_1$  o que nos leva a  $\tau_{A_1}^{-1} = (w_3 + 2w_4) = 0$ .

	CONSTANTES EL <b>ÁSTICAS</b> SIMETRIZADAS				(S <sub>11</sub> + 2S <sub>12</sub> )	(S <sub>11</sub> - S <sub>12</sub> )	(S44)
os de relaxação e as constantes etasticas simonitadas.	- FREQUÊNCIAS DE PULO	$n \rightarrow nn \rightarrow w_1$	<sup>7</sup> M ← uuu ← uu	nnn + nn + w <sub>3</sub>	$2 (w_3 + 2w_4)$	$(3w_1 + 2w_4 + w_3) \pm [(3w_1 + w_3 - 2w_4)^2 + 2w_3 w_4]^{1/2}$	$2 (2w_1 + w_3)$
os temp	MODOS DE RELAXAÇÃO				Al	E	T2g

I

TABELA XII - Relação existente entre os modos de relaxação de interesse nesse trabalho, constantes elásticas simetrizadas. 2

ŭ r ( ר 132

Isso mostra que o pico de temperatura mais baixa, tanto no espectro de ondas longitudinais (Fig. 31), como no de transversais (Fig. 32) denominado pico C, tem origem da reorientação que o dipolo impureza-vacância executa entre as posições nn para c<u>a</u> da posição relativa do ion de fluor na rêde cristalina.

Medidas de ITC com pressão uniaxial, confirmam essas con clusões e nos proporcionam informações adicionais acerca da forma do defeito; como mostra o gráfico da fig.28.Esses resultados concor dam completamente com o modelo proposto para o dipolo elástico e pro porcionam a informação de que o dipolo tem a forma de um eliposóide achatado, sendo que os tensores elásticos principais relativos são:  $\lambda_1^{i} = 0.63$   $\lambda_2^{i} = -0.33$  e  $\lambda_3^{i} = -0.30$ .

Os fatos de que as técnicas de ultra-som e ITC sob pressão unixial podem se complementar e reproduzir outros resultados , mostraram-nos que quando são usados simultaneamente tornam-se uma poderosa ferramenta no estudo de defeitos puntuais em sólidos dielétricos.

V.1.2 - Pico B

Antes de entrarmos no detalhamento da discusão sobre esse pico vamos lembrar, que chamamos os processos de pulos nn  $\rightarrow$  nn de W<sub>1</sub>, nn  $\rightarrow$  nnn de W<sub>4</sub> e nnn  $\rightarrow$  nn de W<sub>3</sub>.

Acreditamos que o pico B é originado por uma relaxação multipla, isto é, os três processos  $W_1$ ,  $W_3$  e  $W_4$  estão envolvidos em sua formação. Já vimos que o pico C é oriundo de um processo simples onde a relaxação envolvida é através de  $W_1$  e como  $W_3$  e  $W_4$  são menores do que  $W_1$ , esse pulos deverão acontecer à temperaturas mais altas e poderam por conseguinte, originar a banda B. (ver a figura 62).

Para, objetivar nossas idéias, vamos discutir, usando os resultados obtidos com ITC com tensão uniaxial.



Fig. 62 - Frequências de pulos w, como função do inverso da temperatura. Aqui <sup>j</sup> levamos em consideração somente o intervalo de temperatura de interesse tanto para o pico C quanto para o pico B. **Pa**ra uma dada temperatura desse intervalo, como mostra o gráfico, w, para o pico C será sempre maior do que o <sup>j</sup>w, para o pico B.

T

O gráfico da polarização contra a tensio uniaxial aplica da tendo como parâmetro temperatura do pico B (Fig. 45) nos mostra os seguintes resultados:

- a) Tensão e campo na direção (100) proporcionaram variação na razão de polarização, sugerindo relaxação das constantes elásticas ( $S_{11} - S_{12}$ ) e ( $S_{11} + 2S_{12}$ ).
- b) Tensão e campo (110) também proporcionou variação na na razão de polarização sugerindo relaxação das constantes ( $S_{11} - S_{12}$ ), ( $S_{11} + 2S_{12}$ ) e  $S_{44}$ .
- c) Tensão e campo (111) variou a razão de polarização s<u>u</u> gerindo relaxação das constantes (S<sub>11</sub>+ 2S<sub>12</sub>) e S<sub>44</sub>.

Neste caso, não podemos deixar de considerar a relaxação hidrostática (S<sub>11</sub> + 2S<sub>12</sub>), porque ela envolve as frequências W<sub>3</sub> e W4 que a essa temperatura são relevantes. Então como W<sub>1</sub> já existia e agora, W<sub>3</sub> e W<sub>4</sub> são relevantes então o processo de relaxação para esse pico, acreditamos, envolverá  $\tau_B^{-1} = \tau_{A1}^{-1} + \tau_{Eq}^{-1} + \tau_{T2}^{-1}$ .

Os resultados obtidos com ultra-som são resumidos no gr<u>á</u>fico da figura 62.

Ele nos mostra que para ondas longitudinais (100) o pico B está sempre presente surgindo relaxação do modo  $A_{lg} \in E_g$ .

Já o espectro de ondas transversais para 10 e 30 MHZ não apresentam o pico B, enquanto que para 100 KHZ aparece uma pequena banda em 264K cuja temperatura é inferior a prevista (274K).

Mesmo com a incerteza da relaxação  $T_{2g}$ , vemos que nossas conclusões mostram relaxação dos modos  $E_g$  e  $A_{1g}$  envolvendo os três processos  $W_1$ , $W_3$  e  $W_4$ .

Nesta altura não podemos falar em simetria do defeito, <u>co</u> mo fizemos para o pico C, mas, podemos sugerir o seguinte modelo para os pulos da vacância.

> UBLIOTECA DO INSTITUTO DE FIDA A E GUARA A UE SÃO CARLOS - USP FILADERA

O pico B teria origem em pelo menos dels processos de relaxação envolvendo  $w_1$ ,  $w_3$  e  $w_4$ .

O primeiro seria a relaxação  $A_{lg}$  onde a vacância pula da posição nn para nnn (w<sub>4</sub>) <u>ou</u> o pulo da nnn para nn (w<sub>3</sub>).

O segundo seria um pulo de uma posição nn para uma nnn e o retorno para uma nn dando origem a uma relaxação  $E_{q}$  e/ou  $T_{2q}$ .

Todos os resultados obtidos tanto em ultra-som ou ITC com pressão uniaxial estão de acordo com esse modelo exceto pelo apar<u>e</u> cimento daquela pequena banda em 264 K (Fig. 32) para qual não temos uma explicação plausível.

Investigações posteriores, medindo-se automaticamente <u>a</u> tenuação ultra-sônica com ondas transversais (100) em 10 e 30 MHz não mostraram a banda denominada pico B. Dessa forma, nos reservamos quanto a contribuição da relaxação T<sub>2</sub> para a banda B.

V.1.3 - Energias de Ativação e Tempos de Relaxação

Os valores encontrados para a energia de ativação e tempo de relaxação com a técnica de ultra-som para NaCl:NaF:Ca<sup>++</sup> e p<u>a</u> ra NaCl:NaF:PbCl<sub>2</sub> foram (ver figura 38):

> Pico C:  $H_C = (0, 40 \pm 0, 04) \text{ eV}; \tau_O^C \simeq 10^{-14} \text{s}$ Pico B:  $H_B = (0, 48 \pm 0, 04) \text{ eV}; \tau_O^B \simeq 10^{-15} \text{s}$

Com a técnica de ITC com pressão uniaxial para NaCl:NaF: :Ca<sup>++</sup> e NaCl:NaF:PbCl<sub>2</sub> foram (ver gráficos das figuras 39 e 40):

> Pico C:  $H_C = 0,34 \text{ eV}; \tau_O^C \equiv 10^{-12} \text{s}$ Pico B:  $H_B = 0,40 \text{ eV}; \tau_O^B = 10^{-13} \text{s}$

Com a técnica de ITC sem pressão para NaCl:NaF:Pb<sup>++</sup> foi encontrado:

> Pico C:  $H_C = 0,32 \text{ eV}; \tau_0 = 1.4 \text{ }10^{-11}\text{s}$ Pico B:  $H_B = 0,37 \text{ eV}; \tau_0 = 9 \text{ }10^{-11}\text{s}$

Os resultados anteriores vêm ratifical nossa opinião sobre o valor da aplicação simultânea das técnicas e sua eficácia quando usados em caráter complementar.

Em resumo

Concluimos finalmente que, o pico B e C são relaxações da mesmo defeito .

O pico de mais baixa temperatura, pico C, sendo produzido pela relaxação da vacância pulando nas posições nn ( $W_1$ ) ao redor do ion de Fluor, estando congelados os pulos nn  $\pm$  nnn ( $W_3 \in W_4$ ), e o pico de mais alta temperatura, pico B, sendo produzido por mais de um tipo de relaxação onde, agora a vacância pode pular ao redor do ion F<sup>-</sup> ocupando indistintamente as posições nn e nnn.

As energias de ativação calculadas para esses dois picos, a partir de três técnicas utilizadas estão de acôrdo entre si dentro de um êrro êm torno de 10%.

V.1.4 - Pico D

Èsse pico não tem origem no mesmo defeito que proporcionaram as relaxações já discutidas. Quando examinado com a técnica de ITC com pressão uniaxial não apresentou variação na polarização relativa, sugerindo a possibilidade desse não ser um defeito puntual. Investigações com outras técnicas deverão ser feitas no sentido de caracterizar êsse defeito em vários sistemas NaCl+F<sup>-</sup> + M<sup>++</sup>. V.2 - Análise da banda de ITC de KBr : CN<sup>-</sup>Ca<sup>++</sup> sob tensão uni<u>a</u> xial

Como pode ser visto nas fig. 50 e 23,a banda de ITC sem pressão para KBr : CN<sup>-</sup> - Ca<sup>++</sup> difere do espectro do NaCl:F<sup>-</sup> : Ca<sup>++</sup> pelo nº de picos O primeiro apresenta dois picos enquanto o segundo quatro.

Através de uma análise comparativa, usando a posição dos

picos (temperatura) identifica-se que o pico A de mais alta temperatura) está presente nos dois espectros, enquanto o pico D (de mais baixa temperatura) não está presente no espectro do cristalde KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup>. O outro pico do espectro desse cristal poderia então, ser o pico B ou uma superposição de B e C que aparadem no espectro do NaCl : F : Ca<sup>++</sup>. A conclusão que chegamos é que a aplicação de ten são uniaxial desdobrou a banda de 167 K em pelo menos outras duas em 153 <sup>K</sup> e 164 <sup>K</sup> como mostram as figuras 51, 52 е 53. Entre tanto experimentos complementares ou exame de outros sistemas como por exemplo KI : CN<sup>-</sup> : Ca<sup>++</sup> poderão contribuir para o esclarecimen to dos tipos de relaxação que participam de formação da banda de 167 K.

- V.3 Contribuições originais
  - 1 Automatização da técnica do oscilador piezoelétrico com posto pela construção do detetor automático da amplitude máxima e do pico de ressonância.
  - 2 Determinação do pico de absorção ultra-sônica em 240 K no cristal de  $Mn_{0.52}$   $Zn_{0.40}$  Fe<sub>2.08</sub>  $O_4$ .
  - 3 Determinação da dependência de tal pico com a amplitude do campo elástico usado e a independência com a frequência do sinal oscilador.
  - 4 Determinação do pico de absorção da permeabilidade em função da temperatura.
  - 5 Medida de desacomodação da permeabilidade para o referi do cristal.
  - 6 Determinação do pico de absorção ultra-sônica, designado pico C para os cristais de NaCl : F<sup>-</sup> : Ca<sup>++</sup> e NaCl :
    F<sup>-</sup> : Pb<sup>++</sup> com a técnica do oscilador composto e com a técnica do pulso-eco.
  - 7 Determinação da dependência do pico C com a frequência
     e sua independência com a amplitude do sinal.

Т

- 8 Determinação da energia de ativação e tempo de relaxação para o pico C nos cristais de NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> como sendo 0,34 eV e 10<sup>-12</sup>s.
- 9 Determinação da simetria e da forma do defeito que deu origem ao pico C.
- 10 Determinação da razão de polarização em função da tensão uniaxial para a banda C.
- 11 Observação do pico de absorção determinado pico B,pa ra os cristais de NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> e NaCl:F<sup>-</sup>:Pb<sup>++</sup> usando as técnicas do oscilador composto e pulso-eco.
- 12 Determinação da energia de ativação e tempo de relaxação com técnicas de ultra-som  $H_B = (0,48 \pm 0,04)$  eV e  $\tau_{o} = 10^{-15}$ s.
- 13 Determinação da razão de polarização em função da tensão uniaxial para a banda B nas três direções prin cipais.
- 14 Determinação da razão de polarização em função da tensão uniaxial nas três direções para a banda D (NaCl:F<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> e NaCl:F<sup>-</sup>Pb<sup>++</sup>) e da banda A para KBr: :Ca<sup>++</sup>.
- 15 Observação do desdobramento da banda de ITC de 167 K em KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> em outras duas em 153 K e 164 K, nas três direções principais.
- 16 Medidas da variação de C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> e C<sub>44</sub> desde 300 K a 80 K em cristais de NaCl:Cd<sup>++</sup> e NaCl:Mg<sup>++</sup> com o mét<u>o</u> do da suposição de pulsos.
- V.4 Sugestões para trabalhos futuros
  - Investigar sistemas fora de centro como:
     KCl : Cu<sup>+</sup>, AgBr : Cu<sup>+</sup> .... usando ITC com pressão un<u>i</u> axial.

- Reestudar o sistema KBr:CN<sup>-</sup>:Ca<sup>++</sup> de ni rogênio até hélio líquido com ITC e ultra-som.
- Estudar sistema NaCl:F<sup>-</sup>:M<sup>2+</sup> usando ITC com pressão e técnicas de ultra-som, onde os M<sup>2+</sup> poderiam ser Eu<sup>++</sup>, Sm<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, etc...

I

#### APÊNDICE I

#### A.1 - HISTÓRICO

Em 1966 iniciaram-se as primeiras tentativas que levaram ao atual laboratório de ultrassom da UFSCar. Esses primeiros esforços se deram no DFCM do IFQSC e envolveram um bolsista de iniciação científica da FAPESP com o Prof. Milton Ferreira de Souza. Dessa época sairam os primeiros geradores pulsados e cortavam se os primeiros cristais de quartzo. Graças ao trabalho continua do foi possível manter esse interesse aceso. Por volta de 1971 foi adquirido, com auxílio da FAPESP um gerador comercial MATEC -6600 com recursos para gerar pulso de 1 a 300 MHz. Com esse equipamento e mais um gerador de exponencial para medidas de atenua ção, foram concluidos por volta de 1973 duas teses de mestrado que tiveram como orientador o Prof.Franz Brotzen. Com a saída de Dyonisio Pinatti e José Roberto Gonçalves para a Universidade de Rice para seu programa de doutoramento o equipamento passou a ser utilizado por nós, quando iniciamos as primerias medidas de atenuação ultrassônica em KCI dopados com Cu<sup>+</sup>. Em 1965 com a vinda do Prof. Akimasa Sakamoto resultado da cooperação com a Universidade de Gagushuin em Tokio através do Prof. Tomoya Ogawa, iniciou-se um novo período, passando o laboratório para o Departamento de Fí sica da UFSCar. Em 1976, concluimos nossa tese de mestrado e publicamos o lo trabalho numa revista internacional.

Dessa época para cá, o laboratório progrediu muito, com trabalhos de iniciação científica, tese de mestrado do Prof. Anto nio Eiras com orientação do Prof. Milton Ferreira de Souza, vinda do Prof.Ogawa e do Prof. Kawai. Nesta época já tínhamos iniciado nosso trabalho de doutoramento com a implantação de novas técni cas e aquisição de equipamentos. Atualmente, possuimos, além do MATEC que deu início ao laboratório, a técnica completa do oscilador composto (com contr<u>o</u> le automático através de microprocessador), analisador de espectros (para caracterização de transdutores e pontas de prova), si<u>n</u> terizadores e Lock-in de alta frequência que co leta os métodos interferométrico e Scheaffer-Bergmann. Também contamos com equip<u>a</u> mentos auxiliares como: registradores x, $y_1y_2$ ,t, milivoltímetros **a.c.** para alta frequência, registrador automático de atenuação e divisores de década para medidas de velocidade pelo método da superposição de ecos. Portanto, essa tese está intimamente associada a implantação e ao desenvolvimento do laboratório de ultra-som na UFSCar. Este, poderíamos dizer, foi nosso objetivo primário.

A.2 - O Presente e o Futuro do Laboratório de Ultra-Som

Com o retorno do Prof. Paulo César de Camargo do U.S.A. onde foi fazer seu doutoramento, com o aumento de estudantes de iniciação científica, de mestrado e doutorado, o laboratório de ultra-som está desenvolvendo uma intensa atividade.

A técnica do oscilador composto foi um pouco modificada para trabalhar com temperaturas mais altas e seu controle automático está sendo modificado para propiciar uma interface com o com putador IBM-370. No momento, está sendo usado para medir ligas po li e monocristalinas de Nb-Ti em diversas concentrações relativas até temperaturas mais altas. Porém, devido a facilidade em se cres cer amostras monocristalinas de metais de transição como Cr, Nb, Mo, Ta, W, etc..., e suas ligas, em forma de cilindros de 20mm de comprimento por 2mm de diâmetro, a técnica do oscilador é ideal para ser usada na medida das constantes elásticas desses materiais, permitindo variações da temperatura até 2000<sup>0</sup> C.

Amostras de Cromo-Vanádio crescidas nos laboratórios da Universidade de Rice (USA), possuem as dimensões ideais e podem ser medidas imediatamente por essa técnica. Novos ligas de metais refratários que em futuro próximo serão crescidos em nosso labor<u>a</u> tório de crescimento, poderão ter suas constantes elásticas medidas como função da concentração relativa e da temperatura, propo<u>r</u> cionando a oportunidade para se realizar traballos científicos e de treinamento de nossos estudantes na pesquisa experimental.

Outro ramo do laboratório de ultra-som que a nosso ver terá desenvolvimento muito grande a médio e longo prazos é o tecnológico. Com o retorno do Edyr Sabino, dentro dos próximos dois anos da Inglaterra, onde foi fazer seu doutoramento em ultra-som aplicado à medicina, temos a certeza que esta linha se expandirá muito rapidamente.

Isso porque já temos os equipamentos principais para seu desenvolvimento (ver o histórico dessa introdução). Ainda mais, já possuimos a experiência na fabricação e caracterização de pontas de prova com transdutores de PZT, os quais são fabricados no Brasil (Vinhedo, São Paulo) e cujo controle de qualidade temos condições de fazê-lo. Medidas de campo acústico, velocidade do som em materiais orgânicos, caracterização de transdutores τá estão sendo realizadas por estudantes bolsistas de iniciação cien tífica, com auxílio do CNPq, da própria UFSCar, sob minha orienta ção. Portanto, o retorno de um especialista dentro de dois anos, encontrando estudantes já iniciados, proporcionará um rápido, con siderável e irreversível progresso nesta linha tecnológica de tão grande importância.

O laboratório de ultra-som conta hoje com o seguinte pessoal que está diretamente envolvido nas pesquisas que utilizam as técnicas que dispomos:

- (1) Dr. Paulo César de Camargo experimental
- (2) Dr. Wilson Aires Ortiz experimental
- (3) Dr. José d'Albuquerque e Castro teórico

- (4) Dr. Raimundo Alexandre Tavares de Lima teórico
- (5) Ms. José Alberto Rodrigues Jordão (doutorado) ex perimental
- (6) Ms. Elisabeth Pavão de Castro (em dissertação de doutoramento) experimental
- (7) Glaucia G.G. Costa (em dissertação de mestrado) ex perimental
- (8) Ms. José Antonio Eiras (em tese de doutoramento, Ale manha)
- (9) Ms. Hiroshi Tejima (em tese de doutoramento, USA)
- (10) Doze estudantes de iniciação científica, sendo que
   10 deles realizam trabalhos experimentais e dois teóricos.

T.

(a) Cálculo de K e da amplitude de deformação  $\varepsilon_{R}$ 



FIG. 63 - Amplitude de deformação máxima vibracional.

Vamos supor as seguintes condições iniciais:

- 1) O cristal transmissor, o receptor, a amostra e a barra de quartzo possuem a mesma frequência fundamental  $(2\ell_1 f_1 = v_1)$ .
- 2) Todo o sistema está mecânicamente livre para vibrar.
- 3) O cristal transmissor e o receptor estão perfeitamente colados não havendo perda de energia no contacto.

A relação que define a função desenhada na figura 1 é

$$\varepsilon(\mathbf{x}_{i}) = \varepsilon_{i} \cos\left(\frac{\pi \mathbf{x}_{i}}{\ell_{i}}\right) \qquad \text{A-II.1}$$

onde  $\varepsilon_i$  é a amplitude de deformação máxima e o índice i pode ser

R, T e a. Deixaremos fora da dedução a barra de quartzo fundido por facilidade, e sem perda da generalidade o deslocamento máximo  $D_i$  se dá em  $x_i = \ell_i/2$  e é dado pela deformação integrada.

$$D_{i} = \ell_{i} \int_{0}^{\ell_{i}/2} \cos(\pi x_{i}/\ell_{i}) dx = \frac{\epsilon_{i}\ell_{i}}{\pi} A-II.2$$

Como o deslocamento é contínuo nas interfaces

$$\varepsilon_{R}\ell_{R} = \varepsilon_{T}\ell_{T} = \varepsilon_{a}\ell_{a} \qquad A-II.3$$

Como o transmissor e o receptor estão perfeitamente colocados  $l_R = l_T$  e então  $e_R = e_T$ . Assim:

$$\varepsilon_{a} = \frac{\varepsilon_{T} \ell_{T}}{\ell_{a}} = \frac{\varepsilon_{R} \ell_{R}}{\ell_{a}} = \frac{v_{R}}{v_{a}} \cdot \varepsilon_{R}$$
 A.II.4

onde  $v_{R}^{}$  e  $v_{a}^{}$  são as velocidades do som no receptor e amostra respectivamente.

Usando o fato que a energia perdida por ciclo dividida pelo dobro da energia vibracional total armazenada em cada componente do oscilador é o decremento logarítimico que por sua vez é proporcional a atenuação  $Q^{-1}$  vem:

$$\delta_{i} = \frac{\Delta W_{i}}{W_{i}} \qquad A-II.5$$

Supondo que cada componente do sistema tenha uma secção transversal constante A<sub>i</sub>. O módulo de Young  $E_i = \rho_i v_i^2$  será  $E_i = \rho_i (2\ell_i f_i)^2$  onde  $m_i = \rho_i A_i \ell_i$ . Combinando a definição de energia elástica  $W_i = (A_i/2) \int \sigma_i \epsilon_i dx$  com a relação A-II.l vem:

$$W_{i} = \frac{A_{i}}{2} \int_{-\ell_{i}/2}^{+\ell_{i}/2} \rho_{i} (2\ell_{i}f_{i})^{2} \varepsilon_{i}^{2} \cos^{2}\left(\frac{\pi x_{i}}{\ell_{i}}\right) dx$$

$$W_{i} = m_{i} \ell_{i}^{2} f_{i}^{2} \epsilon_{i}^{2}$$
 A-II.6

Como a energia total armazenada é a soma das energias armazenadas em cada componente do oscilador

$$W_{t} = W_{R} + W_{T} + W_{a} \qquad A-II,7$$

Combinando A-II.7 e A-II.6

$$m_i = m_t = m_R + m_T + m_a$$

Se por hipótese a fonte for removida do cristal transmissor haverá uma atenuação na energia que pode ser expressa por

$$W'_{i} = e^{-2\alpha_{i}t} W_{i}$$

$$A-II.8$$

$$\delta_{i} = \frac{\Delta W_{i}}{2W_{i}} = \frac{\alpha_{i}}{f_{i}}$$

$$A-II.9$$

Combinando, A-II.5, A-II.6 e A-II.9 chegamos a uma solução preliminar

$$\delta_a = (m_t \delta_t - m_q \delta_q) / m_a$$

onde

 $m_{q} = m_{R} + m_{T}$  $\delta_{q} = \delta_{R} + \delta_{T}$ 

(b) O circuito equivalente do oscilador é



Próximo a ressonância mecânica do transmissor através do ramo R.L.C. para o cristal transmissor com eletrodos que cobrem toda a área das faces opostas a corrente será:

$$I_{v} = b_{T} \ell_{T} i_{v} = b_{T} \ell_{T} \frac{dP_{v}}{dt}$$

onde i $_{v}$ é a densidade de corrente e P $_{v}$ é a polarização induzida pe la deformação vibracional. Como P $_{v}$  = P $_{m}$  cos  $\omega$ t

$$I_{v} = b_{T} \ell_{T} \frac{d}{dt} P_{m} \cos \omega t = \omega b_{T} \ell_{T} P_{m} \operatorname{sen} \omega t$$

lembrando que  $b_T \in a$  largura da face do eletrodo do cristal transmissor  $\ell_T$  seu comprimento. Como as faces dos eletrodos são equipo - tenciais a polarização máxima  $P_m \in determinada pelo valor médio da deformação do cristal transmissor$ 

$$P_{i} = d_{ijk} \sigma_{jk} = d_{ijk} \frac{\varepsilon_{ij}}{\Delta_{ijk}}$$
$$\frac{dP_{m}}{d\varepsilon_{R}} = \frac{d_{12}}{s_{22}} \rightarrow dP_{m} = \frac{d_{12}}{s_{22}} d\varepsilon_{T}(x)$$

Como

$$\varepsilon_{\mathrm{T}}(\mathrm{x}) = \int_{-\ell/2}^{+\ell_{\mathrm{T}}/2} \varepsilon_{\mathrm{T}} \cos\left(\frac{\pi \mathrm{x}_{\mathrm{i}}}{\ell_{\mathrm{i}}}\right) \mathrm{d}\mathrm{x}$$

<u>л</u> 0

$$P_{m} = \frac{d_{12} \varepsilon_{T}}{s_{22} \ell_{T}} \qquad \int_{-\ell/2}^{\ell_{R}/2} = \frac{2d_{12}}{s_{22}} \frac{\varepsilon_{T}}{\pi}$$

Como a energia total perdida por ciclo

$$\Delta W_{t} = \frac{I_{v}^{2} R_{H}}{f} = (f_{T}^{2} b_{T}^{2} \ell_{T} d_{12}^{2} \ell_{T}^{2} R_{H}) s_{22}^{-2} f_{T}^{-1} \qquad A-II.10$$

então usando as relações (6) e (9) vem

$$\delta_{t} = (b_{T} d_{12} \cdot s_{22}^{-1})^{2} \frac{R_{H}}{f_{T}^{m} t} = N^{2}(R_{H})/f_{T}^{m} t$$
 A-II.11

Da equação (10)

$$\Delta W_{t} = \frac{I_{v}^{2}R_{H}}{f_{T}} = \frac{V_{T}^{2}}{R_{H}f_{T}} = 4 \frac{f_{T}^{2}b_{T}^{2}\ell^{2} d_{12}\varepsilon_{R}^{2}R_{H}}{s_{22}^{2} f_{T}} = 2\varepsilon_{T}^{2}\ell_{T}^{2}f_{T}^{2} m_{t}\delta_{t}$$

$$\delta_{t} = \frac{V_{T}^{2}}{2R_{H}f_{T}^{3}\varepsilon_{T}^{2}m_{t}\ell_{T}^{2}} A-II.12$$

Comparando-se (11) e (12) vem:

$$\varepsilon_{\rm T} = \left[ v_2 \, N \, \ell_{\rm T} \, f_{\rm t} \right]^{-1} \frac{V_{\rm T}}{R_{\rm H}} \quad . \qquad \text{A-II.13}$$

Repetindo os cálculos anteriores para o cristal receptor, e utilizando para esse cristal o circuito equivalente



 $C_{m} \in R_{m}$  significam capacitância e resistência do circuito medidor (\*)

chegamos a

$$\varepsilon_{R} = s^{-1} V_{R}$$

$$s = \left(\frac{C_{R}}{C_{R} + C_{m}}\right) \frac{6 v_{2} We_{12}}{k}$$
A-II.14

(\*) Para o nosso caso utilizamos um milivoltímetro H<sub>p</sub> - 3400A onde 
$$C_m = 30u\mu F e R_m = 10^7 \Omega$$

onde W é a largura da face do eletrodo do cristal receptor, k a constante dielétrica do quartzo,  $e_{12}$  e o coeficiente piezoelétrico.

Combinando as equações A-II.12, A-II.13 e A-II.14 obtém-se

$$\delta_{t} = \frac{sN}{v_{2}\ell_{T} f_{T}^{2} m_{T}} \frac{v_{T}}{v_{R}}$$
 A-II.15

Como

$$Q^{-1} = \frac{\delta_{t}}{\pi} \quad \text{temos}$$

$$Q^{-1} = \frac{sN}{v_{2} \pi \ell_{T} f_{T} m_{t}} \quad \frac{V_{T}}{V_{R}}$$

e portanto finalmente

$$\kappa = \frac{sN}{v_2 \pi \ell_T f_T m_t}$$

Valores típicos para osciladores longitudinais

$$d_{12}' = -6.85 \ 10^{-8} \ \text{statc/dina} \qquad s_{22} = 1.445 \ 10^{-12} \ \text{cm}^2/\text{dina}$$
  
$$\ell'_{12} = -3.95 \ 10^4 \ \text{statc/cm}^2 \qquad k = 4.50$$
  
Para o nosso oscilador de f<sub>T</sub> a 130 khg  $\neq \kappa = 1.41 \ 10^{-5}$   
A' temperatura ambiente  $\neq \kappa$  experimental  $\approx 1.5 \ 10^{-5}$ 

Т

(c) Cálculo da velocidade



$$\Phi_{1} = \Phi_{1i} + \Phi_{1r} = A_{1}e^{i(\omega t - k_{1}x)} + B_{1}e^{i(\omega t + k_{1}x)}$$
$$\Phi_{2} = \Phi_{2i} + \Phi_{2r} = A_{2}e^{i(\omega t - k_{2}x)} + B_{2}e^{i(\omega t + k_{2}x)}$$

A definição de pressão acústica é

$$P = \rho \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

e a velocidade

$$\mathbf{v} = - \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}}$$

Em x = 0 pela condição de continuidade da pressão e da velocidade

$$i\omega\rho_{i} (A_{1} + B_{1}) = i\omega\rho_{2}(A_{2} + B_{2})$$
 A-II.16

$$ik_1 (A_1 - B_1) = ik_2 (A_2 - B_2)$$
 A-II.17

As condições mecânicas em ambas as extremidades

$$x = \ell_{2} = i\omega\rho_{2}(A_{2} e^{-ik_{2}\ell_{2}} + B_{2} e^{ik_{2}\ell_{2}}) = 0$$

$$x = -\ell_{2} = i\omega\rho_{1}(A_{1} e^{ik_{1}\ell_{1}} + B_{1} e^{-ik_{1}\ell_{1}}) = 0$$
A-II.18

Das equações A-II.16, A-II.17 e A-II.18

$$V_2 = \frac{2k_2}{m_2} (m_2 f + 2m_1 f - 2m_1 f_1)$$

## APÊNDICE III

## VELOCIDADE E ATENUAÇÃO EM (Mn-Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 3.1 - Introdução

Monocristais de  $(Mn-Zn)Fe_2O_3$  crescidos nos Laboratórios de Física da Universidade Gagushuin em Tokio nos foram presenteados p<u>e</u> lo Prof. Tomoya Ogawa. Diferentes composições de (Mn-Zn)nesses cri<u>s</u> tais foram medidos pelo Prof. Kawai, mostrando picos de absorção ultrassônica bem definidas <sup>(29)</sup>. Como a posição do pico de absorção e velocidade ultrassônica mudam com a composição nesses cristais, resolvemos medi-los com dois objetivos principais:

- Determinar essa nova posição do pico de absorção para a nova com posição de Mn e Zn nesses cristais nas três direções principais.
- 2) Calibrar o sistema automático do oscilador composto através das medidas de atenuação e velocidade num sistema novo, porém, com resultados previsíveis e verificar sua sensibilidade, comparando nossos resultados com aqueles obtidos por Kawai<sup>(29)</sup> em sistemas semelhantes.

As medidas foram realizadas e a interpretação dos result<u>a</u> dos foram feitos. Para isso porém, tivemos que desenvolver uma teoria específica, porque a interpretação da relaxação do tipo de defeito em questão, não pode ser feita através de teoria do dipólo elástico que será apresentada no cap.III. Ressaltamos que o formalismo e a notação a serem desenvolvidas neste apêndice devem ser encaradas independentemente daquela usada em outros capítulos desse trabalho.

O termo ferrite é o nome que se dá a um grupo de óxidos de ferro que tem uma fórmula geral MO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde M é um ion metálico divalente Mn<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, etc. A ferrite típica é a magnetita (Fe).Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mas, ao misturarmos tipos diferentes de ions di valentes, obteremos ferrites mistas, que no caso mono-cristalino for mam-se em estrutura do Spinel, (Fig. 64) e apresentam propriedades magnéticas interessantes no campo das comunicações. Suas propriedades únicas como núcleo para indutores ou como elementos nãorecíprocos na região de microondas, possibilitam a construção de dispositivos que antes eram impossíveis com o uso de ligas metálicas. Processos de transição, relaxação que apresentem perdas mecâni cas, magnéticas e elétricas, são de fundamental importância na compreensão das ferrites existentes e no desenvolvimento de novas composições. Medidas de velocidade e atenuação são uma poderosa ferramenta no estudo desse tipo de fenômeno, e este trabalho relata os resultados obtidos nas medidas em monocristais de ferrite Mn<sub>0,52</sub> Zn<sub>0.40</sub>Fe<sub>2.08</sub>O<sub>4</sub> no intervalo de temperatura 100 K a 300 K.

Medidas de módulo de elasticidade e atrito interno usando em oscilador composto foram feitas por Gibbons<sup>(30)</sup> com campo magnét<u>i</u> co de 2.300 Gauss aplicado paralelo a direção (100) da amostra, com o objetivo de, "congelando" o movimento das fronteiras dos domínios, eliminar as perdas acústicas causadas por elas. Foram usados oscil<u>a</u> dores com freqüências fundamentais entre 100 e 150kHz com amplitude de deformação ~10<sup>-7</sup>.

Foram observados picos de atenuação entre 40 K e 50 K em NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em 40 K e 260 K em MnFe O e entre 10 e 15 K em (Mn-Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os picos de atenuação em 40 ~ 50 K foram explicados como perdas devido a difusão de elétrons entre pontos do retículo octaedral.

O pico de 260 K para a  $MnFe_2O_4$  foi explicado como perda devido a uma relaxação induzida por tensão, enquanto que os picos de atenuação observados a 10 ~ 15 K em (Mn-Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram explicados como sendo provenientes de uma transformação cristalina.

153



Fig. 64a - O CUBO REPRESENTA SIMBOLICAMENTE A CELA ELEMENTAR DE UMA RÊDE DO ESPIRAL. AS QUATRO OCTANTES AXURADOS E OS QUATRO NÃO AXURA DOS ESTÃO DCUPADOS DE MANEIRA ANÁLOGO PELOS FONS METÁLICOS DE ACORDO COM A FIGURA 226.

.



Fig. 64b - DOIS OCIANTES DA ESTRUTURA ACIMA. AS ESFERAS GRANDES RE-PRESENTAM IONS DE OXIGÊNIO. AS ESFERAS PEOUENAS PRETAS E BRANCAS REPRESENTAM OS IONS METÁLICOS NOS LUGARES TETRAE DRICOS E OCTAEDRICOS RESPECTIVAMENTE.

 $(1, \dots, 1) \in \mathbb{R}^{n}$ 

.

É oportuno salientar a não existência  $\odot$  um pico em 240 K para (Mn-Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A não observação desse pico foi justificado por Gibbons<sup>(30)</sup> como sendo devido a um aumento de estabilidade da rede provocada pela presença de ions Zn<sup>++</sup>.

Kawai (29) entretanto, observou um pico de atenuação que de pendia da amplitude em Mn<sub>0,74</sub>Zn<sub>0,18</sub>Fe<sub>2,08</sub>O<sub>4</sub> próximo a 240 K. A técnica de medida da atenuação foi similar a aquela empregada por Gibbons<sup>(30)</sup>, porém sem a aplicação de campo magnético. Esse pico foi in terpretado como sendo uma perda magneto-mecânica devido ao deslocamento das fronteiras dos domínios, provocado por um efeito inverso ao da magnetostricção. Esse movimento das fronteiras dos domínios para baixos níveis do campo magnético, apresentam uma perda tipo "histerese mecânica", uma vez que ao retornarem as suas posições iniciais as distribuições de pontos de "ancoragem" das fronteiras serão daquelas que possuiam antes de iniciar-se o deslocamento.

Nesse trabalho investigamos amostras de ferrites Mn-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cuja porcentagem molar de ZnO foi diferente daquela estudada por Kawai<sup>(29)</sup>.

Foi constatado um pico de atenuação dependente da amplit<u>u</u> de a temperatura de 240 K, que admitimos ter a mesma origem daquele investigado por Kawai<sup>(29)</sup>. Entretanto medidas de permeabilidade magnética<sup>(31,32)</sup> proporcionaram conhecimentos adicionais para o melhor entendimento do pico de perda baseado na teoria da desacomodação da permeabilidade.

## 3.2 - Teoria

3.2.1 - Desenvolvimento do formalismo para a perda magneto-mecânica dependente da amplitude

O desenvolvimento do formalismo com o qual trataremos nos so problema será semelhante àquele desenvolvido por Granato-Lücke $^{(33)}$ 

. . . . . . . . . . . . . . . .

CERDITION DO ABIENCE EN EL

(para perdas mecânicas devido ao movimento de declocações) e propos to por Kawai<sup>(29)</sup>, porém, com o objetivo de tornar claras todas as formulações propostas por este último. Fenomenologicamente o que acontece é que, ao excitarmos a amostra com uma onda acústica, provocamos tensões internas que tem mesma direção de propagação da onda. Essas tensões provocam o aparecimento de campos magnéticos na direção da tensão por efeito magnetostuitivo inverso. Então, as fron teiras dos domínios ancoradas em muitos pontos de impureza no cristal de ferrite movem-se a partir do momento em que o campo magnético induzido excede a valores críticos. De acordo com o modelo acima, vamos supor que o campo magnético seja linearmente proporcional à tensão provocada dentro da amostra, isto é que o efeito magnetostri tivo seja linear dentro do intervalo de temperatura considerado e que a ferrite tenha um comportamento tipo de histerese B-H, isto é, "loop" o movimento reversível das fronteiras dos domínios faça um de histerese.

A teoria considera o cristal de ferrite primeiramente sob tensão zero (Fig. 65).





Т

A fronteira está ancorada nos pontos de impureza. Com o aumento do campo magnético (via tensão externa) segmentos  $l_c$  da fronteira curvam-se (Fig.65 b e c). Com o aumento da tensão externa alguns segmentos da fronteira soltam-se dos pontos de ancoragem e a fronteira enverga-se em arcos de comprimento maior (Fig.65 d e f ) Se a tensão externa continua aumentando, um número maior de fronteira soltam-se, enquanto que cada "loop" que foi formado contribui para uma deformação plástica proporcional à tensão  $\sigma$ .

Assim a deformação plástica aumenta não linearmente com  $\sigma$ , até a alcançar seu máximo valor  $\sigma_m$ . Quando a tensão é reduzida todas as fronteiras que se soltaram permanecem livres até  $\sigma = 0$ , quando então, as fronteiras tornam-se a ancorar nos pontos de impureza, porém, agora diferentemente distribuidas sobre suas superfícies Fig. 65.



FIG.66 - RELAÇÃO DE HISTERESE MECÂNICA ENTRE TENSÃO E DEFORMAÇÃO - GRAMA T<sub>O</sub> - LUCKE(33).

A energia dissipada em um ciclo é igual a duas vezes a área axurada ida Fig. 66.

$$\Delta w = 2 \int_{0}^{\sigma} \left[ \varepsilon_{1}(\sigma) - \varepsilon_{2}(\sigma) \right] d\sigma \qquad (3.2.1)$$

Agora, suponhamos que a força máxima que um ponto de impu reza pode aguentar uma fronteira seja F. Suponhamos também que essa n-ézima impureza puntual esteja mantendo presos dois segmentos da fronteira  $\ell(n) \in \ell(n+1)$ .

Então uma tensão exerce nesses dois segmentos uma força total  $F = T_n(\theta_n - \theta_{n+1})$ , como mostra a Fig.67. Metade dessa for-



ca atua no ponto, então podemos escrever:

I (n) I(n+I)

$$F = T_{n}(\theta_{n} - \theta_{n+1}) = \frac{1}{2}\sigma b \left[ \ell(n) + \ell(n+1) \right]$$
 (3.2.2)

1

onde b é a intensidade do vetor de Burger.

A fronteira solta-se do ponto n se:

$$l(n) + l(n+1) > L(\sigma)$$
 (3.2.3)

onde:

$$L(\sigma) = \frac{2F}{\sigma b}$$
(3.2.4)

A probabilidade que uma fronteira contonha um ponto de im pureza como o descrito acima e que satisfaça a condição (3.2.3)é dada por Koehler<sup>(34)</sup>.

Se fizermos  $q = \frac{L}{L_c}$  e escrevendo q em termos de tensão, teremos

$$q = \frac{\Gamma}{\sigma}$$
 onde  $\Gamma = \frac{2F}{bL_c}$  (3.2.5)

Se considerarmos a tensão como  $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$  e que a varia ção da tensão para baixas freqüências seja tal que a distribuição acompanhe instantaneamente aquela variação; a deformação acusada pe las fronteiras para essa nova distribuição é apresentada por Granato-Lücke <sup>(33)</sup>

$$\varepsilon_{\rm p}(L) = \int_0^\infty \psi \ell^3 N_1'(\ell) d\ell$$
 (3.2.6)

onde

$$N_{1}'(\ell) d\boldsymbol{\lambda} = \frac{\frac{\Lambda}{L_{c}^{2}} d\ell |1-n(\frac{\Gamma}{\sigma}+1)\exp{-\frac{\Gamma}{\sigma}}|\exp{-\frac{\ell}{L_{c}}} \quad 0 < \ell < L}{\frac{\Lambda}{L_{N}} d\ell \delta (\ell-L_{N})n(\frac{\Gamma}{\sigma}+1)\exp{-\frac{\Gamma}{\sigma}} \quad L < \ell < \infty}$$

Com solução

$$\varepsilon_{\rm p}(L) = \psi \Lambda L_{\rm c}^{2} 3! \left[ 1 + e^{-q} \left\{ \frac{\gamma^{2} (\gamma - 1) (q + 1)}{3!} - \left[ \frac{q^{3}}{q!} + \frac{q^{2}}{2!} + q + 1 + (\gamma - 1) (q + 1) \right] \right\} \right]$$
(3.2.7)

onde  $\gamma = \frac{L_N}{L_C}$ ,  $q = \frac{L}{L_C}$ ,  $n = \gamma - 1 e$ 

$$\psi = \frac{4\sigma}{\pi^{3}G(1-\mathbf{v})}$$

onde Géo módulo de vazamento

🖸 é o fator de Poisson (Poisson ratio)

Para o caso das fronteiras dos domínios magnéticos, tiramos por analogia a

$$B(L) = \int_{0}^{\infty} \alpha(H) \ell^{3} N_{1}'(\ell) d\ell \qquad (3.2.8)$$

onde  $\alpha(H)$  é uma constante de proporcionalidade que inclui uma constante de acoplamento magneto-elástica.

Como  $\gamma$  > q podemos desprezar o termo negativo da deformação anterior levando-se em conta que  $\gamma$  >> l e que  $\sigma$  esta crescendo de

$$\varepsilon_1 = \psi \Lambda L_c^2 3! \left[ 1 + \frac{\gamma^3}{3!} (\frac{\Gamma}{\sigma} + 1) e^{-\frac{\Gamma}{\sigma}} \right] \quad (\sigma \text{ crescendo}) \quad (3.2.9)$$

Para  $\sigma$  decrescendo

$$\varepsilon_{2} = \psi \Lambda L_{C}^{2} 3! \left| 1 + \frac{\gamma^{3}}{3!} \left( \frac{\Gamma}{\sigma_{0}} + 1 \right) e^{-\frac{\Gamma}{\sigma_{0}}} \right| \qquad (3.2.10)$$

\*Substituindo 3.2.9 e 3.2.10 em 3.2.1 e levando-se em con sideração que também  $\Delta w = \int \Delta B dH$ 

$$\Delta w = \int_{0}^{\sigma_{0}} A\left[\left(\frac{\Gamma}{\sigma}+1\right)e^{-\frac{\Gamma}{\sigma}}-\left(\frac{\Gamma}{\sigma_{0}}+1\right)e^{-\frac{\Gamma}{\sigma_{0}}}\right] d\sigma \qquad (3.2.11)$$

onde

$$A = \frac{9}{4} \frac{\lambda^2}{I_0^2} \Lambda L_c^2 \gamma^3$$

Como o decremento  $\Delta = \frac{\Delta W}{\sigma_0^2 E}$ , então  $\Delta = \Lambda \frac{\Gamma}{\epsilon_0} e^{-\Gamma/E\epsilon_0}$  ou  $\Delta = \frac{K_1}{\epsilon} e^{-K_2/\epsilon} c.q.d$ 

T

\*Apendice

# 3.2.2 - Movimento das fronteiras dos domínios, desacomodação e acomodação da permeabilidade

O aspecto fundamental do ferromagnetismo surgiu de um fato experimental de que; "é possível variar a magnetização de uma amostra ferromagnética a partir de zero (na ausência de campo  $10^{3}$ magnético aplicado) até um valor de saturação da ordem de Gauss, pela aplicação de um campo magnético fraco cuja intensidade seria de aproximadamente  $10^{-2}$  Oersted". Para explicar isso Weiss (Molecular Theory of Magnetism) supôs que nas amostras ferromagnéticas, a existência de domínios, isto é, pequenas porções do cristal 10<sup>-6</sup>c.c.) dentro dos quais a magnetização está saturada e as direções das magnetização de domínios diferentes não precisariam ser necessariamente paralelas entre si. Imediatamente surgiu a idéia de estabelecer as fronteiras dos domínios magnéticos e suas propriedades. Essas fronteiras denominadas "fronteiras de Bloch" são camadas que separam domínios adjacentes de diferentes direções de magnetização como mostra as Fig. 68 e 69. Bloch imaginou que nessa fronteira haveria uma transição suave e continua nas direções dos spins ao invés de uma transição descontínua ou abrupta. Isso ocorre porque a energia de troca é menor quando a variação na direção dos spins dos átomos vizinhos se dá suave mente.

Fig.68-Mostra o movimento das fronteiras dos domínios



FIG. 69 - ESTRUTURA DA FRONTEIRA DE BLOCH.

A energia de troca é definida pela relação:

$$W_{t} = -i \sum_{i}^{2} J_{ij} S^{2} \cos \phi_{ij}$$
(3.2.12)

onde¢<sub>ij</sub> é o ângulo entre as direções dos vetores momento angula res dos spins

2s é o número de spins eletrônicos desparcerados no átomo  $J_{ij}$  é a integral da energia de troca cujo sinal algébrico por convenção significa que quanto  $J_{ij} > 0$  a energia para orientação parelela de dois spins é menor do que a energia para a orientação anti-parelela, por uma quantidade 2J (para spin 1/2)

Também outros tipos de enrgia são relevantes para a exis tência e movimento das fronteiras, entre elas destacamos as energias de anisotropia cristalina e a energia magneto-elástica.

T

A energia de anisotropia é definida como o trabalho ne-

cessário para magnetizar um cristal aplicando-s um campo magnéti co numa direção θ com a direção favorável de magnetização.

A densidade de energia anisotrópica expandida numa série de forma

$$W_{A} = \sum_{n} K_{n} \operatorname{sem}^{2n} \Theta = K_{1} \left( \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} + \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} + \alpha_{3}^{2} \alpha_{1}^{2} \right) + K_{2} \left( \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} \alpha_{2}^{2} + \dots \right)$$
(3.2.13)

e foi deduzida no trabalho teórico realizado por Histake e Jordão com o título de "Extension of classical theory of Ferromagnetic ressonce condition with anisotropy" no Departamento de Física da UFSCar em 1981.

Aqui os Kn são constantes de anisotropia independentes de  $\sigma$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2 \in \alpha_3$  são cossenos diretores referidos à simetria cúb<u>i</u> ca.

As constantes Kn são muito sensíveis à mudanças de temperatura em cristais de Ferrite, chegam por vezes a mudar de sinal<sup>(37)</sup>.

A energia magnética anisotrópica em geral é maior para cristais quando a estrutura cristalina que contém os ions magnét<u>i</u> cos é de baixa simetria<sup>(38)</sup>.

Em seguida veremos a densidade de energia magneto elást<u>i</u> ca que é definida por:

$$W_{ME} = (W_{ME})_{O} + \sum_{i,j} (\frac{\partial^{W}_{ME}}{\partial E i j}) \mathcal{E} i j + \dots \qquad (3.2.14)$$

Onde:  $(W_{ME})_0$  é a densidade de energia de anisotropia magnética para cristal cúbico não deformada e o 29 termo é proveniente da deformação Æij

Essa forma de energia é proveniente de uma interação e a deformação mecânica da rêde e será zero quando não houver deformação.

Assim o movimento da fronteira dependerá principalmente

163

dos três tipos de energia definidos. A presença de impureza no r<u>e</u> tículo entretanto, faz com que a energia da amostra varie em função da posição da fronteira isto é, a ação das impurezas e seu m<u>o</u> vimento.

Cada fronteira está presa a um ponto de impureza, e quando uma pressão é exercida sobre ela através de um campo H,ela se curvará, até que se quebre os vínculos com aqueles pontos. Supondo que no limiar desse rompimento haja uma força restauradora do tipo - $\beta$ Z, onde  $\beta$  é o coeficiente de elasticidade e Z é o deslo camento medido a partir de sua posição de equilíbrio, o acréscimo de energia que experimentará o sistema será dw<sub>p</sub> então:

$$dW_{F} = 2H'I_{S}dZ \qquad (3.2.15)$$

onde 2H'I é a pressão exercida pelo campo H'.

O campo Ho necessário para alcançar o ponto de rompimen to do vínculo será

$$Ho = \frac{1}{2I_{s}} \left( \frac{dW_{F}}{dZ} \right)$$
(3.2.16)

onde  $-\left(\frac{dW_{F}}{dZ}\right)$  é a força exercida por unidade de área pelo vín dZ máx culo entre a impureza e a fronteira onde  $\beta = \left(\frac{d^{2}W_{F}}{dZ^{2}}\right)$  equílibrio.

Então por 2.2.13 e 2.2.14 tiramos que a energia da fronteira vale  $2\sqrt{K} \prod \left(\frac{JS^2}{a}\right)^{1/2}$  e somando um têrmo da energia magneto-elástica  $(A\lambda T)^{1/2}$  que representa a anisotropia da deformação elástica, obtemos, para a densidade superficial da energia da fronteira, com  $A^{1/2} = \pi \left(\frac{JS^2}{a}\right)^{1/2}$  vem:

$$W_{F} = 2 |A(K+T)|^{1/2}$$
 (3.2.17)

onde:

$$T = T_0 + \Delta T \operatorname{sen} \frac{2 \Pi Z}{\ell}$$

 $\lambda$  um parâmetro que acopla as constantes elásticas do cristal e  $\frac{\partial W_{ME}}{\partial \epsilon_{ij}}$  da relação (3.2.14)

Então pela relação (3.2.17) vemos que o módulo de rigidez  $\frac{d_{WF}}{dZ}$  da fronteira bem como o módulo de elasticidade  $\beta$  são diretamente proporcionais a constante de energia anisotrópica K. Em outras palavras se K assumir valores pequenos o módulo de rig<u>i</u> dez diminuirá, permitindo assim sua fácil movimentação.

Em resumo:-

l. Foi considerado a perda mecânica dependente da ampl<u>i</u> tude como sendo do tipo histerese B-H o que nos permitiu o uso do formalismo desenvolvido por Granato e Lücke $^{(33)}$ .

2. Foi suposto que o campo magnético gerado pela efeito inverso da magnetização satisfizesse a lei da distribuição de Koehler  $^{(34)}$  com  $\alpha(H)$  sendo uma constante que inclui fatores de acoplamento magneto-acústico.

3. Foi finalmente encontrado através das definições das várias energias que contribuem para o comportamento das frontei ras de Bloch presas em pontos de impureza, que a energia superficial da fronteira é diretamente proporcional à constante de energia de anisotropia K e que para valores de K<<1, o módulo de rig<u>i</u> dez das fronteiras diminui, permitindo sua mais fácil movimenta ção.
III.3 - Procedimento e resultado experimentais.

A técnica empregada na medida da velocidade e atenuação das amostras foi a do oscilador composto ressonante descrita no Capítulo II.

Foram usados três osciladores compostos que geravam ondas longitudinais nas frequências de 110 KHz, 130KHz e 200KHz.

Em cada um destes foi introduzido um bastão cilíndrico de quartzo fundido entre o receptor (Gauge) e a amostra com o objetivo de isolar termicamente o oscilador. Esses bastões tinham comprimentos que eram múltiplos inteiros de meio comprimento de onda de cada e seus diâmetros eram 3.2mm, 2.8mm. e 2.2mm. respectivamente. Em todas as amostras a amplitude da deformação foi medida usando-se o sinal do receptor, e para a temperatura foi usado um termo-par de cobre-constantan calibrado e colocado ao lado da amostra bem próximo de sua superfície.

A taxa de variação da temperatura foi lenta. menor do que 0.5K/mim.

Os mono-cristais que foram trazidos dos laboratórios de crescimento de cristais da Universidade de Gagushim foram crescidos pelo método de Bridgeman na atmosfera a  $1700^{\circ}$ C. Sua composi - ção química era  $Mn_{0.74}$ Zn 18 Fe<sub>2.08</sub> O<sub>4</sub>.

Do cristal original foram cortador várias amostras com faces paralelas as direções (100) e (110) formando paralelepípedo com dimensões de 2x2x20,00mm<sup>3</sup> para frequências de 130kHz, 2,20x 2,20x23,68mm<sup>3</sup> para 110kHz e 1,80x1,80x13,00mm<sup>3</sup> para frequências de 200kHz, nas direções (100). Todas as amostras foram recozidas à temperatura de 400 K e suas superfícies polidas com HCl diluido no sentido de evitar o aparecimento de perdas provocadas por tensões superficiais.

t

As medidas da permeabilidade com a temperatura e com o tempo foram feitas usando um amplificador Lock-in, de acordo com a montagem mostrada na Fig. 70.

Os resultados obtidos nas medidas dos cristais cortados nas direções (110) em nada deferiram daquelas medidas feitas para os cristais (100). Como são podemos obter amostras (110) para todas as frequências examinadas, apresentamos somente os resultados para os cristais (100).



FIG.70 - ESQUEMA EM BLOCOS DO EQUIPAMENTO PARA MEDIDA DA PERMEABILIDADE MAGNÉTICA COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Os resultados obtidos para medidas de atenuação para as amostras A - 110kHz, b - 130kHz e C - 200kHz são apresentadas como funções da temperatura no gráfico da figura 71.

Podemos constatar de imediato que a posição do pico de atenuação é invariante em relação a frequência e fortemente depen dente da amplitude do sinal de entrada (Fig. 72), isto é, da amplitude da deformação medida no sinal do Gauge.

Somente com o objetivo de explicitar a dependência entre a atenuação e a amplitude de deformação foi feito o gráfico de  $\Delta \cdot \mathbf{c}$  contra  $\frac{1}{\mathbf{c}}$  (Fig. 74) onde  $\Delta$  é a variação da atenuação, isto é, já subtraída a atenuação intrínsica do material. Nos resulta dos apresentados os êrros nas medidas do módulo de Young (velocid<u>a</u> de) estão dentro de 0.2% e da atenuação dentre de 5 a 10% utili zando-se o sistema automático.

Os gráficos das figuras 76 e 77 mostram os resultados obtidos nas medidas da permeabilidade e acomodação respectivamente também utilizando-se um sistema automático.



Fig.71 - Atrito interno como função da temperatura para on das longitudinais geradas por 3 o**s**ciladores compostos ressonantes com f<sub>o</sub> = 110 kHz, f<sub>o</sub> = 130 kHz e f<sub>o</sub> = 200 kHz respectivamente. As amostras são monocristais de ferrite (Mn-Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cortados na direção (100).











Fig.74- MOSTRA A DEPENDÊNCIA DO DECREMENTO COM A AMPLITUDE DO SINAL NO "GAUGE".



Fig.75- MOSTRA A DEPENDÊNCIA DA ATENUAÇÃO COM A AMPLITUDE DO SINAL DE "GAUGE"



SAIAÀATIBAA SƏDADINU DADIƏBAƏMAƏƏ AD

com de -Fig.76 - Curva da permeabilidade como função da temperatura medida usan**do** um Lock-in para tecção e um sintetizador Hp mod. 3330B como gerador de uma onda senoidal estável 3,30 dB de amplitude e  $f_0 = 20 \text{ kHz}$ .



Fig.77- MAGNITUDES DA ACOMODAÇÃO E DESACOMODAÇÃO COMO UMA FUNÇÃO DA TEMPERATURA. AQUI  $\mu(1)$ e  $\mu(200)$  SÃO VALORES DA PERMEABILIDADE INICIAL A 1s E A 200s APÓS A DESMAGNETIZA ÇÃO

, 1

## 3.4 - Discussões e Conclusões

As medidas de velocidade e atenuação feitas nas amostras A,B e C mostraram que a temperatura do pico independe da frequência, mas, depende da amplitude da deformação. Assim o tratamento matemático desenvolvido de acordo com as relações de Granato e Lücke<sup>(33)</sup> estão perfeitamente de acordo com o modelo proposto. Nas condições de nosso experimento conseguiu-se efetivamente movimentar as fronteiras dos domínios ? Para responder a isso usamos o resultado

$$\varepsilon g = \Delta \left(\frac{\delta \ell}{\ell}\right) = \frac{3}{2} \lambda = 2,2510^{-5}$$

onde  $\varepsilon g$  é a amplitude da deformação calculada usando-se a constan te de magnetização  $\lambda$  para Mn<sub>0.49</sub><sup>Zn</sup><sub>0.47</sub><sup>Fe</sup><sub>2.04</sub><sup>O</sup><sub>4</sub><sup>(29)</sup>

Em nossos caso a amplitude de deformação calculada a par tir do sinal medido no Gauge estava entre  $10^{-6}$  e 8  $10^{-5}$  para sinais do transmissor (driver) entre 1 a 20V. Assim com certeza con seguimos induzir um campo magnético suficiente para provocar o movimento das fronteiras.

Por outro lado sabendo que a permeabilidade magnética é uma medida do movimento das fronteiras dos domínios durante o pro cesso de magnetização e é uma função da temperatura como mostra o Gráfico da fig.76.Nessa medida observamos um pico à mesma tempera tura (240<sup>°</sup>K) do pico de atenuação, mostrando que a absorção ultra sônica se dá quando há maior mobilidade das fronteiras. Neste pon to caberia uma discussão mais detalhada acerca da interelação entre os picos de atenuação ultrasônica de permeabilidade e de dois fenômenos associados chamados desacomodação e acomodação da permeabilidade, porque, em (Mn-Zn)  $Fe_2O_4$  o decréscimo (acréscimo) da permeabilidade com o tempo é mais acentuado do que em outros mate riais. O efeito da desacomodação consiste numa perda temporária da mobilidade das fronteiras durante a magnetização. As fronteiras procurarão se situar em poços de potencial e se através de excita ção magnética ou mecânica forem deslocados, sairão do poço e cam<u>i</u> nharão até encontrar outro, ficando imóvel por certo tempo e assim sucessivamente. Esse processo parece explicar as irregularidades no gráfico da fig.76.As fronteiras parecem sofrer sucessivos "co<u>n</u> gelamentos e deslocamentos repentinos".

Medidas de acomodação e desacomodação nas amostras em questão foram realizadas  $^{(31)} {}^{(32)}$  e em tôrno da temperatura do pico da permeabilidade notou-se que os fenômenos anteriormente referidos não têm caráter relevante, isto é, a variação da permeabilida de está fortemente relacionada é com a anisotropia cristalina K . Segundo OHTA<sup>(35)</sup> medidas em (Mn-Zn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com concentrações próximas âquelas de nossas amostras mostraram que K + O em 240 K. Como a permeabilidade  $\mu \simeq \frac{1}{M}$ , vemos o porque do pico na curva da permea bilidade no gráfico da fig.76.Por outro lado quando K+O a 240 K nos leva a olhar para a relação 2.2.18 , que nos diz que o módulo de rigidez das fronteiras diminuem, proporcionando uma maior mob<u>i</u> lidade das mesmas e em consequência maior absorção de energia elástica.

## **RESUMO:**

 Conseguiu-se mostrar que a posição dos picos é independente da frequência.

2. As medidas de atenuação e velocidade foram feitas ut<u>i</u> lizando-se um sistema automático inédito e os resultados obtidos foram idênticos aqueles alcançados pelo Y.Kawai<sup>(29)</sup>.

3. Por essa razão utilizamos o mesmo modelo mecânico(Granato e Lücke) (33) e matemático por ele proposto.

4. Medidas da permeabilidade feitas, nas amostras de

 $^{Mn}0.52$   $^{Zn}0.40$   $^{Fe}2.08$   $^{O}4$  mostran picos de absorção na curva de  $\mu xT$  que pode ser uma evidência de que K $_1>0$  para essa Ferrite.

5. Os pequenos picos associados ao pico da permeabilidade foram explicados como perdas momentâneas na mobilidade das fron teiras em torno da temperatura onde elas tem mais mobilidade.

6. Medidas de desacomodação em  $Mn_{0.52}$   $^{Zn}0.40$   $^{Fe}2.08$   $^{O}4$  ' mostraram não ser esse o fenômeno associado a causa do pico de 240 $^{O}$ K da permeabilidade para esse cristal.

I.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LIDIARD, A.B., Handbuch der Physik, (Edited by S.Flugge), vol.
   20, 246, Springer-Verlag, Berlin (1957).
- LIDIARD, A.B., Physical Society London 1955 Reported of the Conference "Defects in Crystalline Solids Held at Bristol, July (1954).
- 3. PINATTI, D.M.G., ZILIO, S.C. and SOUZA, M.F., Phys. Stat. Solidi B 94, 749-755 (1979).
- IKEYA, M., Proc. of 16<sup>th</sup> Congress of Ampere, Academy of Romania, Bucharest, p. 270 (1971).
- 5. DREYFUS, R.W. and LAIBOWITZ, R.B., Phys. Rev. 135, 5A, A1413 (1964).
- 6. LOCATELLI, M., ZECHI, E. and CAPELLETTI, R., J.Phys.Colloqne,
  v. 41, p. C6/371-5 (1980).
- 7. GUERRERO, A.L. and BUTLER, E.P., J.Phys. Colloque, vol. 41, p. C6/363-6 (1980).
- SARBOZI, J., ORKAN, K., KALMER, P. and TOTH, A., Acta Phys. Acad. Sci. Hung. (Hungria) (1980).
- 9. MURIN, I.V., ZAZIBOVICH, S.G. and GLUMER, A.V., Eesti NSV Tead Akad Fuus Inst. Uurim (USSR), no 51, p.176-81 (resumo) (1980).
- 10. FRÖHLICH, F., GRAU, P. and ZIGAN, B., Cryst. Def. Lett., <u>15</u>, 215 (1974).
- 11. TRNOVCOVA, V. and PAVLIKOVA, M., Cryst. Def. Lett. <u>5</u>, 105 (1974).
- 12. BERG, G, FRÖHLICH, F. and POHL, D, Cryst. Def. Lett. <u>3</u>. 213 (1972).

13.	CUSSÓ, F. and JAQUÉ, F., Cryst. Def. Lett., 9, N2 (1981).
14.	SUZUKI, K., J. of Phys. Soc., Japan, <u>16</u> , 67 (1961).
15.	CHAPMAN, J.A. and LILLEY, E.J., Mat. Sci. 10, 67 (1975).
16.	AL-JAMMAL, Y.D., PhD Thesis, University of Sussex (1976).
17.	YACAMAN, M.J., J. Appl. Phys. <u>47</u> , 2313 (1976).
18.	LILLEY, E. and NEWBIRK, J., J. Mat. Sci. 2, 567 (1976).
19.	SORS, A.I.D.D., PhD Thesis, University of Sussex (1973).
20.	FIGUEROA, D., LAREDO, E. e PUMA, M., Solid State Commum 25, 509-511 (1978).
21.	MARX, J., Rev. Sci.Instrum. 22, 503 (1951).
22.	KAWAI, Y. e OHAWA, T., J. Phys. Soc. of Japan <u>45</u> , 815(1978)
23.	FINE, M.E. and KENNEY, N.T., Phys. Rev. <u>94</u> , 1573 (1954).
24.	PAPADAKIS, E.P., Journal of Acoust Soc. of Am., 1045 (1947).
25.	CHUNG, S., SILVERSMITH and CHICK, Rev. Sci. Inst. 40, 718 (1969).
26.	BUCCI and FIESCHI, Supp. Al Nuovo Cimento 607 (1966).
27.	DEBYE, P., "Polar Molecules", Chem. Catalog. Co. New York Chap. V (1924).
28.	FRÖHLICH,H., "Theory of dieletrics: dieletrics constant and dieletric loss, Oxford (1958).
29.	KAWAI, Y., Japan J. of Appl. Phys. $\underline{8}$ , nº 12 (1969).
30.	GIBBONS, D.F., J. Appl. Phys. 28, 810 (1957).
31.	HISATAKE, K. e JORDÃO, J.A.R., J. Appl. Phys. 20, (1981).
32.	HISATAKE, K. e JORDÃO, J.A.R., J. Mariaka College $\underline{1}$ , 161

33. GRANATO, A. and LÜKE, K., J. Appl. Phys. <u>27</u>, 583 (1956).

an a she say any a

(1981).

- 34. KOEHLER, J.S., "The influence of dislocations and impurieties on the damping and the elastic constant of metal single crystal" - Imperfections in nearly perfect crystals, John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 197, (1950).
- 35. OHTA, K., J. Phys. Soc. Japan 18, 685 (1963).
- 36. SMIT, J. et al, Proc. of the International Conference of Mag netion and Crystallography Kyoto, J. Phys. Soc. Japan <u>17</u>, 268 (1962).
- 37. LIDIARD, A.B., Encyclopedia of Physics, vol. II, Springer Verlag (1975).
- 38. HAVEN, Y., The Phys. Soc. 24, 261 (1955).
- 39. DREYFUS, R.W., Phys. Rev. <u>121</u>, N-6, 1675 (1961).
- 40. PINATTI, D., Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP, (1979).
- 41. JORDÃO, J.A.R., PINATTI, D. e SOUZA, M.F., Trabalho apresentado no México (1981).
- 42. KITTEL, C., "Introduction to solid state physics", Forth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1971).
- 43. SIU LI, M., SOUZA, M.F. e KAPPHAN, S.E., Phys. Stat. Solid <u>6</u> (1981).
- 44. NOWICK, A.S. and HELLER, W.R., Adv. Phys. 14, 101 (1965).
- 45. ESHELBY, J.D., Solid State Phys. <u>3</u>, 79 (1956).
- 46. NOWICK, A.S., J. Phys. Chem. Solid <u>31</u>, 1819 (1970).
- 47. NOWICK, A.S. and HELLER, W.R., Adv. Phys. 12, 251 (1963).
- 48. WACHTMAN JR., J.B., Phys. Rev. 131, 517 (1963).
- 49. NOWICK, A.S., Phylosophycal Magazine 16, N61 (1967).
- 50. BAYER, N.E. and SACK, H.S., J. Phys. Chem. Solids 29, 677

(1960).

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FLORA O COLMICA DE SÁO CARLOS - USP Flora A

- 51. NOWICK, A.S. and BERRY, B.S., "Anelastic relaxation in crystalline solids", Academic Press, first ed. (1972).
- 52. ZENER, C., "Elasticity and Anelasticity of metals", The University of Chicago Press, first ed. (1965).
- 53. BRECKENRIDGE, R.G., "Relaxation effects in ionic crystals" Ineperfection in realy perfect crystals, J. Wiley e Sons, (1952).
- 54. HENDERSON, B., "Defects in crystalline solids", Pitman Press, Edward Arnold, London (1972).
- 55. CORREIA, G.F.H., Tese de Mestrado, Fortaleza, Ceará (1981).
- 56. LÜTY, F., Invited Talk International Conference of Defects in Insulating Crystal, Riga (1981).