UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAS

**“DICROISMO ÓTICO INDUZIDO POR CAMPO
ELÉTRICO EM NaCl Pb⁺⁺”**

RAFAEL HENRIQUE ROSALES

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Física e Ciência dos Ma-
teriais para obtenção do título de Mestre
em Física.

SÃO CARLOS

1979

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAS

**“DICROISMO ÓTICO INDUZIDO POR CAMPO
ELÉTRICO EM NaCl Pb⁺⁺”**

RAFAEL HENRIQUE ROSALES

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Física e Ciência dos Ma-
teriais para obtenção do título de Mestre
em Física.

SÃO CARLOS

1979

INDICE

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

-Condutividade elétrica	01
-Estrutura do complexo I.V. em NaCl	01
-Absorção Ótica	02
-Objetivos do trabalho	03
-Efeito Elêtro-Ótico	06

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

-Crescimento dos Cristais	08
-Tratamento Térmico	09
-Absorção Ótica do NaCl:PbCl ₂	10
-Medida do efeito Elêtro-Ótico	12
-Porta Amostra	13

CAPÍTULO III

-Aparelhagem usada para o efeito Elêtro-Ótico	16
-I.T.C. condutividade termo-iônica	19
-Esquema da experiência com I.T.C.	20
-I.T.C. normal (do estado eletrônico fundamental)	20
-I.T.C. (do estado eletrônico excitado)	22

CAPÍTULO IV

-Fundamentos do método experimental	25

CAPÍTULO V

RESULTADOS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- Dicroísmo induzido pela ação do campo elétrico	30

-Probabilidade de ocupação de níveis	32
-Comentários sobre os resultados do I.T.C.	40
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
CONCLUSÕES	51
BIBLIOGRAFIA	52

" AGRADECIMENTOS "

Agradeço a todos os meus colegas que contribuiram de alguma forma para meu trabalho de mestrado.

Ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais, seus professores e técnicos que me propiciaram condições de trabalho adequadas, orientação nesse trabalho e sugestão do tema.

RESUMO

Usando-se a técnica de dicroísmo ótico induzido sobre a banda de absorção ótica em 272m devido o ion Pb^{++} em NaCl estabelecemos a simetria desse defeito. O momento dipolar com a vacância na posição 110 foi de 3.65 e Å.

Usando-se a mesma técnica além de I.T.C. conseguimos a reorientação dipolar do dipolo I.V. na temperatura de 77°K. Essa relaxação é atribuída ao fato do ion Pb^{++} estar em estado eletrônico excitado.

ABSTRACT

Using the electric induced dichroism effect on the optical absorption band at 272m due to the Pb^{++} ion in NaCl, the symmetry of I.V. dipole was discussed. The electric dipole moment for the vacancy in the (110) position was measured and found to be $3.6A \text{ e } \overset{\circ}{\text{A}}$.

Using the same technique and I.T.C. measurements we found reorientation in temperatures as low as 77°K . This relaxation is attributed to the I.V. dipole with the Pb^{++} ion in an electronic excited state.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os cristais iônicos do tipo halogeneto alcali-
nos assim como NaCl, KCl, KBr, etc, apresentam, dependendo da
temperatura, maior ou menor número de vacâncias positivas e nega-
tivas. Sua condutividade elétrica é devido principalmente a mi-
gração de ions positivos. Quando nestes tipos de cristais são
introduzidas impurezas divalentes do tipo Mg^{++} , Ca^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} ,
 Pb^{++} , etc, estas entram substitucionalmente na rede⁽¹⁾. Para
manter a neutralidade elétrica do cristal, surge simultaneamen-
te a criação de igual número de vacâncias positivas podendo-se
com isso aumentar a condutividade elétrica do cristal.

Devido ao aumento considerável do número de
vacâncias, acontece a formação de complexos Impureza-Vacância(I-
V), que resultam da atração eletrostática que existe entre o
excesso de carga positiva do ion impureza e a carga virtual ne-
gativa da vacância catiônica. Em NaCl os complexos Impureza-Va-
cância estão ligados com energia que variam de 0,35 a 0,50 ev⁽²⁾,
onde a baixa temperatura(200°C ou menos) a maior parte das va-
câncias estão em seu estado fundamental.

1.2 - ESTRUTURA DE COMPLEXO V-I EM NaCl

Nos halogenetos alcalinos (tomando NaCl como cristal matriz) os complexos podem ser assim:

- a) Quando o ion divalente está na posição (0,0,0) a vacância ocupa a posição próximo vizinho, do tipo $(1/2, 1/2, 0)$ ou a de segundo próximo vizinho $(1, 0, 0)$, as distâncias da Impureza-Vacância neste caso é $(nn), \sqrt{2}a$ e $(nnn), 2a$ onde "a" é a separação entre o ion de cloro e o ion de sódio.
- b) A temperatura relativamente baixa, a separação entre o ion e a vacância é pouco provável devido a forte interação elétrica entre a vacância e a impureza, o que faz com que a energia potencial aumente rapidamente com a distância.

1.3 - ABSORÇÃO ÓTICA

Estes cristais de halogenetos alcalinos quando puros são transparentes na região visível do espectro, mantendo-se esta transparência num intervalo grande de temperatura até perto do ponto de fusão do cristal, antes que a decomposição química aconteça.

Quando chumbo, tálio, cádmio ou qualquer outro metal pesado é introduzido no sal do halogeneto alcalino, e cristais são crescidos a partir desta decomposição, novas bandas de absorção aparecem devido a presença da impureza introduzida. É interessante observar que a posição do pico de absorção ótica de algumas impurezas é bastante insensível à matriz onde se hospeda. Assim para o ion de Pb^{++} o seu pico de absorção va-

ria como:

NaCl : Pb ⁺⁺	274 nm
NaBr : Pb ⁺⁺	304 nm
NaI : Pb ⁺⁺	357 nm
KCL : Pb ⁺⁺	273 nm
KBr : Pb ⁺⁺	354 nm
KI : Pb ⁺⁺	354 nm
RbCl : Pb ⁺⁺	272 nm
ETC...	

Muitos trabalhos têm sido feito sobre o espectro de absorção de halogenetos alcalinos tendo-se encontrado ' que para baixas concentrações, a intensidade da absorção é diretamente proporcional à concentração de impureza.

1.4 - OBJETIVOS DO TRABALHO

A determinação da orientação de equilíbrio dipolar de impurezas em sólidos cristalinos é um dos mais básicos parâmetros que devem ser considerados para formulação de qualquer modelo sobre defeitos microscópicos. Outros dois parâmetros igualmente básicos para a mesma formulação são: o tamanho do momento de dipolo e o comportamento de relaxação dos mesmos.

As investigações experimentais dos últimos anos sobre o assunto, foram feitos sobre as diferentes excitações localizadas destes defeitos (Ressonância Paraelétrica, Li-

bração, Ressonância Paramagnética, Vibração e ou Transições Eletrônicas, etc). Para o estudo destas propriedades, várias técnicas tem sido utilizadas, como eletrodicroidismo⁽³⁾, eletrobirrefringência⁽⁴⁾, elasto ótica⁽⁵⁾, ressonância paraelétrica⁽⁶⁾, efeitos eletrocalóricos⁽³⁾, perdas dielétricas⁽⁷⁾, I.T.C.⁽⁸⁾, etc, para estudar as propriedades paraelétricas e paraelásticas assim como também, para o estudo do comportamento de relaxação dipolar e problemas de agregação de dipolos. Dessas técnicas experimentais, a medida de eletrodicroismo feita sobre a banda de absorção dos defeitos, proporciona resultados consistentes, especialmente na determinação da simetria de orientação de equilíbrio dipolar de defeitos introduzidos no cristal puro. A principal vantagem da técnica eletro ótica é que no intervalo de baixos campos ($E/KT \ll 1$) o efeito é fortemente dependente do campo e da direção dos dipolos. Contrário ao que acontece com o comportamento isotrópico observado na polarização dipolar e onde se deve levar até o ponto de saturação dos defeitos ($E/KT \gg 1$) para que seja possível observar seu comportamento anisotrópico.

O objetivo deste trabalho é determinar a orientação preferencial de equilíbrio da impureza de chumbo (Pb^{++}) introduzida no NaCl, aproveitando-se para este fim a transparência quase completa do cristal matriz na região visível-ultra-violeta, e da forte e definida banda de absorção apresentada pela impureza nesta região. Na figura (1) pode observar-se o efeito da impureza no espectro de absorção do cristal.

Em alguns sistemas paraelétricos, a técnica do eletrodicroísmo não é possível de ser aplicada pois a banda de absorção do sistema paraelétrico está na região de ultra-violeta distante, intervalo no qual está a absorção fundamental do cristal hóspede. Tal é o caso do ion CN^- substituído em halogenetos alcalinos o qual não mostra transições eletrônicas no intervalo transparente do cristal, com a consequente ausência da banda de absorção nesta região, acontecendo o mesmo para o caso de substituição de pequenos halogêneos (F^-) ou alcalis (Li^+) que entram substitucionalmente nos halogenetos alcalinos. Estes dois últimos sistemas apresentam especial interesse pois podem ocupar posições fora do centro. Mesmo que o espectro de absorção seja encoberto pela região de absorção fundamental do cristal, outras técnicas podem ser empregadas para o estabelecimento de seus parâmetros. Entre as que tem sido aplicadas recentemente encontram-se a eletrobirrefringência^(4,5), aproveitando-se do comportamento anisotrópico da banda de absorção de impureza sob aplicação de campo elétrico, na região de absorção fundamental da matriz. Através da relação de Kramers-Kronig pode-se estabelecer a relação entre eletrodicroísmo e eletrobirrefringência (efeito Kerr e Poekels) esta técnica foi testada muito recentemente por Diaz Gongora e F. Luty⁽⁹⁾ com bastante sucesso no estudo de moléculas de CN^- e defeitos fora do centro como F^- em cristais de halogenetos alcalinos.

1.5 - EFEITO ELÉTRO ÓTICO

O cristal de $\text{NaCl} : \text{PbCl}_2$ apresenta isotropia na sua absorção ótica em condições normais de pressão e temperatura. Quando uma perturbação externa é aplicada, assim como pressão uniaxial, campo elétrico, etc, este cristal apresenta a nisotropia ótica. Desta maneira a absorção depende, durante o estímulo, da direção de aplicação do campo e da direção da polarização da luz.

Desde que o complexo Vacância-Impureza é um dipolo elétrico com a impureza positiva e a vacância negativa sua energia depende de sua orientação com relação ao campo. Consequentemente a aplicação de campo elétrico resultaria numa orientação preferencial desses complexos, como é mostrado na figura (2)

FIG. 2 - Modelo de uma rede em que a vacância está como (nn) de um ion impureza doblemente carregado, o intercâmbio do ion de sódio (nn) com a vacância (nn) é favorecida pelo campo.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

PREPARAÇÃO DOS CRISTAIS

2.1 - CRESCIMENTO

Os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski, no laboratório de crescimento de cristais do Departamento de Física e Ciência dos Materiais de São Carlos (Universidade de São Paulo, Brasil), a partir de materiais de grande pureza da MERCK, MATHESON, COLEMAN & BELL (PbCl_2), numa atmosfera de Argônio com prévio tratamento em alto vácuo. As concentrações das impurezas no sal fundido foram de 3×10^{-3} a 1×10^{-4} p.p.m.

Várias tentativas foram feitas nesses intervalos de concentrações com o objetivo de satisfazer as exigências apresentadas no item I do capítulo IV. Neste caso vários cadinhos foram testados a fim de atingir a dita condição, sendo sendo que os melhores resultados foram obtidos com a concentração de 2×10^{-4} p.p.m. em cadinhos de alumina.

2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORIENTAÇÃO E ACABAMENTO ÓTICO

Os cristais usados tinham seu plano de crescimento na direção $(1, 0, 0)$; podendo obter-se amostras com essas orientações por meio de clivagem.

Para poder aplicar campos nas outras direções cristalográficas de maior simetria $\langle 1, 1, 0 \rangle$ e $\langle 1, 1, 1 \rangle$, cristais com planos $\langle 1, 0, 0 \rangle$ foram colocados numa base goniométrica que poderia ser inclinada para obter a orientação apropriada. Uma vez orientados eram então cortados com uma serra circular de alta rotação de aproximadamente 0,3mm de espessura. Os cortes eram realizados lentamente com o propósito de não induzir tensões e evitar aquecimento do cristal, não sendo necessário o uso de lubrificante para esta operação. Quando os cortes foram feitos desta maneira, o cristal foi limpo com acetona para dissolver a cola que foi usada para segurar o cristal na base goniométrica.

O acabamento ótico das amostras nos planos $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ realizou-se, polindo-os com lixas finas #400, #500, #600, usando-se sucessivamente até a mais fina; finalmente estas amostras foram submetidas a um tratamento, que consistia em coloca-las durante 30 seg. em água destilada e logo em um recipiente que continha álcool etílico; isto foi feito devido ao alto grau de higroscopicidade das amostras. A espessura foi medida em vários pontos da amostra com um micrometro.

2.3 - TRATAMENTO TÉRMICO (QUENCHING)

No trabalho de J. Pascual, M. Cabrera⁽¹²⁾ é mostrado o comportamento do espectro ótico de $\text{NaCl} : \text{PbCl}_2$ para distintas concentrações e tratamentos térmicos, podendo observar-se três bandas de absorção na região de ultra-violeta; com posições em 265 nm, 273 nm e 290 nm, para amostras não tratadas térmicamente; sendo que o pico a 290 nm é assumido que se deva à agregados simples de dipolos e o pico a 265 nm a existência de precipitados de PbCl_2 . Para dissolver estes precipitados e os agregados dipolares, além de diminuir as tensões introduzidas no processo de corte e clivagem, os cristais sofreram um tratamento térmico como segue: as amostras são esquentadas perto de seu ponto de fusão (720°C) durante 8 ou 10 minutos e rapidamente colocados numa placa de cobre a fim de que sejam resfriados rapidamente. O tempo para diminuir a temperatura desde 720°C a temperatura ambiente é 1 minuto. Logo após é medida a densidade ótica da amostra e introduzida no criostato, resfriando-se até a temperatura de nitrogênio líquido num intervalo de 30 a 90 minutos para evitar a formação de agregados.

2.4 - ABSORÇÃO ÓTICA DE $\text{NaCl} : \text{PbCl}_2$

As bandas de absorção dos halogenetos alcalinos contendo impurezas com configuração eletrônica s^2 são explicadas por transições eletrônicas dentro do ion (Dryden-Harvey).⁽¹³⁾

FIG. 3 - Banda de absorção típica de halogenetos alcalinos, dopados com impurezas divalentes de átomos pesados.

A banda "C" é atribuída à transição permitida $^1S_0 \longrightarrow ^1P_1$ e a banda "A" a $^1S_0 \longrightarrow ^3P_1$; as outras transições $^1S_0 \longrightarrow ^3P_0$ e $^1S_0 \longrightarrow ^3P_2$ são proibidos em consequência de que o íon se encontra num potencial de simetria cúbica e as regras de seleção são ainda aplicáveis. No caso do $\text{NaCl} : \text{PbCl}_2$ o íon Pb^{++} com uma vacância como próximo vizinho não se encontra mais num potencial de simetria cúbica e a banda "B" é atribuída à transição $^1S_0 \longrightarrow ^3P_2$ que neste caso é parcialmente permitida. Outro modelo é proposto na literatura para explicar a banda de absorção deste tipo de materiais o que indica transferência de elétrons.

do ion anion ao ion metal impureza.

Cristais contendo 2×10^{-4} de Pb^{++} foram medidos depois do tratamento térmico de resfriamento rápido a temperatura ambiente, na região de ultra-violeta (360 - 200 nm) no espectrômetro CARY - 17 (2.5000 nm - 180 nm) encontrando as bandas "A" centrada em 273 nm, e a banda "B" que aparece como um pequeno pico a 217 nm. Se a amostra é guardada à temperatura ambiente algumas mudanças acontecem no espectro de absorção; recuperando sua forma após um novo tratamento térmico de resfriamento rápido.

2.5 - MEDIDA DO EFEITO ELÉTRO ÓTICO

Quando medimos mudanças no índice de absorção, geralmente isto é feito através das medidas de mudanças de intensidade da luz que atravessa a amostra. Para detectar pequenas mudanças de intensidade pode usar-se uma foto-multiplicadora associada com um amplificador sensível à fase e frequência.

Basicamente esta técnica consiste em fazer aparecer um sinal a uma frequência " ω ", modulando o parâmetro que queremos medir, em nosso caso a intensidade. A mudança periódica da intensidade é detectada por uma foto-multiplicadora e transformada numa corrente alternada $i(t)$; esta corrente é enviada ao canal de sinal do lock-in, o qual sintonizamos à mesma frequência de modulação da luz. Se um sinal da mesma frequência, proveniente do sistema usado para modular é alimentado no canal

de referência de nosso amplificador, só a componente de Fourier de $I(t)$ será amplificada e correlacionada ao sinal senoidal que provém da foto-multiplicadora. Desta maneira o ruído que interferiria com o sinal de interesse não apareceria no sinal de referência, sendo possível em média diminuir drasticamente sinais alheios à modulação. O sinal que aparece no "lock-in" é uma tensão D. C.. V_{eff} , é proporcional a $I(t)$ e ao coseno do ângulo de fase entre o sinal e referência. Fazendo esta diferença de fase igual a zero, o V_{eff} no lock-in é maximizado. Em alguns casos, quando escolhida a frequência num ponto do espectro onde o ruído é pequeno, é possível obter ganhos de até 10^9 neste sistema.

No presente trabalho o campo elétrico foi aplicado ao cristal de $\text{NaCl} : \text{PbCl}_2$ nas diferentes direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Devido a baixa concentração de impurezas presentes no cristal, aos campos elétricos relativamente baixos aplicados (limitado pela tensão de ruptura do material) e o intervalo de temperatura em que foram realizadas as medições ($77^\circ - 300^\circ \text{K}$), a mudança de absorção resultou muito pequena. Nesse caso a técnica de detecção síncrona foi aplicada para a medição do fenômeno com sucesso.

2.6 - PORTA AMOSTRA

A amostra foi colocada num criostato que foi modificado para permitir a aplicação de campo elétrico no cristal e a passagem apropriada da luz. Um mecanismo que facilita a

Fig.-4 SUPORTE DA AMOSTRA E ELETRODO DE ALTA TENSÃO

colocação da amostra fazendo menor pressão sobre ela também foi desenvolvido.

Para conseguir isto janelas de quartzo foram instaladas em ambos lados do criostato, as quais permitiam a passagem da luz no intervalo de comprimento de onda que seria usado (360nm - 220 nm).

A fim de poder aplicar altos campos elétricos na amostra, evitando que descargas elétricas acontecessem, os eletrodos foram desenhados como é mostrado na figura (4). Um deles é mantido por molas fracas e parafusos de teflon que exercem pouca pressão sobre a amostra.

CAPÍTULO III

3.1 - APARELHAGEM USADA PARA O EFEITO ELÉTRO - ÓTICO

O sistema utilizado para realizar a experiência é mostrado na figura (5) o qual é usado, com pequenas diferenças em muitos sistemas elétro-óticos^(4,10,14,11).

Uma lâmpada de deutério- Bausch e Lomb 45Watt, foi usada como fonte de luz que era alimentada por uma fonte estabilizada, com o propósito de atenuar o efeito de modulação da rede (60 ciclos/seg.). Esta luz era então selecionada em comprimento de onda por um monocromador de alta intensidade (Bausch e Lomb = 36-86-25). Selecionando as aberturas de entrada e saída do monocromador conseguiu-se a melhor resolução possível sem perda considerável de intensidade (3 nm).

Na saída do monocromador foi colocado um colimador acromático a fim de focalizar a luz da superfície do cristal. Um polarizador foi usado depois do colimador.

O chopper instalado tinha como função modular o feixe luminoso que atravessaria o cristal quando se média I. Esta modulação em luz era transformada em impulsos elétricos mediante o uso de uma lâmpada alimentada através de uma bateria de um lado do chopper e uma LDR (Light Dependent Resistor) que fornece o sinal de referência para o lock-in.

Quando ΔI era medido, o chopper não operava, e este era situado de tal maneira que a luz atravessava sua ro-

da dentada.

Para modular a absorção do cristal era utilizado um campo elétrico externo, constituído por uma parte D. C. que tinha superposta uma componente A. C.

O campo externo era obtido por um amplificador de tensão alimentado por um oscilador (Philips PA 5126, $(10 - 10^6)$ Hz). O circuito eletrônico está arquivado na oficina eletrônica deste departamento como fonte H. V. AC/DC - máximo, 16KV(DC) e 14KV(AC) a 350 Hz, a tensão alternada produzida era senoidal. Uma saída do oscilador é amplificada pela fonte de alta tensão e a outra saída fornece o sinal de referência para o lock-in na medida de ΔI . A tensão de saída da fonte era monitorada por um osciloscópio "Philips", através de uma ponta de prova com atenuação de 1000 : 1 o que facilita o controle da tensão.

O feixe luminoso era detectado por uma foto-multiplicadora EMI 9558-QB alimentada por um conjunto de baterias. O sinal a.c. fornecido pela foto-multiplicadora era levada ao canal de sinal "lock-in" e esta corrente era por sua vez monitorada por um multímetro Philips PM-2436.

Um lock-in de alta sensibilidade P.A.R. 124 A foi usado nesta experiência associado com um pré-amplificador diferencial P.A.R. 116. Este conjunto permitia sincronização automática em poucos segundos entre referência e sinal além de dispor de recursos para limitar ruídos, tais como limitação da faixa de frequência, e um sistema diferencial que permite a eliminação de corrente de ligações a terra. A saída do lock-in era

Fig. 5 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO USADO PARA MEDIDA DO EFEITO ELETRO-ÓTICO.

ligada a um registrador E.C.B. RB-102.

A leitura foi feita com um termo par de cobre constantan com referência em 0°C que era registrada simultaneamente com a variação de ΔI no mesmo papel.

3.2 - I.T.C. CONDUTIVIDADE TERMO-IÔNICA

Mudanças de absorção foram observadas no intervalo de temperatura de (300°K a 77°K) para todas as orientações cristalográficas mencionadas e detectando-se diferenças para as orientadas paralela (11) e perpendicular (1) ao campo. Resultados são apresentados para medidas feitas a temperatura de nitrogênio líquido (figura 21).

O tempo de relaxação do dipolo I.V. de NaCl : PbCl_2 , se a impureza está no estado fundamental, para temperatura de 77°K é grande demais para que ele possa responder à modulação do campo.

Por outro lado se a impureza está no estado excitado, o que acontece se o cristal é iluminado com a luz apropriada, os parâmetros que determinam a reorientação do dipolo são mudados. Devido a uma mudança na configuração eletrônica do ion metal impureza é provocada uma mudança nos parâmetros de relaxação do ion.

A energia de ativação para a reorientação é menor quando o dipolo I-V está no seu estado excitado que quando o ion de Pb^{++} se encontra em seu estado fundamental. Com con

sequência disto o tempo de relaxação no estado eletrônico excitado resulta ser menor que o tempo de relaxação no estado eletrônico fundamental. Isto foi comprovado por S. Benci, R. Capelletti e outros em⁽¹⁵⁾, para $KCl : PbCl_2$.

Assumindo que isto poderia acontecer com $NaCl : PbCl_2$ e ser monitorado pela técnica de I.T.C., foram realizadas experiências usando-se esta técnica. Especificações sobre a técnica de I.T.C. podem ser encontradas na referência⁽¹⁶⁾.

3.3 - ESQUEMA DA EXPERIÊNCIA COM I.T.C.

3.3.1 - I.T.C. NORMAL (DO ESTADO ELETRÔNICO FUNDAMENTAL)

Para orientar os dipolos um campo elétrico, E , é aplicado à uma temperatura tal que o tempo de relaxação é pequeno. Esse campo é mantido durante ~ 5 min. para obter o valor de saturação da polarização que é dado por:

$$P(T_p, E) = \frac{N_d E \mu^2}{3KT_p}$$

N_d = concentração de dipolos

μ = momento dipolar

T_p = tempo de polarização

Com o campo aplicado a amostra é resfriada até a temperatura de nitrogênio líquido onde o tempo de relaxação dipolar é muito grande. Se o campo é desligado nesta situa-

FIG. - 6 I.T.C. polarização a T_p onde o tempo de relaxação é pequeno, o pico de polarização devido a orientação do estado fundamental é observado .

FIG. - 7 I.T.C. com T_p = temperatura de nitrogênio líquido, nenhum efeito é observado.

ção, a polarização previamente induzida é mantida. A partir desta temperatura (77°K) a amostra é aquecida de maneira linear no tempo. Desta maneira o tempo de relaxação passa a ser cada vez menor e o dipolo ganha mobilidade. Um pico de corrente é então observado devido à despolarização termicamente induzida. Uma área abaixo do pico de I.T.C. dá a polarização total P_0 , e com o conhecimento do valor do momento de dipolo podemos saber o número de impurezas introduzidas no cristal, se assumirmos que só existem simples dipolos I-V e que a concentração é baixa, de tal maneira que nenhuma interação acontece entre eles.

3.3.2 - I.T.C. (DO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO)

Pode-se observar a mudança no tempo de relaxação dipolar devido ao fato do ion Pb^{++} passar ao estado excitado usando-se a técnica de I.T.C. Procedemos da seguinte forma.

A temperatura é diminuída até 77°C onde o tempo de relaxação do dipolo é grande demais para que qualquer dipolo possa se reorientar. O campo elétrico E é ligado a esta temperatura. Após retirarmos o campo não se observa corrente de I.T.C. desse cristal; tal como é mostrado na figura (7).

Se o mesmo processo anterior é realizado, com a única diferença de que a luz de comprimento de onda apropriado incide sobre o cristal durante a aplicação do campo, a impureza muda sua configuração eletrônica diminuindo consequentemente o tempo de relaxação do dipolo, e a orientação dipolar é in-

duzida.

Quando a luz e logo após o campo elétrico são desligados e o ciclo térmico é completado um considerável pico I.T.C. resulta, que está relacionado com a reorientação foto-estimulada como é mostrado na figura (8).

FIG. 8 - I.T.C. para a reorientação foto-estimulada onde $T_p = T_{\text{temperatura de iluminação}}$. Um apreciável pico de dipolarização é detectado.

Um eletrodo de ouro foi evaporado numa das faces do cristal, com o propósito de permitir um contato elétrico adequado e com uma transparência tal que possibilite a excitação ótica da impureza.

CAPÍTULO IV

4.1 - FUNDAMENTOS DO MÉTODO EXPERIMENTAL

Certos materiais em estado natural, como a turmalina, apresentam índices de absorção diferentes quando iluminados com luz polarizada em determinadas direções. O valor da absorção depende da polarização da luz, em relação aos eixos da célula unitária. Dicroísmo é a palavra usada para designar este comportamento anisotrópico natural.

Como foi mencionado nos halogenetos alcalinos dopados com impurezas, é possível mudar a isotropia ótica por meio da aplicação de uma perturbação externa. Em nosso caso, campo elétrico em distintas direções foi usado como perturbação.

A medida da mudança de absorção pode ser reduzida a mudanças na intensidade da luz transmitida pelo cristal, que é detectado por uma foto-multiplicadora associada a um amplificador sensível à fase e frequência.

Fazendo uso da lei de Bourguer temos:

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (1)$$

onde : I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

k = coeficiente de absorção

x = espessura da amostra

Ao aplicar o campo elétrico, "E", uma mudança na intensidade de luz transmitida é detectada.

$$\Delta I = I - I(E) \quad (2)$$

$I(E)$ = intensidade da luz transmitida sob aplicação do campo "E"

$$\Delta I(E) = I_0 e^{-(k + \Delta k)x} \quad (3)$$

Δk = mudança do coeficiente de absorção provocado pela ação do campo.

de (1), (2) e (3) temos,

$$\Delta I = I_0 e^{-kx} - I_0 e^{-(k + \Delta k)x}$$

$$\Delta I = I_0 e^{-kx} (1 - e^{-\Delta kx})$$

$$\frac{\Delta I}{I} = (1 - e^{-\Delta kx}) \quad (4)$$

Levando em consideração que a mudança no índice de absorção provocado pelo campo é muito pequeno ($\Delta kx \ll 1$), podemos então expandir $e^{-\Delta kx}$ numa série da qual não se considera os termos quadráticos nem os subsequentes, obtém-se:

$$\frac{\Delta I}{I} = \Delta kx \quad (5)$$

Por razões de normalização de todas as medidas é indispensável o conhecimento da relação $\frac{\Delta k}{k}$; para isso

fazemos uso de :

$$\text{Densidade Ótica} = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I}$$

de (1) temos,

$$\begin{aligned} \text{Ln} \frac{I_0}{I} &= kx, \quad \text{ln } 10 \text{ Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = kx \\ x &= \frac{\text{Ln } 10}{k} \text{ Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

substituindo em (5),

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{Ln } 10 \text{ Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)} \frac{\Delta I}{I} &= \frac{\Delta k}{k} \\ \frac{\Delta k}{k} &= \frac{1}{2.3 \text{ D.O.}} \frac{\Delta I}{I} \end{aligned} \quad (7)$$

Pelo fato da mudança de absorção ser muito pequena, cuidados especiais se devem ter para maximizar o valor de $\frac{\Delta k}{k}$; entre as que podem ser anotadas como relevantes, estão as dimensões (associada com a densidade ótica) e a determinação da direção em que se deve aplicar o campo elétrico.

Para conhecer qual é o caminho ótico que produz a maior variação na absorção, procedemos como Rosemberg⁽¹⁰⁾. Para um k particular e um determinado , das equações (5) e (1) temos,

$$\begin{aligned} \Delta I &= I \Delta kx' \quad \text{e} \quad I = I_0 e^{-kx'} \\ \Delta I &= I_0 e^{-kx'} \Delta kx' \\ \frac{d \Delta I}{dx'} &= 0 \quad (\text{para o máximo}) \end{aligned}$$

$$-\Delta k + kx' \Delta k = 0$$

De onde

$$x'k = 1 \quad (8)$$

Esta é a relação entre a constante de absorção e o caminho ótico que produz a maior variação na intensidade transmitida através do cristal ao aplicar um campo externo.

FIG. 9

FIG. 10

Como pode-se observar I depende da constante' de absorção que por sua vez depende do número de centros e ΔI depende da relação entre k e o caminho ótico x' , como está esquematizado nas figuras 9 e 10. Devido a razão de compromisso' entre k e x' , e da geometria dos eletrodos para aplicação do campo as dimensões da amostra foram de aproximadamente 1mm. de espessura e o caminho ótico entre 5 e 7mm.

As dimensões da amostra facilitam a introdução de desvios angulares tanto na direção de propagação da luz, como na direção de aplicação do campo, quando os cristais são cortados e polidos. Masaki⁽¹¹⁾ apresenta uma análise da dependência dos desvios angulares com a máxima variação de $\frac{\Delta k}{k}$ para distintas polarizações da luz e plano de corte do cristal.

CAPÍTULO V

5.1 - RESULTADOS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

DICROISMO INDUZIDO PELA AÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO

As medições feitas nas distintas direções produzem como resultado mudanças de absorção para as treis orientações cristalográficas escolhidas $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Observando-se inclusive distinta absorção para luz polarizada paralela e perpendicular à direção do campo, como mostrado nas figuras (13) a (19). Todas as medidas foram feitas com o vector de propagação da luz perpendicular à direção do campo elétrico aplicado ao cristal .

Nos cálculos efetuados por Diaz Gongora e F. Luty⁽⁹⁾ são mostradas as funções paraelétricas de alinhamento para as diferentes combinações dipolo-campo-elétrico de alta simetria, referentes à mudanças do índice de refração, que estão relacionadas através das relações de Kramers-Kroning com a mudança de absorção. Essas funções fornecem informações sobre a possível orientação de equilíbrio de defeitos em cristais. Assim para dipolos na direção $\langle 100 \rangle$ não existe diferença para a mudança de absorção para luz paralela e perpendicular, quando o campo é aplicado na direção $\langle 111 \rangle$. Acontecendo o mesmo por simetria para dipolos $\langle 111 \rangle$ e campo aplicado na direção $\langle 100 \rangle$.

As doze posições de equilíbrio em que ficaria o dipolo V-I no cristal de NaCl:PbCl₂ se só transições entre primeiros vizinhos são consideradas.

Para Campo <111> dipolo <110>

Grupo 1 = (0, -1/2, 1/2) (1/2, -1/2, 0) (1/2, 0, 1/2)

Grupo 2 = (1/2, 0, -1/2) (0, -1/2, -1/2) (0, 1/2, 1/2) (-1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0) (1/2, -1/2, 0)

Grupo 3 = (0, 1/2, -1/2) (-1/2, 0, -1/2) (-1/2, 1/2, 0)

Se existem diferenças para luz paralela e perpendicular, na mudança de absorção, para as três orientações, isto indica que a orientação dos defeitos paraelétricos é a direção $\langle 100 \rangle$ como uma possibilidade, levando em consideração a natureza do potencial e a posição do defeito no cristal.

5.2 - PROBABILIDADE DE OCUPAÇÃO

A temperatura ambiente os dipolos I-V apresentam preferencialmente dois tipos de movimento: rotação, com troca de posição da vacância em torno da impureza, e translação, quando a vacância troca de posição com o segundo próximo vizinho ou vizinho nnn.

Existe mais um movimento que é possível que é a troca de posição simultânea entre (I-V) mas é pouco provável. Tudo isto como resultado da energia térmica dos ions que produz um movimento ao acaso.

Na figura (1) e (2) se observa como o dipolo muda de orientação quando a vacância troca de posição. Este movimento é ao acaso na ausência de campo elétrico, o que dá como resultado um comportamento ótico isotrópico; quando um campo é aplicado, uma determinada direção é favorecida, e um comportamento anisotrópico é obtido nas propriedades óticas do cristal.

Na ausência de campo elétrico os dipolos I-V $\langle 110 \rangle$ podem ocupar as doze orientações mostradas com a mesma probabilidade

O cálculo da mudança de absorção para dipolos $\langle 110 \rangle$ com o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ é dado como exemplo, o que servirá de base para cálculos referentes aos outros casos de aplicação de campo em outras direções.

Pela aplicação do campo os $\frac{N}{12}$ estados degenerados se separam em três estados: (a) 3 - degenerado, (b) 6 - degenerado, (c) 3 - degenerado; como é mostrado na figura (11).

A energia potencial de um dipolo permanente de momento de dipolo num campo E é,

$$- \vec{\mu} \cdot \vec{E} = E \cos \theta$$

θ = ângulo que forma dipolo com direção do campo.

Da Mec. Estatística sabe-se, que a probabilidade de encontrar um dipolo com energia potencial U na temperatura T absoluta é dada por $e^{-U/kT}$. De acordo à estatística de Boltzman temos que a população de cada estado degenerado com o campo aplicado é,

$$N_1(E \neq 0/t = \infty) = \frac{1/2 e^x}{1 + \cosh x}$$

$$N_2(E \neq 0/t = \infty) = \frac{1}{1 + \cosh x}$$

$$N_3(E \neq 0/t = \infty) = \frac{1/2 e^{-x}}{1 + \cosh x}$$

onde

$$x = \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{\mu E}{kT} \quad (1)$$

μ = momento de dipolo

E = campo elétrico

k' = constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta

A população para cada estado sem campo aplicado $\bar{e}$:

$$N_1(E = 0) = \frac{N}{4} \quad N_2(E = 0) = \frac{N}{2} \quad N_3(E = 0) = \frac{N}{4} \quad (2)$$

de (1) e (2) obtém-se

$$\begin{aligned} \Delta N_1 &= \left(\frac{1/2 e^x}{1 + \cosh x} - \frac{1}{4} \right) N \\ \Delta N_2 &= \left(\frac{1}{1 + \cosh x} - \frac{1}{2} \right) N \\ \Delta N_3 &= \left(\frac{1/2 e^{-x}}{1 + \cosh x} - \frac{1}{4} \right) N \end{aligned} \quad (3)$$

Se transições somente vizinhos próximos são considerados $W_{13}=W_{31}=0$ então a dependência temporal do número de ocupação para cada estado $\bar{e}$ (17),

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -N_1 W_{12} + N_2 W_{21} \\ \frac{dN_2}{dt} &= -N_2 (W_{21} + W_{23}) + N_1 W_{12} + N_3 W_{32} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -N_3 W_{32} + N_2 W_{23}$$

O número de ocupação em função do tempo com o campo aplicado responde à relação

$$N_i(E, t) = N_i(E = 0) + \Delta N_i (1 - e^{-t/\pi}) \quad (5)$$

onde π é o tempo de relaxação.

Fazendo uso das relações anteriores obtemos,

$$W_{12} = 2 e^{-x} W_{21}$$

$$W_{32} = 2 e^x W_{23}$$

(6)

$$W_{23} = \frac{5 - 4e^x + e^{2x} - 2e^{-2x} + 3e^{-3x} - 3e^{-x}}{2e^{2x} - 3 + 3e^{3x} + 2e^{-x} + e^{-2x} - e^x} \cdot 2W_{21}$$

e para o tempo de relaxação

$$\frac{1}{\pi} = \frac{e^x - e^{-2x} - e^{-x} + 1}{3e^x - e^{-x} - 2} \cdot 2 W_{21} \quad (7)$$

A dependência temporal do número de ocupação para campos variáveis com o tempo pode ser derivada da seguinte maneira: se aplicarmos um campo elétrico constante durante um pequeno intervalo de tempo $u < t < u + du$ a população no i-ésimo estado degenerado será afetado por:

$$N_i(E(u), u + du) = N_i(E = 0) + \Delta N_i (1 - e^{-du/\pi}) \quad (8)$$

e para intervalo de tempo t mais tarde onde $t - u > du$

$$N_i(E(u), t) = N_i(E = 0) + \Delta N_i (1 - e^{-du/\pi}) e^{-(t-u)/\pi} \quad (9)$$

Fazendo uso do princípio de superposição para campos dependentes no tempo obtemos:

$$\begin{aligned}
 N_i(t) &= N_i(0) + \int_0^t N_i(u) (1 - e^{-du/\pi}) e^{-t - u/\pi} du \\
 &= N_i(0) + \int_0^t \frac{N_i(u)}{\pi} e^{-t - u/\pi} du \quad (10)
 \end{aligned}$$

De considerações de simetria pode-se observar que os grupos 1 e 3 não podem ser diferenciados óticamente; e que só a contribuição do grupo 2 é detectada.

Assim:

$$N_2(t) = \frac{N}{2} + \frac{N}{\pi} \int_0^t \left(\frac{1}{1 + \cos hx(u)} - \frac{1}{2} \right) e^{-t - u/\pi} du \quad (11a)$$

o desenvolvimento de $\frac{1}{1 + \cos hx(u)}$ até termos quadráticos resulta em,

$$N_2(t) = \frac{N}{2} + \frac{N}{\pi} \int_0^t \left(-\frac{1}{8} x^2(u) \right) e^{-t - u/\pi} du \quad (11b)$$

lembrando que $x = \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{\mu E}{kT}$ e que em nossa experiência foram usados um campo elétrico D. C. que tinha superposta uma componente A. C. isto é $E = E_{DC} + E_{AC} \sin wt$ onde w é a frequência do campo alternado, resulta que

$$x^2(t) = \frac{\sqrt{6}}{3} \frac{\mu E}{KT}^2 = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{(KT)^2} (E_{dc} + E_{AC} \sin wt)^2$$

$$E^2 = E_{dc}^2 + 2E_{DC} E_{AC} \sin wt + E_{AC}^2 \sin^2 wt$$

Experimentalmente o amplificador síncrono foi sintonizado na frequência fundamental w sendo que nenhum efeito fora detectado em $2w$ de onde pode-se concluir que o único termo que influirá no comportamento do cristal é $2E_{DC}E_{AC} \sin wt$. Se é escolhido um vector de polarização da luz e um comprimento de onda fixo podemos definir um parâmetro $\beta = a_2 - a_1$ que nos define a diferença de absorção para as distintas posições dipolares; então a mudança na medida de absorção é,

$$k(t) = - \frac{N}{\pi} \beta \int_0^t \frac{1}{12} \frac{\mu^2 2E_{DC} E_{AC}}{k^2 T^2} \sin(wu) e^{-t} - u/\pi du$$

$$k(t) = - \frac{N\beta \mu^2 E_{DC} E_{AC}}{6k^2 T^2} \frac{1}{1 + w^2} \sin(wt - \rho)$$

onde $\rho = \arctan(w)$

A mudança na constante de absorção para grandes valores de π é assim deslocada em fase com relação ao campo aplicado ao cristal o que foi verificado experimentalmente como uma diminuição na amplitude do sinal detectado ao fazer medições a baixa temperatura.

Sem campo aplicado, para uma determinada polarização da luz e um comprimento de onda particular, a contribuição das posições dipolares são iguais para a constante de absor

ção, assim

$$K(0) = \frac{N}{2} (a_1 + a_2)$$

logo temos que

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{F_{DC}^2 F_{AC}}{6K^2 T^2 (1 + W^2 \mu^2)^{1/2}} \frac{2(a_1 - a_2)}{(a_1 + a_2)}$$

Se calculamos para o máximo obtido na região de maior comprimento de onda onde a variação $\frac{\Delta K}{K}$ é muito pequena podemos assumir que as contribuições das posições na constante de absorção com e sem campo aplicado, são aproximadamente iguais, logo

$$\frac{2(a_1 - a_2)}{a_1 + a_2} \approx 1$$

Escolhamos uma temperatura em que seja zero ou seja que a reorientação do centro paraelétrico acompanhe a modulação do campo, e para temperatura ambiente isto é válido ($\pi \sim 1$) temos ainda que:

$$\frac{1}{1 + W^2 \pi^2} \approx 1$$

Assim podemos calcular o movimento de dipolo em função dos parâmetros que medimos

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\mu^2 E_{DC} E_{AC}}{6K^2 T^2}$$

Assim para os seguintes valores experimentais

$$I = 8 \times 10^{-6} \text{ v}$$

$$I = 11 \times 10^{-3} \text{ v}$$

$$E_{DC} = 4 \times 10^4 \text{ v/cm}$$

$$E_{AC} = 3 \times 10^4 \text{ v/cm}$$

$$T = 300^\circ \text{K}$$

$$D.O. = \text{Densidade \u00f3tica} = 0,5$$

Obtemos para o momento do dipolo, sem corre\u00e7\u00e3o de campo local, um valor de:

$$\mu^2 = \frac{6K^2 T^2}{E_{DC} E_{AC}} \times \frac{\Delta K}{K}$$

$$\mu = 3.65 \text{ e } \text{\AA}$$

No intervalo de altas temperaturas, que \u00e9 o caso em que a aproxima\u00e7\u00e3o anterior \u00e9 v\u00e1lida, a depend\u00eancia com a temperatura vai com $\frac{\Delta K}{K} \propto \frac{1}{T^2}$, enquanto que no intervalo de baixas temperaturas a depend\u00eancia com a temperatura \u00e9 essencialmente determinada atrav\u00e9s de

$$\frac{1}{\pi} = \frac{e^x - e^{-2x} - e^{-x} + 1}{3e^x - e^x - 2} \quad 2W_{21}$$

Usando a aproxima\u00e7\u00e3o de campos pequenos

$$\frac{1}{\pi} \approx 2W_{21} \frac{4 - e^x}{4 - x} \quad \text{usando } W_{21} = W_0 e^{-H/KT}$$

$$\text{onde } W_0 = 2\pi\nu$$

Logo

$$\frac{\Delta K}{K} \propto \frac{1}{T^2 \left(1 + \left(\frac{4 - x}{4 - 2x}\right)^2 e^{(2H/KT)} \frac{W^2 \pi^2}{W_0^2}\right)^{1/2}}$$

5.3 - COMENTÁRIOS SOBRE OS RESULTADOS DO I.T.C.

Os resultados (figura 21) sobre o efeito de o rientação dipolar foto-estimulada, sob campo elétrico aplicado, feitos com a técnica de I.T.C. mostram que a mudança de absor-
ção detectada a baixa temperatura é possível neste caso, posto
que é possível orientar os dipolos com a impureza no estado ex-
citado e consequentemente modular essa orientação e obter assim
mudanças constantes de absorção do material.

A dependência da variação da constante da absor-
ção, para T , λ , orientação e frequência do campo elétrico apli-
cado constantemente é,

$$\Delta K \propto \Delta I \propto E_{DC} \times E_{AC}$$

o que se verifica para as três direções, a temperatura ambiente
é a T.N.L. As figuras 12 e 13 mostram o comportamento linear de
 ΔK , com $E_{DC} \times E_{AC}$ o que ratifica o comportamento elétro-dicroi-
co do material a baixa temperatura usando o argumento de foto-
orientação dipolar.

O valor do momento de dipolo = 3.66 eÅ assu-
mindo só transições entre primeiros vizinhos, fornece como ori-
entação preferencial de equilíbrio as 12 posições $\langle 110 \rangle$. Além
disso, as medidas experimentais mostram, figuras (14), (15) e (16)
que existe outra posição de equilíbrio dipolar, a direção $\langle 100 \rangle$
menos privilegiada mas possível, devido a que não existe dife-
rença de absorção para o campo aplicado na direção $\langle 111 \rangle$ nas di-
reções de propagação da luz (11) e (1) ao campo, como indicam

os cálculos teóricos⁽⁹⁾. O tamanho da impureza proporciona uma idéia da alteração do potencial na rede, o que facilitaria a transição para a posição $\langle 100 \rangle$ como informa Dreytus⁽¹⁸⁾. Na figura 19 observamos as posições em que os dipolos ficariam sem perturbações externas.

FIG. 12 - O dipolo I-V ficaria nas posições indicadas (nn) preferencialmente e (nnn) menos populada.

FIG. 13 - NaCl:PbCl₂ <110> 8K V_{DC} 7K_{AC} temperatura Nitrogênio líquido

FIG. 14 - Mudança de absorção de NaCl: 5×10^{-4} PbCl₂ no plano (1,1,1) para temperatura ambiente e luz (11) 000 e (1) ...

FIG. 15 - Mudança de absorção de $\text{NaCl} : 5 \times 10^{-4} \text{ PbCl}_2$ no plano (111) para temperatura de 300°K e luz (11) ... e (1) ...

FIG. 16 - NaCl:PbCl₂ <100> 7K V_{AC} 6K_{AC} temperatura ambiente

FIG. 17 - Dependência na mudança de absorção para NaCl:PbCl₂ com $V_{DC} \times V_{AC}$ aplicado na direção <110> a temperatura terã ambiente, no máximo da banda de abosrção luz (1).

FIG. 18 - Dependência da mudança de absorção para NaCl:PbCl₂ com $V_{DC} \times V_{AC}$ aplicado na direção <100> a temperatura de nitrogênio líquido, no máximo da banda de absorção luz (1)

FIG. 19 - Mudança de absorção do NaCl: 5×10^{-4} no plano 111 de temperatura 77° para luz ( ) ..., e para luz polarizada ( )...

FIG. 20 - Mudança de absorção do NaCl: 2×10^{-3} PbCl_2 no plano 110 para luz (11) ... e para luz (1) ... T.A.

FIG. 21 - Banda de I.T.C. do $\text{NaCl}: 5 \times 10^{-4} \text{ PbCl}_2$

I.T.C. normal ----- irradiado (225 nm) durante 30'

irradiado (225 nm) -.-.-.-.-. durante 15'

5.4 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

— Pesquisa usando a técnica de elêtro-dicrois mo induzido, em cristais mixtos do tipo: $\text{NaCl}_x + \text{F}_{1-x}$ com $x \leq 1$ com impurezas de Pb^{++}_1 .

— Estudo do comportamento de ions impureza de distintos raios iônicos na mesma matriz, para identificar a influência deste parâmetro e identificar os fatores que determinam a dualidade orientacional 100 e 110.

"CONCLUSÕES"

Neste trabalho investigamos pela primeira vez o dicroísmo ótico do ion Pb^{++} induzido pelo campo elétrico em cristais de NaCl dopados com Pb^{++} .

Os resultados principais foram os seguintes:

1 - Observou-se em temperaturas altas um alinhamento dipolar semelhante a aquele que as impurezas I-V apresentam em perdas dielétricas. Podemos calcular o momento de dipolo desses defeitos e assegurar que também a posição 200 é ocupada pela vacância (ou posição nnn).

2 - Observamos também um realinhamento a baixas temperaturas atribuída a reorientação do dipolo I-V porém com o ion' de Pb^{++} num estado eletrônico excitado.

"BIBLIOGRAFIA"

1. H. Pick and H. Weber, Z. Physik, 128, 409 (1950)
2. F. Bassani and F. Fumi Nouvo Cimento, 11, 274 (1954)
3. Siegmur Rapphan, Tese de Doutorado, University of UTAH, USA (1970)
4. J.A. Diaz Gongora, Tese de Doutorado, Department of Physics University of UTAH Salt Lake City, Utah, USA (1975)
5. Máximo Siu Li, Tese de Doutorado, Dep. Física e Ciência dos Materiais, USP, São Carlos - SP - Brasil (1978)
6. Bron W. E. and Dreyfus R. W., Rev.Lett., 16, 165 (1966)
7. R. W. Dreyfus, Phys. Rev., 121-6, 1675 (1961)
8. R. Barbosa, G. Ferreira, M. F. Souza, Phys. Stat. Solid(b), 59, 335 (1973)
9. Diaz Gongora e F. Luty, Phys.Stat.Sol.(b), 85, 693 (1978)
10. F. Rosemberg, Thesis of Doctor, University of UTAH, USA , (1970)
11. H. Masaki, Tese de Mestrado, EESC (USP), Brasil (1971)
12. J. L. Pascual, J. M. Cabrera and F. A. López, Sol.Stat.Comm. 19, 917 (1976)
13. J. S. Dryden and G. G. Harvey, J. Physic"C"(sol.st.phys.) sêrie 2, 2, 603, (1969)
14. J. Kfuri, Dissertação de Mestrado - IFQSC - USP - Brasil(1974)
15. S. Benci, R. Capelletti, F. Fermi and M. Manfredi, Journal Phys. c7 suplement au nº 12, 37, 138 (1976)

16. Bucci, Fieschi, Guidi, Phys. Rev., 148, 816 (1966)
17. A. M. Stoneham, Theory of Defects in Solids Clarenton Press
Oxford (1975)
18. R. D. Dreyfus and R. E. Laibowitz, Phys. Rev., 135A, 1413
(1964).