UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

02

ATENUAÇÃO E VELOCIDADE ULTRASSÔNICA EM MONOCRISTAIS DE CIANETO DE POTÁSSIO

JOSÉ ANTONIO EIRAS

Tese apresentada ao Departamento
de Física e Ciência dos Materiais
para obtenção do título de Mestre
em Física.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

JOSÉ ANTONIO EIRAS

ATENUAÇÃO E VELOCIDADE ULTRASSÔNICA EM
MONOCRISTAIS DE CIANETO DE POTÁSSIO

Dissertação apresentada ao IFQSC-USP,
para obtenção do título de Mestre em
Física

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS - 1979

À

meus pais

Norma

ÍNDICE

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Capítulo I:	
a) Introdução	1
b) Propriedades do KCN	2
1) Considerações Gerais.....	2
2) A Fase Cúbica.....	3
3) A Fase Ortorrômbica	10
4) A Fase de Baixas Temperaturas	17
Capítulo II: Equipamentos e Procedimento Experimental	20
a) Técnica Experimental	20
b) Preparação de Amostras e Acoplamento	21
c) Medidas de Atenuação e Velocidade Ultrassônica	23
Capítulo III: Resultados Experimentais	33
a) Considerações Gerais	33
b) A Atenuação Ultrassônica	34
1) A Histerese na Atenuação Ultrassônica	34
2) Comportamento Oscilante da Atenuação Ultrassônica	34
2.1) Dependência com a Temperatura	35
2.2) Dependência com a Largura das Amostras	35
2.3) Dependência com a Frequência do Pulso Ultrassônico ..	35
2.4) Dependência com os Ecos Seleccionados	36

c) A Velocidade Ultrassônica	37
Capítulo IV: Discussão dos Resultados Experimentais	38
a) A Atenuação Ultrassônica	38
1) A Histerese na Atenuação	38
2) O Comportamento Oscilatório da Atenuação	39
2.1) Dependência com a Temperatura	39
2.2) Dependência com a Largura da Amostra	40
2.3) Dependência com a Frequência do Pulso Ultrassônico ..	40
2.4) Dependência com o Eco Selecionado	40
b) A Velocidade Ultrassônica	41
c) Emissão e Superposição das Ondas Acústicas	42
1) Emissão das Ondas Acústicas	42
2) Superposição das Ondas Acústicas	44
2.1) Considerações Gerais	44
3) Análise da Superposição	45
Capítulo V: Método para a Obtenção de uma Constante Elástica pela Atenuação Ultrassônica	50
a) Descrição do Método	50
b) Aplicação do Método ao Cristal de KCN	55
Capítulo VI: Conclusões	59
Capítulo VII: Sugestões	61
Figuras	62
Apêndice	77
Referências	80

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza, pela orientação e apoio à toda iniciativa científica.

Ao Prof. Dr. Akimasa Sakamoto, pelas discussões, sugestões e incentivo.

Ao Prof. Dr. J. B. Mokross, pelas discussões e sugestões.

Ao colega e amigo Prof. José Pedro Rino, pelo constante apoio e incentivo.

Aos técnicos do Departamento de Física da UFSCAR, pela montagem e manutenção de equipamentos.

Aos técnicos do Laboratório de Crescimento de Cristais, pelas amostras fornecidas.

À Srta. Maria Teresa Franco de Camargo, pela rapidez e boa vontade com que datilografou esta dissertação.

Aos colegas e demais pessoas do Departamento de Física da UFSCAR, pelo bom ambiente de trabalho.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

À CAPES e ao CNPq, por me proporcionarem bolsa de estudo.

À UFSCAR, pelo apoio prestado durante a execução deste trabalho.

RESUMO

A atenuação e velocidade ultrassônica em monocristais de KCN foram medidas na fase cúbica (acima de 168K), usando a técnica usual do Pulso Eco. Ambas as medidas apresentam um efeito de histerese, até o momento não detectado. Este efeito não pôde ser explicado com nossos resultados ou outros publicados. Quando registramos continuamente a atenuação ultrassônica em função da temperatura, observamos um comportamento oscilatório acima de 245K. Este efeito é causado pela superposição de duas ondas propagando-se no cristal, uma longitudinal e outra transversal. Estas ondas são geradas pelo transdutor. Baseados nestes resultados descrevemos um método para medir a velocidade de uma das ondas em função da temperatura, usando os valores obtidos para a velocidade da outra onda e a atenuação ultrassônica. Este método foi usado para obter a constante elástica C_{44} do KCN acima de 245K. Ele pode ser aplicado preferencialmente em cristais que possuem transição estrutural de fase.

ABSTRACT

The ultrasonic attenuation and velocity in single crystal of pure KCN was measured in the cubic phase (above 168K), using the usual technique of Pulse Echo. Both measure shown a effect of hysteresis, till now undetect. This can not be explained with our results or another published. When we plot continuously the ultrasonic attenuation versus temperature, we observe a oscillatory behavior above 245K. This effect is caused by the superposition of two waves propagating in the crystal, one longitudinal and another transversal. This waves are generated by the transducer. Basead in this results we describe a method to measure the velocity versus temperature to one wave, using the data known to the velocity of the another wave and the ultrasonic attenuation. This method was used to obtain the elastic constant c_{44} of the KCN above 245K. It can be applied preferentially in crystals wich shown structural phase transition.

CAPÍTULO I

a) INTRODUÇÃO

Desde alguns anos existe interesse na identificação experimental de excitações coletivas em sólidos. Atualmente são bem conhecidas as excitações vibracionais de translação (fonons), os modos coletivos de spin (ondas de spin), as excitações coletivas de elétrons em metais (plasmons), etc. Há alguns anos foi estudado por Lobo⁽³⁴⁾ e outros a possibilidade de existência de excitações coletivas em um gás de dipolos elétricos. Nesse trabalho foram considerados rotores livres com momento de dipolo $\vec{p}$ e momento de inércia I . As frequências encontradas para essas excitações foram:

$$\omega_p = 4\pi N p^2 / V I^* \epsilon_\infty \quad \text{longitudinal}$$

$$\omega_t = (k_B T / I^*) \left| 1 + (\epsilon_\infty / \epsilon_0) \right| \quad \text{transversal}$$

Nestas expressões (N/V) é a densidade de dipolos, I^* o momento de inércia, ϵ_∞ a constante dielétrica para frequências óticas e $\vec{p}$ o momento de dipolo. Nos trabalhos experimentais onde foram medidas essas excitações⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾ as frequências desses modos coletivos estava no infravermelho distante (10^4 cm^{-1}). Sem dúvida a melhor confirmação da previsão teórica seria a medida da variação da frequência do modo coletivo com a densidade de rotores livres.

O cristal de cianeto de potássio é constituído de um íon molecular, CN^- , que possui um bem definido momento de dipolo elétrico além de possuir também um momento de dipolo elástico (isto é, é capaz de se orientar num campo de pressão uniaxial). Além dessas propriedades que fariam do cianeto de potássio um even

tual candidato ao estudo das excitações coletivas acima mencionadas, também goza esse sal de uma outra importante propriedade. É possível crescer cristais de $\text{KCN}_x:\text{KCl}_{1-x}$ para qualquer valor de x o que é de grande interesse, tendo em conta o que já mencionamos.

O interesse básico que motivou os trabalhos em cianetos em São Carlos foi o de encontrar tais excitações coletivas. Entretanto a interação elástica entre os íons CN^- mascara a interação elétrica dipolar, pois assim o indicam as transições de fase que neles ocorrem. Uma elástica a 168K e outra anti-ferroelétrica a 83K para o KCN. Restou-nos entretanto a procura de modos rotacionais na fase cúbica do KCN. Preliminarmente o nosso interesse estava centrado no estudo da transição de fase ferroelástica que ocorre em 168K. Procuramos estudar a evolução da atenuação ultrassônica durante essa transição de fase, quando nossa atenção foi despertada por uma atenuação excessivamente anômala desse cristal, na fase cúbica, comparada à de cristais de halogenetos alcalinos (por exemplo KCl) com mesmo parâmetro de rede e também de estrutura cúbica f_{cc} .

À princípio suspeitamos que tal anomalia pudesse estar relacionada com tais excitações. No entanto, após diversos experimentos observamos que é ocasionada pela superposição de duas ondas elásticas que se propagam no cristal. Essas ondas, como comprovamos, são gerados pelo transdutor. Este fato permite-nos medir simultaneamente a velocidade das ondas acústicas longitudinais e transversais.

b) PROPRIEDADES DO KCN

1) Considerações Gerais:

O interesse nos cristais de cianeto, especialmente KCN e NaCN, vem

de longa data; embora de forma esporádica.

Esse interesse inicial proveio da determinação da estrutura cristalina do KCN e NaCN que foi encontrada ser f_{cc} como a do KCl.

As primeiras tentativas foram de Bozarth⁽³⁷⁾ em 1922. O ponto de discussão estava centrado no fato do íon CN^- não ser esférico e o cristal apresentar uma estrutura cúbica. Dessa discussão participaram Cooper⁽³⁸⁾, Pauling⁽³⁹⁾ e Frenkel⁽⁴⁰⁾ inclusive tratando do CN^- como um defeito em KCl.

Recentemente, porém, os estudos de tais cianetos sofreram um grande impulso quando se observou que nesses cristais ocorrem duas transições de fase detectadas por medidas de calor específico⁽⁸⁾ e difração de raio X ⁽⁶⁾.

Para o KCN essas duas transições de fase ocorrem em 168K e 83K⁽⁶⁾.

2) A Fase Cúbica:

O cristal de KCN em temperaturas logo abaixo do ponto de fusão e baixas pressões possui uma estrutura pseudo-cúbica de face centrada, do tipo do NaCl⁽³⁾⁽⁴⁾. Por medidas de difração de raios X ⁽⁶⁾ o parâmetro de rede encontrado foi de $6,523\text{\AA}$. A distância média da ligação $C \equiv N$, de $1.17\text{\AA}$, foi medida por difração de neutrons⁽¹⁾⁽¹³⁾.

A forma elipsoidal do íon CN^- e a cristalização do KCN na mesma estrutura do cloreto de potássio chamou a atenção de diversos pesquisadores. Para explicar que a substituição do íon Cl^- (esférico), na rede do KCl, pelo íon CN^- (elipsoidal) poderia conduzir a mesma estrutura cristalina foram então levantadas três hipóteses:

a) Os íons CN^- giram livremente no sítio aniônico;

- b) os íons CN^- encontram-se, aleatoriamente, orientados ao longo das oito direções equivalentes $\langle 111 \rangle$ (diagonais da célula cúbica unitária) apresentando por essa razão, um efeito cúbico apenas macroscopicamente;
- c) os íons CN^- saltam caoticamente entre direções de mínima energia no sítio aniônico, como um rotor preso.

A hipótese b é contraditória aos resultados obtidos por difração de raios $\chi^{(3)}, (4), (5), (6)$ que asseguram uma simetria local cúbica.

Matsubara e Nagamiya⁽³³⁾, como foi mencionado na referência 8, calcularam teoricamente a barreira de energia, para uma rotação presa dos íons CN^- , em torno de $1,4 \text{ Kcal/mol}^{-1}$. Os resultados implicaram em uma entropia orientacional de $R \ln 8$ (ao longo das diagonais da célula cúbica) para os íons CN^- na fase cúbica com base nesses resultados foram explicadas as medidas termodinâmicas^{(8), (9), (10)} que apresentam uma variação de entropia de $\Delta S = R \ln 4$ para a transição de fase cúbico-ortorrômbica (em 168K para o KCN e 288K para o NaCN).

A hipótese do rotor livre foi definitivamente abandonada após os resultados encontrados por difração de neutrons^{(12), (13)}, em 180K e 295K para o NaCN. Na referência 12 os cálculos do fator de estrutura foram feitos supondo orientações definidas ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$) para os íons CN^- ; porém, os resultados não concordaram com os valores observados experimentalmente. Resultados conclusivos, mostrados na fig. (1), foram conseguidos expandindo a orientação dos íons CN^- em uma série de esféricos harmônicos⁽¹³⁾. Na fig. (1) podemos notar que em 295K o íon CN^- apresenta maior probabilidade de orientação na direção $\langle 111 \rangle$ para o KCN; e na direção $\langle 100 \rangle$ para o NaCN.

Fig. 1 - Dependência angular, no plano $[110]$ do cristal, da densidade de átomos C e N em uma esfera de Raio igual à metade do comprimento da ligação $\text{C} \equiv \text{N}$. Os erros resultantes de ajuste de parâmetros são da ordem de 10% nas regiões mais sensíveis (direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$). Ref.13

Entretanto em 180K a probabilidade de orientação dos íons CN^- , em KCN, é aproximadamente igual para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, o que nos leva a supor que em temperaturas próximas à de transição de fase os íons CN^- orientam-se de maneira semelhante em KCN e NaCN. Nota-se ainda que a direção $\langle 110 \rangle$ apresenta um mínimo de probabilidade de ocupação nos três casos. Os resultados teóricos do fator de estrutura baseados neste modelo justificam satisfatoriamente os resultados experimentais, confirmando assim a hipótese do rotor preso. Neste modelo os íons CN^- encontram-se em rotação presa entre orientações de mínima energia ($\langle 111 \rangle$ para temperaturas logo abaixo do ponto de fusão e $\langle 100 \rangle$ para temperaturas bem próximas à de transição de fase).

A grande amplitude média de oscilação dos íons K^+ e CN^- (comparadas com as observadas em cristais KBr e KCl), obtida por Rowe^{(12), (13)} e posteriormente confirmada por espalhamento inelástico de neutrons⁽¹⁵⁾, não pode ser explicado por um modelo harmônico de dinâmica de rede. Além dessa grande amplitude média de oscilação os íons CN^- , em cristais de KCN, executam movimentos libracionais. Em 180K a raiz quadrática média da amplitude de libração é de 24° .

O'Reilly e outros⁽¹⁶⁾ mediram com NMR o tempo τ e a energia E_R de reorientação (da fórmula de Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp[-E_R/KT]$) dos íons CN^- em KCN através do tempo de relaxação spin-rede do nitrogênio-14.

Os resultados conseguidos:

$$\tau \approx 2,3 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$E_R = 0,50 \pm 0,25 \text{ Kcal/mol}$$

corrigem os anteriormente apresentados por Fukushima⁽¹⁸⁾ que os obteve através da relaxação nuclear do carbono-13 em função da temperatura.

Usando técnicas de ultra-som, método Schaefer-Bergman, Haussühl⁽¹⁷⁾ mostrou que a velocidade de todas as ondas acústicas aumenta em KCN, a partir da transição de fase em 168K, com o aumento da temperatura. Como consequência as constantes elásticas C_{11} e C_{44} , ao contrário da C_{12} , diminuem com o decréscimo da temperatura. Entretanto nota-se que somente a constante elástica C_{44} , que está associada às ondas transversais propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$, tende a zero quando extrapolamos a curva até a temperatura de transição. Esse fenômeno corresponde a uma onda transversal com velocidade nula e, conseqüentemente, a um modo vibracional com frequência nula que ocasiona uma deformação permanente da rede e é responsável pela transição de fase. De acordo com Haussühl⁽¹⁷⁾ esse comportamento de C_{44} é atribuído a uma interação especial entre os íons CN^- ocasionadas por ativação térmica de vibrações libracionais e pelo processo de reorientação entre posições de mínima energia. Esses resultados foram confirmados por técnicas de ultra-som⁽¹⁹⁾ (pulso eco), espalhamento Brillouin⁽¹⁹⁾,⁽²⁰⁾ e espalhamento inelástico coerente de neutrons⁽²¹⁾. A grande diminuição da relação de Cauchy($C_{12}-C_{44}$) com o aumento da temperatura também foi justificada, por Haussühl⁽¹⁷⁾, como decorrente dos movimentos de librações térmicas e processo de reorientação dos íons CN^- .

Derivando dois parâmetros de ordem da probabilidade de ocupação das direções $\langle 110 \rangle$ pelos íons CN^- , Rewald e outros⁽¹⁹⁾ explicaram o comportamento das constantes elásticas C_{44} e C_{11} na fase cúbica. Ambos

os parâmetros acoplam-se linearmente com as deformações da rede e também explicam a variação de $(C_{11} - C_{12})/2$, citada em outros trabalhos.

Nos estudos da dinâmica do KCN e NaCN na fase cúbica, por espalhamento inelástico de neutrons⁽²¹⁾, os resultados conseguidos foram comparados aos do KBr (que possui estrutura e parâmetro de rede bem próximos aos do KCN). Os dois cianetos apresentam espalhamentos difusos, quando comparados aos do KBr. No entanto não foi possível detectar a existência de fonons óticos com espalhamento inelástico de neutrons. As frequências vibracionais óticas, transversal (TO) e longitudinal (LO), com $q = 0$ foram obtidos por reflexão do infravermelho. Com essas medidas, efetuadas em amostras policristalinas, obteve-se para os fonons TO e LO as energias de $17,0 \pm 0,6$ e $28,5 \pm 2,5$ MeV, respectivamente. Os resultados acima indicam que fonons não existem como uma bem caracterizada excitação em cianetos, para altas frequências e vetores de onda finitos. Esta anomalia é atribuída à alta anarmonicidade da rede, o que ocasiona um grande aumento nas interações fonon-fonon, principalmente para altas energias e vetores de onda finitos, diminuindo drasticamente o tempo de vida do fonon. Os resultados conseguidos para os ramos transversais acústicos $\langle 001 \rangle$ apresentam, baixa frequência, para $q < 0,5$, o que está consistente com os resultados obtidos para as constantes elásticas^{(17), (19)} e com a grande amplitude média de oscilação⁽¹²⁾.

Recentemente, Michel e Naudts⁽²²⁾, propuseram um modelo para explicar o comportamento das constantes elásticas^{(17), (19)} e dos fonons transversais acústicos⁽²¹⁾. A partir de uma hamiltoniana microscópica que considera o acoplamento rotacional-translacional em cris

tais moleculares (e em especial o KCN), os referidos autores mostraram que através desse acoplamento ocorre uma interação orientacional efetiva entre as moléculas não esféricas. As constantes elásticas (C_{11} e C_{44}) obtidas teóricamente considerando essas interações, concordam com os das refs. (17) e (19).

Nas medidas de espalhamento de neutrons⁽¹⁵⁾ mostrou-se que uma extensão do modelo acima pode explicar os resultados encontrados em um grande intervalo de frequências de fonons, confirmando assim uma forte interação indireta entre os íons CN^- .

Neste trabalho a atenuação ultrassônica foi medida, com a técnica do pulso eco, para frequências entre 10 e 50MHz na fase cúbica do KCN. O modelo proposto por Michel e Naudts⁽²²⁾ foi considerado afim de explicar a anomalia encontrada na atenuação.

Estudos das constantes elásticas de cristais mistos de $KCN_x:KCl_{1-x}$ foram feitos, usando a técnica do pulso eco^{(19), (27)}, nos limites de $x \rightarrow 0$ e $x \rightarrow 1$. Rewald e outros⁽¹⁹⁾ ao medirem o limite de estabilidade da fase cúbica de cristais de $KCN_x:KCl_{1-x}$, para $x > 0,94$, notaram que o mesmo deslocou-se para temperaturas mais baixas com o decréscimo de x . No outro limite de concentrações ($x = 0 \rightarrow 0,25$) Byer e Sack⁽²⁷⁾ mediram a velocidade e atenuação ultrassônica em KCl em função da concentração de íons CN^- , da temperatura do modo acústico e da deformação plástica. Os resultados são explicados em um modelo com o tensor dipolo elástico orientado ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e com o dipolo elétrico rigidamente fixo ao longo da direção $\langle 001 \rangle$. Para maiores concentrações a atenuação ultrassônica não pôde ser medida devido a um decaimento não excepcional dos ecos observados.

Em resumo, na fase pseudo-cúbica o íon CN^- em KCN, gira como um rotor preso entre posições de mínima energia. Em 295K a probabilidade de orientação é máxima na direção $\langle 111 \rangle$, enquanto que em 180K essa probabilidade é aproximadamente igual para as direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ ⁽¹³⁾. O tempo de reorientação em 300K, obtido pela relaxação spin-rede do nitrogênio 14 ⁽¹⁶⁾ é de $\tau_0 \approx 2,3 \times 10^{-10}$ s.

3) A Fase Ortorrômica:

A transição de fase estrutural cúbica-ortorrômica em KCN e NaCN foi inicialmente estudada por difração de raios X^{(3),(4)} em amostras policristalinas. A temperatura encontrada nestes trabalhos para a transição de fase foi de aproximadamente 210K para o KCN. Posteriormente essa temperatura foi corrigida para o valor de 168,3K⁽²³⁾. Abaixo dessa transição de fase os dois cristais, acima citados apresentam uma estrutura ortorrômica.

No KCN, a célula cúbica deforma-se de tal maneira que duas direções $\langle 100 \rangle$ passam a formar um ângulo de $79,5^\circ$ entre si, e de 90° em relação à terceira. Uma nova célula ortorrômica de corpo centrado pode ser então construída, conforme a fig. (2).

O volume da nova célula é de aproximadamente a metade do volume da célula pseudo-cúbica, contendo a metade dos átomos da célula cúbica original, mantendo assim, a densidade do cristal. Nesta transição, chamada ferroelástica, ocorre o alinhamento dos dipolos elásticos na direção $\langle 110 \rangle$ da célula pseudo-cúbica, equivalente à direção $\langle 010 \rangle$ da célula ortorrômica (eixo b).

Após a transição de fase, a forma cúbica macroscópica do cristal

Fig. 2 - Estrutura Ortorrômbica do KCN (Ref. (6) e 14)

mantêm-se ocasionando a formação de domínios com estrutura ortorrom
bica, o que provoca forte espalhamento da luz visível. Esse forte
espalhamento torna o cristal opaco⁽⁸⁾ fig. (3).

Medidas de calor específico⁽⁸⁾ e difração de raios $X^{(6)}$ em monocris-
tais, apresentaram uma curva de histerese para a transição ferroe
lástica, compatível com a formação de domínios. O tamanho médio
desses domínios foi estimado ser da ordem de $4000\text{\AA}$; e a amplitude
da curva de histerese em aproximadamente 5K, fig. (3).

A partir dos valores obtidos para o calor específico a variação da
entropia obtida para a transição de fase foi de $\Delta S = K \ln 4$. Pro
pôs-se então que na fase pseudo-cúbica, os dipolos CN^- encontram-se
saltando entre as direções $\langle 111 \rangle$ (como um rotor preso). Consideran
do as duas orientações possíveis para a ligação $C \equiv N$ obtemos uma
entropia orientacional de $K \ln 8$ para os $ions\ CN^-$ na fase cúbica.
Após a transição termoelástica, com o alinhamento dos dipolos elás
ticos na direção $\langle 110 \rangle$, o dipolo elétrico poderia reorientar-se nos
dois sentidos dessa direção; consequentemente teríamos uma variação
de entropia $\Delta S = K \ln 4$ para a transição. Baseados nesses resulta-
dos todos, que a entropia é descontínua⁽¹⁴⁾ e que o calor específi-
co é praticamente infinito^{(8), (10)} na transição de fase, vemos que
esta é uma transição de fase de primeira ordem.

Na transição de fase (168K) a frequência de reorientação dos dipo
los elétricos CN^- é possivelmente, da ordem de $\tau^{-1} > 10^6 s^{-1}$ ⁽²⁾.

Medidas da constante dielétrica do KCN mostram uma ligeira diminui
ção com o decréscimo da temperatura. Na transição de fase ferroe
lástica a constante dielétrica decresce, sem dispersão, de aproxima

Fig. 3 - Transição térmica de transparência em KCN (Ref. 8)

damente 10%⁽¹¹⁾. Julian⁽²⁶⁾, em cristais mistos de KCN:KCl, observou que a anomalia da constante dielétrica está de acordo com a formação de domínios nos cristais. Esta conclusão é baseada no fato de que a anomalia não é observada em cristais com concentrações superiores a 20% de KCl, nos quais não há a formação de domínios.

Cimino, Parry e Ubbelohde⁽⁶⁾, observaram que ao submeter um cristal de KCN a um "ciclo normal" (altas - baixas - altas temperaturas) os eixos do cristal persistem na transição de fase cúbico-ortorrômbico cúbico. Uma nova fase I, no entanto, ocorre quando o cristal é resfriado até alguns graus abaixo da temperatura de transição e, depois de aquecido até aproximadamente 3K acima da temperatura de transição, novamente resfriado ("ciclo composto"). Em diversas medidas obteve-se a coexistência das fases cúbica (C), intermediária (I) e ortorrômbica (R). As temperaturas de coexistência dessas fases são mostradas na fig. (4). Este comportamento era independente do tamanho do cristal, porém, para amostras maiores a forma cúbica era reobtida em temperaturas superiores. A fase intermediária, porém, não ocorre em cristais mistos de KCN:NaCN. Posteriormente, G. S. Parry⁽⁷⁾, mostrou que a estrutura dessa fase intermediária é monoclínica fig. (5). Suga, Matsuo e Seki⁽⁸⁾ mostraram que a "temperatura crítica", acima da temperatura de transição de fase, à qual o cristal deve ser aquecido para posteriormente obter-se a fase monoclínica, depende basicamente do estado físico do cristal, da velocidade de aquecimento e do tempo de permanência nessa temperatura. A anomalia encontrada nas medidas de calor específico em torno de 190K, foi atribuída a uma memória do cristal, supondo-se que somente então é que o cristal readquire

Fig. 4 - Limite das temperaturas de transição e co-existência de fases do KCN.
(Ref. 6)

$$a = 8.97 \text{ \AA}$$

$$c = 7.47 \text{ \AA}$$

$$b = 4.53 \text{ \AA}$$

$$\beta = 122^{\circ} 19'$$

Fig. 5 - Célula unitária monoclinica mostrada em relação à célula original do KCN. Esta figura foi idealizada desprezando algumas pequenas variações dimensionais e angulares (Ref. 7).

sua estrutura cúbica inicial.

Em síntese, após a transição de fase ferroelástica em 168K o cristal de KCN possui uma estrutura ortorrômbica. Nesta fase os dipolos elásticos encontram-se orientados ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ (da célula pseudo-cúbica primitiva); enquanto que os dipolos elétricos podem reorientar-se nos dois sentidos dessa direção. Quando submetidos a determinados "ciclos de temperaturas" os cristais de KCN, em temperaturas abaixo de 168K, apresentam estrutura monoclinica antes de adquirir a estrutura ortorrômbica.

4) A Fase de Baixas Temperaturas:

Suga⁽⁸⁾, Messer e Ziegler⁽¹⁰⁾ medindo o calor específico e entropia foram os primeiros a observar a segunda transição de fase em cristais de KCN e NaCN, respectivamente. Essas transições ocorrem em 170K para o NaCN e 83K para o KCN. A variação da entropia do KCN nessa transição de fase, calculada por Suga⁽⁸⁾, integrando a curva de calor específico, é da ordem de $\Delta S = K \ln 2$. Este resultado foi a base para a suposição do alinhamento dos dipolos elétricos CN^- , o que equivale à perda de dois graus de liberdade.

Visto que na transição de fase em 83K a entropia não apresenta descontinuidade⁽¹⁴⁾, enquanto que o calor específico apresenta uma descontinuidade finita⁽⁸⁾, vemos que esta é uma transição de fase de segunda ordem.

Baseados na teoria do campo médio e supondo somente interações elétricas dipolo-dipolo entre os íons CN^- , Suga e outros⁽⁹⁾, sugeriram que nesta nova fase ocorre um alinhamento ferroelétrico (estado com

pletamente ordenado).

Medidas de espalhamento Raman⁽²⁴⁾ em KCN indicaram que nesta transição de fase a célula unitária dobra de tamanho, consequentemente diminuindo pela metade a zona de Brillouin, dando origem a novas bandas permitidas no espectro Raman. Estas bandas seriam tanto mais acentuadas quanto mais baixa a temperatura, indicando um alinhamento gradual a partir da transição de fase. Dultz⁽²⁴⁾ explicou a banda em 180cm^{-1} como sendo devida a uma ordenação de curto alcance acima da transição de fase.

Posteriormente, as mesmas características somente foram observadas, por espalhamento Raman⁽²⁵⁾, em cristais mistos de $\text{KCN}_x:\text{KCl}_{1-x}$ para valores de x acima de 0,79. Essas bandas, em 120cm^{-1} e 180cm^{-1} , tornam-se mais acentuadas para pequenas concentrações de KCl ($x \rightarrow 1$). Durand e Lüty⁽²⁵⁾, porém, atribuíram essas bandas a duas oscilações torsionais dos CN^- . Tentativamente eles concluíram ainda que essas bandas são devidas a oscilações torsionais de moléculas CN^- , com orientação $\langle 110 \rangle$, no plano $\langle 001 \rangle$ (para a banda de 120cm^{-1}) e perpendicular a este plano para a banda de 180cm^{-1} .

Na transição de fase, em 83K, a constante dielétrica do KCN sofre uma queda abrupta de aproximadamente 10%. Em cristais mistos de KCN:KCl essa diminuição foi observada até concentrações de aproximadamente 20% de KCl. Esse efeito é atribuído ao alinhamento dos dipolos CN^- . Por não se observar nenhuma divergência na constante dielétrica, mesmo para concentrações de KCl maiores que o valor crítico onde o cristal não forma domínios, um ordenamento ferroelétrico é improvável.

Em medidas recentes de EPR⁽⁵⁾, analisando o comportamento do ion

HCN^- em cristais de KCN, constatou-se um alinhamento anti-ferroelétrico dos íons CN^- em 83K e mais baixas temperaturas. Este resultado concorda com aqueles anteriormente obtidos por D'Alitz⁽²⁴⁾ (por espalhamento Raman) e por Rowe e outros⁽²¹⁾ (por difração de neutrons). Em resumo, na fase de Baixas Temperaturas ocorre o ordenamento dos dipolos elétricos CN^- nos cristais de KCN. Trabalhos recentes indicam, como mais provável, que esse alinhamento é anti-ferroelétrico.

CAPÍTULO II

EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Técnica Experimental

As medidas de atenuação e velocidade ultrassônicas foram efetuadas usando a técnica usual do pulso eco, com um único transdutor⁽⁴³⁾.

A técnica do pulso eco consiste em introduzir um pulso de curta duração, em relação ao tempo de trânsito do pulso na amostra, de ondas de deformação elástica, normal a duas faces paralelas da amostra. Para transmitir esse pulso à amostra acopla-se, usando um segundo meio elástico, um transdutor (de material piezoelétrico) a uma das faces paralelas da amostra fig. (6). Um gerador pulsado, com a frequência fundamental do transdutor ou um de seus harmônicos ímpares, aplica um sinal elétrico às faces do transdutor que, por efeito piezoelétrico, produz a onda de deformação elástica que irá propagar-se na amostra. O pulso inicial percorre a amostra sendo quase totalmente refletido na interface ar-amostra e retorna à interface transdutor amostra. Então, uma pequena parte da energia do pulso é convertida em energia elétrica, pelo transdutor; a restante é refletida e volta a propagar-se na amostra. Esse processo se re-

Fig. 6 - Acoplamento típico, na montagem com Único transdutor

pete até que o pulso seja totalmente atenuado. O sinal elétrico, convertido pelo transdutor, é amplificado por um receptor apropriado, e o resultado observado num osciloscópio. As reflexões múltiplas, resultantes desse pulso, indicam quão rapidamente os ecos sucessivos decrescem em amplitude, em termos de tempo ou distância percorrida. Assim, o transdutor é a fonte do pulso inicial e o receptor dos ecos sucessivos decorrentes dele. Um ecograma típico é mostrado na fig. (7).

Cada pulso eco observado, em um osciloscópio, é a envoltória de uma onda de alta frequência, retificada, que percorreu a amostra.

Se a energia absorvida no acoplamento transdutor amostra, espalhada ou perdida nas reflexões, for desprezível comparada à energia absorvida pela amostra, a razão na qual ecos sucessivos decrescem em amplitude é a medida da atenuação, da onda de deformação elástica na amostra.

O tempo transcorrido entre dois ecos sucessivos é o tempo gasto pelo pulso para percorrer duas vezes (ida e volta) a amostra; o que permite, a partir do conhecimento da espessura da amostra, obter a velocidade de propagação do pulso ultrassônico.

b) Preparação de Amostras e Acoplamento

Cristais de KCN e $\text{KCN}_x:\text{KCl}_{1-x}$ foram crescidos nos laboratórios do IFQSC, pelo método de Czochralki. Esses cristais são facilmente cliváveis nas direções $\langle 100 \rangle$.

As amostras usadas nas medidas de velocidade e atenuação ultrassônica, para várias frequências, em função da temperatura tinham di

Fig. 7 - Ecograma típico de atenuação ultrassônica com a técnica do pulso eco, com exponencial calibrada (amostra: KCN; Freq. 30MHz; Temp. 300K)

mensões de aproximadamente 8×8 mm e espessura variando entre 4.2 e 10 mm. As amostras usadas, foram clivados na direção $\langle 100 \rangle$.

Considerando que, para a obtenção de um bom ecograma, paralelismo e polimento de duas faces da amostra são de fundamental importância, após serem clivados, as amostras foram polidas em duas etapas.

Na primeira delas usamos alumina com óleo Tellus-11, em uma máquina de polir fabricada em nossa oficina.

Na segunda etapa (de polimento mais fino). Repita-se a operação, em outra politriz semelhante, porém usando uma solução de óxido de zinco com o mesmo óleo.

Devido à sua natureza altamente higroscópica, após o polimento as amostras eram mantidas no óleo até o instante de serem acopladas, quando então eram totalmente limpas e secas. Quando não se obti-

nham bons acoplamentos, geralmente, era necessário repetir o processo de polimento.

As amostras foram acopladas aos transdutores com Polyethilenglycol 1000 que, em temperaturas pouco acima da ambiente se liquifaz, facilitando o acoplamento. Considerou-se um bom acoplamento quando se obtinha, na tela de um osciloscópio, entre 10 e 15 ecos com decaimento exponencial.

A seguir as amostras eram colocadas em um sistema com um cabeçote fig. (8), onde se fazia vácuo da ordem de 10^{-4} mmHg, e resfriadas num intervalo de temperaturas entre 300K e 150K; medidas com um termopar de cobre constantan com referência em gelo (≈ 273 K).

c) Medidas de Atenuação e Velocidade Ultrassônica

Todas as medidas foram efetuadas usando transdutores de quartzo corte X (que geram ondas de deformação elástica longitudinal) e frequência fundamental 10MHz. Os transdutores, fabricados pela Valpey Quartz Inc. de Massachusets, tinham diâmetro de 6,25mm. Os eletrodos, foram feitos por vaporização de ouro, em nosso laboratório.

A amostra acoplada ao transdutor era pressionada, contra um reservatório onde se colocava nitrogênio líquido, pelo transdutor que, por sua vez, era pressionado pelo eletrodo-guia do cabeçote fig. (9). Quando no sistema de vácuo, a amostra era resfriada colocando N_2 líquido, quase continuamente, no reservatório.

A variação da temperatura entre 170K e 300K e, às vezes, até 150K foi medida com um termopar de cobre-constantan cuja saída foi ligada

Fig. 9 - Cabeçote adaptável ao sistema da fig. (8)

da em um milivoltímetro Philips-PM 2440. A medida obtida era amplificada 35 vezes e lançada no canal X de um registrador XY, da Helwett-Packard modelo 7044A. O sistema, após ser resfriado, era aquecido naturalmente ou, às vezes, passando ar no reservatório de N_2 até atingir a temperatura ambiente. Este aquecimento lento elimina problemas de grandes gradientes de temperatura na amostra.

O sinal elétrico pulsado, aplicado ao transdutor, era gerado por um Modulador e Receptor de pulsos MATEC; modelo 6600, juntamente com uma unidade encaixável MATEC, modelo 760 (para frequências entre 10 e 90 MHz). Foram usados pulso com largura entre 1,5 e 3,0 μs nas frequências de interesse. A potência do pulso variava de 1460w, em 10MHz, a 1240w em 70MHz. A frequência de repetição dos pulso foi controlada, no próprio MATEC-6600, em 500Hz. Entretanto, algumas vezes, usou-se um gerador Philips, PM-5126, em frequências aproximadamente igual a frequência dos ecos (entre 250KHz e 400KHz), para monitorar a emissão de pulsos. Os sinais das múltiplas reflexões (ecos) eram captados pelo receptor da unidade encaixável que possui um amplificador FI. Estes sinais eram novamente amplificados, no amplificador F.I. da unidade principal, que possui um ganho nominal de 90db, com controle de 50db.

A saída deste amplificador conectou-se o sincronizador principal e gerador de exponencial MATEC - modelo 1204. Este aparelho sobrepõe ao eco-grama um sinal com decaimento exponencial com controle contínuo de 0,001db/ μs a 5db/ μs . Um osciloscópio NORDMENDE - GBO - 3326, sincronizado pelo MATEC, modelo 1204 ou 6600, receitava o sinal resultante, o que permitia ajustar o acoplamento para obter o decaimento exponencial dos ecos. As medidas de atenuação eram

feitas ajustando a exponencial calibrada sobre o ecograma fig. (7). Apesar da precisão nas medidas de atenuação, com este sistema, ser da ordem de 0,1%, aproximadamente, quando efetuadas em função da temperatura apresentaram resultados não reprodutíveis. Observou-se posteriormente, que era devido ao registro não contínuo da atenuação em função da temperatura. Com o uso do Medidor Automático de Atenuação MATEC, modelo 2470A, esse registro foi possível e os dados anteriores esclarecidos, como veremos na outra seção.

Assim, o gerador de exponencial MATEC, modelo 1204, foi usado, neste trabalho, somente para assegurar um decaimento exponencial do ecograma, ou seja, para obter bons acoplamentos. Então, uma vez obtido isso procediam-se as medidas da seguinte maneira:

i) Medidas de Atenuação:

Como mencionado um Medidor automático de atenuação MATEC, modelo 2470A, era acoplado à saída do modulador e receptor MATEC, modelo 6600, e sincronizado por este. Sua saída, conectada ao modo Z do osciloscópio NORDMENDE (onde se via o ecograma), permitia intensificar a luminosidade e selecionar alguns ecos. Selecionados dois ecos quaisquer, de interesse, do ecograma o aparelho obtinha o logaritmo da razão entre as amplitudes dos ecos, o que nos dá a atenuação relativa. O primeiro eco selecionado (eco de referência) era ajustado até apresentar atenuação zero na escala mais sensível do aparelho. Essa atenuação era representada por um sinal d_c , medido diretamente num mostrador graduado de 0 a 1, com divisões de 0,01. A atenuação, em decibéis (db), era obtida multiplicando o sinal do mostrador pela escala previamente selecionada ($\times 1$; $\times 2$; $\times 5$; $\times 10$ ou $\times 20$). O registrador automático de

atenuação, que possui uma saída para registrador XY, foi acoplado ao canal Y do registrador Hewlett-Packard, modelo 7044A, onde no canal X havia sido conectado o sinal amplificado do termopar. A cada 10 divisões do mostrador correspondiam 1,25mV. As medidas foram efetuadas nas escalas x10 ou x20 (fundo de escala 10db ou 20db) e escala Y do registrador em 0,5mV/cm, o que permitia uma sensibilidade de aproximadamente 0,03db e 0,05db, respectivamente. O diagrama de blocos dos equipamentos usados nestas medidas é mostrado na fig. (10).

ii) Medidas de Velocidade:

Nas medidas da velocidade ultrassônica o gerador Philips - PM-5126 sincronizava um Gerador de Duplo Atraso e Divisor de Dêcada Matec, modelo 122B, que por sua vez sincronizava o modulador e receptor e um osciloscópio Siemens, com dois canais de entrada vertical. À saída do Gerador de Duplo Atraso e Divisor de Dêcada ligava-se o modo z do osciloscópio o que permitia intensificar e seleccionar alguns ecos do ecograma, previamente obtido do Gerador de Exponencial em uma das entradas verticais. Seleccionava-se, então, dois ecos, neste trabalho 1º e 2º, e media-se o tempo entre eles na tela do osciloscópio. A seguir, variava-se o gerador, PM-5126, até que o período do sinal gerado fosse próximo ao tempo entre os ecos, medido anteriormente. Este período era lido diretamente em um contador Nordmende, na escala de microsegundos, com sensibilidade de 0,00001s. Feito isto, o Divisor de Dêcadas era colocado na posição Direta (até então encontrava-se na posição Dividida). Nesta posição observava-se, na tela do osciloscópio, a superposição quase total dos ecos se

leccionados⁽²⁹⁾. Então ajustava-se o osciloscópio para obter a superposição total.

A segunda entrada vertical do osciloscópio conectava-se o,Recep-
tor-Monitor da unidade encaixável, assim, era possível obser-
var e, com outro ajuste do gerador, superpor os sinais de RF
dos ecos selecionados. Assim, o tempo observado no contador era
o tempo gasto pelo pulso ultrassônico para percorrer a amostra
(ida e volta), e a velocidade v pode ser obtida como segue:

$$v = n \frac{2l}{t} \quad (1)$$

onde $n \rightarrow$ número de idas e voltas, do pulso ultrassônico, entre
os ecos selecionados

$l \rightarrow$ largura da amostra

$t \rightarrow$ tempo obtido no contador

No nosso caso, por problemas técnicos, usamos $n = 1$, e frequên-
cia de 30MHz.

As medidas em função da temperatura foram efetuadas ajustando
o gerador, para superpor os sinais de RF a cada temperatura, e
anotando o tempo do contador.

Neste caso a velocidade foi calculada como se segue:

$$v = 2 l_0 \frac{(1 + \gamma(T)\Delta T)}{t} \quad (2)$$

onde $l_0 \rightarrow$ comprimento da amostra na medida anterior

$\gamma(T) \rightarrow$ coeficiente de expansão térmica, dependente da tem-
peratura T (valores obtido na Ref. (17))

$\Delta T \rightarrow$ diferença entre a temperatura em que a medida era efetuada, e a da medida anterior

Um diagrama de blocos dos equipamentos utilizados, nestas medidas, é dado na fig. (11).

Fig. 10 - Diagrama de blocos dos equipamentos de medida de atenuação ultrassônica

Fig. 11 - Diagrama de blocos dos equipamentos de medida de velocidade ultrassônica

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo analisaremos os resultados experimentais obtidos.

a) Considerações Gerais

Nas medidas de atenuação e velocidade ultrassônica as amostras, preparadas como já foi descrito anteriormente, foram submetidas a seguidos ciclos de temperatura (resfriamento seguido de um aquecimento natural de aproximadamente 3 horas). Quando nestes ciclos passava-se a temperatura de transição de fase (168K), ocorria o desaparecimento do ecograma.

O reaparecimento do ecograma ocorria quando as amostras eram aquecidas a temperaturas superiores a 168K. A temperatura de reaparecimento do ecograma depende da espessura da amostra.

Isto deve-se ao fato de que a temperatura em que o cristal de KCN readquire totalmente sua forma pseudo-cúbica depende do tamanho da amostra, como foi descrito nas referências (6) e (8). Após alguns ciclos de temperatura, com a temperatura mínima de resfriamento acima de 168K, essa temperatura pôde ser passada, algumas vezes, sem que ocorresse o desaparecimento do ecograma. Dessa maneira, foi possível resfriar as amostras até aproximadamente 140K, quando desapareceu o ecograma. Esses ciclos de temperatura foram realizados para obter a repetição das curvas de atenuação ultrassônica em função da temperatura. Essa repetição foi conseguida, em média, após o quinto ciclo.

b) A Atenuação Ultrassônica

A atenuação ultrassônica em função da temperatura, frequência e largura das amostras, no KCN, é mostrada nas figs. (13) a (19).

Nessas figuras focalizaremos nossa atenção principalmente nos dois seguintes aspectos:

- i) o fenômeno de histerese observado nas figs. (13) a (15), (17) e (19).
- ii) o comportamento oscilatório da atenuação em temperaturas acima de 245K (figs. (13) a (19)).

1) A Histerese na Atenuação Ultrassônica:

O efeito de histerese nas curvas de atenuação (figs. (13) a (15), (17) e (19)) acentua-se à medida que as amostras são submetidas aos diversos ciclos de temperatura (descritos anteriormente). Esse fenômeno ocorre somente quando a temperatura mínima de resfriamento é inferior a 200K aproximadamente. Quando resfriávamos até temperaturas abaixo de 168K (transição de fase ferroelástica), o efeito da histerese, no KCN, é observado mais rapidamente. Ou seja, é observado desde os primeiros ciclos de temperatura.

Tal processo, porém, não foi empregado nos primeiros ciclos pois as amostras se clivavam; em uma direção paralela à de propagação do pulso ultrassônico.

2) Comportamento Oscilante da Atenuação Ultrassônica:

Em temperaturas acima de 245K a atenuação ultrassônica em

função da temperatura apresentou comportamento oscilatório. Esse comportamento, que até o momento era desconhecido, foi o que motivou a execução deste trabalho. Com o intuito de esclarecê-lo, as medidas de atenuação (nessas temperaturas) foram realizadas em função dos seguintes parâmetros: temperatura, largura das amostras, frequência do pulso ultrassônico e ecos selecionados para efetuar as medidas.

2.1) Dependência com a Temperatura:

O período de oscilação da atenuação ultrassônica varia diretamente com a temperatura (figs. (13) a (19)).

Para se obter a repetição de uma medida, da região oscilante, é necessário que as temperaturas mínimas de resfriamento das medidas a serem comparadas sejam aproximadamente iguais. A taxa de variação da temperatura tem que ser suficientemente lenta devido à "inércia" do sistema de medida. Se as amostras forem resfriadas ou aquecidas muito rapidamente o período de oscilação da atenuação pode ser alterado.

2.2) Dependência com a Largura das Amostras:

O período de oscilação da atenuação ultrassônica varia inversamente com a largura das amostras. Essa dependência pode ser notada comparando-se as figs. (13), (14) e (15) com as figs. (16), (17) e (18) respectivamente.

2.3) Dependência com a Frequência do Pulso Ultrassônico:

A atenuação ultrassônica foi medida nas frequências de

10MHz, 30MHz e 50MHz do pulso ultrassônico. Essas medidas são mostradas nas figs. (13), (14), (15) e nas figs. (16), (17) e (18), respectivamente. Comparando entre si as figs. (13), (14) e (15) ou as figs. (16), (17) e (18) nota-se que o período de oscilação a atenuação varia na razão inversa do aumento ou diminuição da frequência.

2.4) Dependência com os Ecos Seleccionados:

Como já mencionamos, as medidas da atenuação ultrassônica foram obtidas através da atenuação relativa entre dois ecos previamente seleccionados.

Constatou-se que o comportamento oscilatório da atenuação somente era obtido a partir de um determinado eco. Para o caso do KCN, entre 245K e 300K aproximadamente, o primeiro eco a oscilar é o quarto. Assim, quando seleccionados dois ecos quaisquer, anteriores ao quarto, não foi possível detectarmos a região oscilante da atenuação. Os resultados mostrados nas figs. (13) a (19) foram conseguidos da atenuação relativa entre o 2º e o 4º eco. A partir do 4º eco todos os demais oscilarão no mesmo intervalo de temperatura e em fase, pois cada eco é o reflexo do anterior (a comprovação experimental de tal fato foi realizada posteriormente⁽³⁰⁾).

Em resumo a atenuação ultrassônica em função da temperatura apresenta uma histerese entre 168K e 300K. Um comportamento oscilante, da atenuação, foi observado entre 245K e 300K aproximadamente. O pe-

modo de oscilação da atenuação varia inversamente com a frequência e largura das amostras e é maior em temperaturas mais altas.

c) A Velocidade Ultrassônica

A medida da velocidade ultrassônica em KCN, pelo método descrito anteriormente, foi feita com ondas longitudinais propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$. O resultado é mostrado na fig. (20). A fig. (19) é a medida da atenuação obtida simultaneamente com a de velocidade. Por razões experimentais a medida da velocidade foi efetuada selecionando-se o 1º e 2º ecos e na frequência de 30MHz. Na medida da atenuação foram selecionados o 2º e o 4º ecos.

Comparando-se as figs. (19.a) e (19.b) nota-se que ambas apresentam um efeito de histerese semelhante.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo procuraremos explicar, tanto quanto possível, os resultados experimentais obtidos e descritos no capítulo anterior.

a) A Atenuação Ultrassônica

Nesta secção analisaremos as curvas da atenuação ultrassônica em função da temperatura, focalizando essencialmente a histerese observada e o comportamento oscilatório.

1) A Histerese na Atenuação:

O fenômeno de histerese observado nas curvas de atenuação ultrassônica em KCN, apresenta aspectos, até o momento, contraditórios. Isto porque as amostras ao serem aquecidas apresentam uma atenuação inferior àquela durante o resfriamento (por exemplo fig. (19)); enquanto que a velocidade durante o aquecimento é também inferior à do resfriamento, fig. (20). O normal, porém, seria que para um tempo maior de percurso do pulso ultrassônico na amostra, a atenuação fosse maior. Isto porque passando um tempo maior num sólido o pulso deve ser mais atenuado. Suspeita-se, no entanto, que abaixo de determinadas temperaturas podem ocorrer mudanças nas propriedades do cristal. É importante lembrar que a histerese sómente é observada quando as amostras são resfriadas abaixo de 210K aproximadamente. Convém ressaltar que a primeira determinação da temperatura de transição de fase foi em torno de 213K. Desta maneira é possível supor que ocorrem mudan

ças, até o momento desconhecidas. Tais mudanças poderiam estar associadas a defeitos macroscópicos⁽⁴¹⁾. No entanto, baseados em nossos resultados, não foi possível explicar com base segura como seriam tais mudanças. Porém, procuraremos em trabalhos posteriores estudar tais mudanças, usando outras técnicas.

2) O Comportamento Oscilatório da Atenuação:

Além do efeito de histerese, já mencionado, observamos que a atenuação ultrassônica em função da temperatura apresentou um comportamento oscilante na região de altas temperaturas (acima de 245K). Este comportamento, a princípio desconhecido, foi posteriormente explicado: é decorrente da superposição de duas ondas acústicas, uma transversal e uma longitudinal, propagando-se no cristal. Como se sabe nos cristais de KCN a variação, com a temperatura, da velocidade de uma onda acústica transversal é maior que a de uma onda longitudinal. Devido à esse comportamento diferente das duas ondas quando variamos a temperatura obtemos seguidamente superposições construtivas e destrutivas.

Essas ondas são geradas e detectadas em forma de pulsos por um único transdutor, como explicaremos na próxima seção. Com base no anterior o comportamento oscilatório pode ser explicado como segue:

2.1) Dependência com a Temperatura:

A diminuição do período de oscilação da atenuação em temperaturas mais baixas figs. (13) a (19) é devido à maior variação da velocidade da onda transversal em relação à longitudinal nessas temperaturas. Assim as superposições ocor-

rem em intervalos de temperatura menores.

O intervalo de temperatura onde se observam as oscilações depende da largura dos pulsos, sendo que para pulsos mais largos maior será o intervalo.

2.2) Dependência com a Largura da Amostra:

Quanto maiores forem as amostras usadas maior será o tempo de trânsito dos pulsos ultrassônicos; conseqüentemente para variações relativas menores entre as velocidades das ondas teremos as superposições. Desta maneira o período de oscilação da atenuação será menor quanto maior for a amostra.

Isto é observado comparando-se as figs. (13), (14) e (15) com as figs. (16), (17) e (18), respectivamente.

2.3) Dependência com a Frequência do Pulso Ultrassônico:

Sabe-se que a velocidade de uma onda acústica é dada por

$$v = \lambda \cdot f$$

λ - comp. de onda
 f - frequência

Assim, um aumento na frequência implica em uma diminuição do comprimento de onda. Conseqüentemente, é necessário uma menor variação relativa das velocidades para ocorrerem as superposições (comparar as figs. (13), (14) e (15) e as figs. (16), (17) e (18)).

2.4) Dependência com o Eco Seleccionado:

A determinação do primeiro eco a oscilar em uma dada tempe-

ratura, é dada pela razão entre as velocidades das ondas longitudinais e transversais. Quando desconhecida esta razão a determinação deve ser feita experimentalmente.

É importante saber exatamente qual o primeiro eco que está oscilando para obter a diferença de percursos entre as duas ondas. Isto porque a onda mais lenta deverá percorrer a amostra menos vezes que a outra. A razão entre os percursos das ondas longitudinal e transversal será dado por

$$\frac{x_L}{x_T} = n \quad n - \text{inteiro}$$

onde $x_L \rightarrow$ percurso na amostra da onda longitudinal
 $x_T \rightarrow$ percurso na amostra da onda transversal
 $n \rightarrow$ ordem do eco

Como veremos no próximo capítulo temos que conhecer x_L e x_T para obter uma das constantes elásticas.

b) A Velocidade Ultrassônica

A fig. (20) mostra a variação com a temperatura da velocidade de uma onda longitudinal propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$, de um cristal de KCN. A histerese na velocidade acreditamos ser também decorrente de mudanças nas propriedades do cristal, quando resfriado. Tais mudanças, como mencionamos, poderiam estar associadas a defeitos macroscópicos.

A partir dos resultados mostrados na fig. (20) calculamos a constante elástica C_{11} (que está associada à essa onda longitudinal). Na fig. (21) os valores da constante elástica C_{11} , que obtivemos, são

comparadas àqueles da ref. (17). Acreditamos que a histerese não foi detectada anteriormente, por não submeterem as amostras a diversos ciclos de temperatura.

c) Emissão e Superposição das Ondas Acústicas

Nesta secção procuraremos explicar como são gerados e como se superpõe as ondas acústicas responsáveis pelo comportamento oscilatório da atenuação ultrassônica.

1) Emissão das Ondas Acústicas:

Como já mencionamos as ondas acústicas, no nosso experimento, foram geradas e detectadas por um único transdutor. Foram usados transdutores de quartzo, corte X. Esses transdutores são discos de 6,25mm de diâmetro, que deveriam gerar somente ondas longitudinais. No entanto, esta condição somente é satisfeita quando a área do eletrodo é muito menor que a do transdutor fig. (12.a). Isto porém implica em uma considerável perda de potência e, por essa razão, não se obtêm bons ecogramas para efetuar as medidas. Comumente usa-se dois tipos de transdutores:

- i) transdutores com dois eletrodos coaxiais em uma das faces. O eletrodo externo encontra-se em contato elétrico com a face posterior, que também é um eletrodo fig. (12.c).
- ii) transdutores em que cada uma das faces é um dos eletrodos fig. (12.d).

Para os transdutores do segundo tipo é fácil ver que a uma compressão, em toda a face, na direção X está associada uma dilatação radial e vice-versa fig. (12.e). Teríamos assim uma onda

Fig. 12 - a) transdutor de quartzo corte X, para gerar somente ondas longitudinais

b) modo de vibração

c) transdutor com eletrodos coaxiais em uma das faces

d) transdutor usando toda a área das faces como eletrodos

e) modos prováveis de vibração dos transdutores (c) e (d)

principal (de acordo com o corte do transdutor) e outra secundária.

Nos transdutores com eletrodos coaxiais além desse efeito, que ocorre devido ao tamanho do eletrodo central, poderemos ter uma componente do campo elétrico na direção Y . Essa componente, por sua vez, forçaria a vibração transversal do cristal.

Uma análise análoga pode ser feita em transdutores corte Y (para ondas transversais).

Desta maneira os transdutores mais usados podem gerar mais de um tipo de onda em função dos eletrodos, por exemplo:

corte $X \rightarrow$ ondas longitudinais e transversais (a polarização das ondas transversais é desconhecida)

corte $Y \rightarrow$ ondas transversais (com polaridade que podemos conhecer) e ondas longitudinais.

Nestes casos a amplitude das ondas secundárias é muito menor que a da principal.

2) Superposição das Ondas Acústicas:

2.1) Considerações Gerais:

Acreditamos que o comportamento oscilatório da atenuação ultrassônica, devido à superposições sucessivas de dois pulsos acústicos, em função da temperatura não foi observado anteriormente porque:

- 1) as medidas foram realizadas em materiais que não possuem transição estrutural de fase. Portanto, a varia-

ção relativa da velocidade das ondas acústicas (longitudinal e transversal) com a temperatura é muito pequena. Assim, não ocorreriam as superposições.

- II) no caso de materiais com transição estrutural de fase, pelo menos, a velocidade de uma das ondas acústicas tende a zero em temperatura próximas à de transição. Neste caso a não observação do efeito pode ser devido à escolha inadequada dos ecos, para realizar as medidas.
- III) as medidas comumente não são registradas continuamente em função da temperatura. Usa-se uma curva exponencial calibrada, que se superpõe ao ecograma, o que fornece somente a atenuação média. Mascarando a oscilação que poderia haver.

Para essas razões o efeito despertou grande interesse e motivou este trabalho. Como veremos a seguir é possível, a partir do conhecimento da velocidade de uma das ondas acústicas em função da temperatura, obter a velocidade da outra onda através das curvas de atenuação.

3) Análise da Superposição:

Como já foi visto, é possível que ao excitarmos eletricamente um transdutor este gere mais de um tipo de onda de deformação elástica; por exemplo uma onda longitudinal e uma transversal.

Descrevendo-as, respectivamente, por

$$Y_L = A_L \sin(\omega_L t - k_L x_L) \quad (IV-1)$$

e

$$Y_T = A_T \text{ sen}(\omega_T t - k_T x_T) \quad (IV-2)$$

Quando estas duas ondas atingirem simultaneamente o transdutor, a onda detectada por este será a resultante da superposição, das ondas incidentes, que é dada por

$$Y = Y_L + Y_T = A_L \text{ sen}(\omega_L t - k_L x_L) + A_T \text{ sen}(\omega_T t - k_T x_T)$$

Visto que o transdutor e o amplificador de recepção estão sintonizados na mesma frequência, que para um transdutor corte X será ω_L (por exemplo), somente serão detectadas sinais com esta frequência.

Logo, fazendo $\omega_L = \omega_T = \omega$, temos

$$Y = \text{sen}\omega t |A_L \cos k_L x_L + A_T \cos k_T x_T| - \cos\omega t |A_L \text{ sen} k_L x_L + A_T \text{ sen} k_T x_T| \quad (IV-3)$$

que pode ser escrita na seguinte forma

$$Y = C \text{ sen}(\omega t - \phi) \quad (IV-4)$$

onde

$$\begin{aligned} C &= \{ |A_L \cos k_L x_L + A_T \cos k_T x_T|^2 + |A_L \text{ sen} k_L x_L + A_T \text{ sen} k_T x_T|^2 \}^{1/2} \\ &= |A_L^2 + A_T^2 + 2A_L A_T \cos(k_T x_T - k_L x_L)|^{1/2} \end{aligned} \quad (IV-5)$$

e

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{A_L \operatorname{sen} k_L x_L + A_T \operatorname{sen} k_T x_T}{A_L \operatorname{cos} k_L x_L + A_T \operatorname{cos} k_T x_T} \quad (\text{IV-6})$$

Para o caso de estarmos usando um transdutor corte X ou corte Y podemos assumir

$$A_L \gg A_T \quad \text{ou} \quad A_T \gg A_L \quad (\text{IV-7})$$

respectivamente.

Consideraremos somente o primeiro caso, isto é, o do transdutor corte X, pois para os dois casos a análise é semelhante.

Neste caso, expandindo a eq. (IV-5), temos

$$C \approx A_L + A_T \cos(k_T x_T - k_L x_L) \quad (\text{IV-8})$$

Na equação acima k_T e k_L dependem da temperatura (θ). Portanto, se essa dependência for diferente para cada um, a amplitude C oscilará para uma variação da temperatura.

Lembrando que

$$k = \frac{2\pi f}{v} \quad \text{e} \quad v^2 = \frac{C}{\rho}$$

onde $f \rightarrow$ frequência

$v \rightarrow$ velocidade

$\rho \rightarrow$ densidade do meio

$C \rightarrow$ constante elástica

temos

$$C \approx A_L + A_T \cos \left| 2\pi f \left(\frac{x_T}{v_T} - \frac{x_L}{v_L} \right) \right| \quad (IV-10)$$

o que nos dá máximos de amplitude para

$$2\pi f \nu \left(\frac{x_T}{\sqrt{C_T}} - \frac{x_L}{\sqrt{C_L}} \right) = 2\pi m \quad \text{onde } m = 1, 2, \dots \quad (IV-11)$$

Os pontos de máximas e mínimas amplitudes são representados nas medidas de atenuação por pontos de mínima e máxima atenuação respectivamente.

Sabemos (pelas refs. (17) e (19)) que a velocidade de uma onda acústica transversal, propagando-se na direção 100 em um cristal de KCN, se anula quando o resfriamos até a temperatura de transição de fase ferroelástica. Além disso, a velocidade de uma onda acústica longitudinal varia aproximadamente 10% nesse intervalo de temperatura. Por essa razão foi possível observarmos as oscilações na atenuação ultrassônica.

Em síntese, o fenômeno de histerese, encontrado nas curvas de velocidade e atenuação ultrassônica, não pode ser explicado a partir de nossos dados ou de outros até o momento conhecido.

O comportamento oscilatório da atenuação é causado pela superposição de duas ondas elásticas que se propagam no cristal: uma longitudinal e uma transversal. Estas ondas são geradas e detectadas pelo transdutor. As superposições sucessivas ocorrem devido a variação relativa da velocidade das ondas, com a temperatura. Como veremos no próximo capítulo é possível calcular com

grande precisão a velocidade da onda transversal, levando-se em conta o período de oscilação da atenuação.

CAPÍTULO V

MÉTODO PARA A OBTENÇÃO DE UMA CONSTANTE ELÁSTICA PELA
ATENUAÇÃO ULTRASSÔNICA

a) Descrição do Método

Pela análise da superposição de duas ondas vimos que a amplitude resultante é dada pela equação

$$C \approx A_L + A_T \cos 2\pi f \left(\frac{x_T}{v_T} - \frac{x_L}{v_L} \right) \quad (V-1)$$

Se houver variação relativa das velocidades v_T e v_L com a temperatura essa amplitude oscilará.

Para o caso particular da técnica do pulso eco essas ondas serão pulsos com largura limitada. Esses pulsos e, conseqüentemente as superposições, são detectadas em um único ponto: no transdutor. Portanto, é de se esperar que as superposições ocorram em determinadas temperaturas. Isto é, ocorrerão superposições enquanto um pulso "passa" pelo outro, na posição onde se encontra o transdutor.

Para que possamos realizar as medidas de atenuação, obtendo as oscilações, é necessário que a relação entre as velocidades passe por um inteiro, isto é,

$$\frac{v_L(T_1)}{v_T} > \eta > \frac{v_L(T_2)}{v_T} \quad T_1 < T_2$$

onde $(T_2 - T_1) \rightarrow$ intervalo de temperatura de interesse

v_T e $v_L \rightarrow$ velocidade dos pulsos acústicos

$n \rightarrow$ inteiro referente ao eco que oscilará durante o intervalo de interesse

Esta condição é particularmente satisfeita por amostras que possuem transição estrutural de fase. Neste caso a velocidade de uma onda se anula, ou seja, varia 100% o que satisfaz a condição acima para diversos ecos.

Assim, para amostras que satisfaçam as condições anteriores é possível obtermos o valor da constante elástica que se anula, da seguinte maneira:

- I) mede-se o valor da velocidade da onda acústica longitudinal em função da temperatura. Essa medida pode ser feita pelos métodos usuais de McSkimin (42), Papadakis (29), Schaeffer - Bergmann, etc.
- II) determina-se qual o primeiro eco a oscilar no intervalo de temperatura de interesse. Para isto temos três alternativas:

II.1) conhecendo a razão entre as velocidades, transversal e longitudinal no início do intervalo de temperatura.

Assim, se

$$\frac{v_L}{v_T} \lesssim n \quad n - \text{inteiro}$$

o n -ésimo eco será o primeiro a oscilar.

II.2) em alguns casos é possível observar diretamente na tela do osciloscópio.

II.3) medindo a atenuação ultrassônica em função da temperatura, pelo método descrito anteriormente, para todos os ecos.

Esta escolha é importante, pois a razão entre os espaços percorridos pelas duas ondas acústicas é dada pela ordem do eco. Ou seja,

$$\frac{x_L}{x_T} = \eta \quad \text{ou} \quad x_L = \eta x_T \quad (V-2)$$

III) Registra-se continuamente a atenuação em função da temperatura. Para o caso em que o intervalo de temperatura de interesse é maior que o de oscilação do eco (selecionado de acordo com o item II), é necessário selecionar outro eco para efetuar a medida. Neste caso temos que considerar duas situações

III.1) se estamos resfriando a amostra então o próximo eco a oscilar será o de ordem $n + 1$.

III.2) se estamos aquecendo será o de ordem $n - 1$.

IV) Com qualquer dos métodos, mencionados no item I, mede-se a velocidade da onda transversal em uma dada temperatura do intervalo.

V) considerando a condição de mínima atenuação, ou seja,

$$\frac{x_T(\theta)}{v_T(\theta)} - \frac{x_L(\theta)}{v_L(\theta)} = \frac{m}{f} \quad m = 0, 1, 2 \dots \quad (V-3)$$

onde x_T - espaço percorrido pela onda transversal

x_L - espaço percorrido pela onda longitudinal

v_L - velocidade da onda longitudinal

V_T - velocidade da onda transversal

f - frequência das ondas acústicas

θ - temperatura

e, lembrando que para o primeiro eco que oscila a onda transversal percorre a amostra somente uma vez, temos

$$x_T(\theta) = 2\ell_0 |1 + \beta(\theta - \theta_0)| \quad (V-4)$$

onde $\ell_0 \rightarrow$ largura da amostra na temperatura θ_0

$\beta \rightarrow$ coeficiente de expansão térmica

Substituindo as eqs. (V-2) e (V-4) na eq. (V-3), obtemos

$$\frac{1}{V_T(\theta_m)} - \frac{\eta}{V_L(\theta_m)} = \frac{m}{2f\ell_0 |1 + \beta(\theta - \theta_0)|} \quad (V-5)$$

Assim, para dois mínimos consecutivos de atenuação podemos escrever

$$\frac{1}{V_T(\theta_m)} = \frac{\eta}{V_L(\theta_m)} + \frac{m}{2f\ell_0 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|} \quad (V-6)$$

e

$$\frac{1}{V_T(\theta_{m-1})} = \frac{\eta}{V_L(\theta_{m-1})} + \frac{m-1}{2f\ell_0 |1 + \beta(\theta_{m-1} - \theta_0)|} \quad (V-7)$$

Subtraindo as eqs. (V-6) e (V-7), obtemos

$$\frac{1}{V_T(\theta_m)} = \frac{1}{V_T(\theta_{m-1})} + \eta \left(\frac{1}{V_L(\theta_m)} - \frac{1}{V_L(\theta_{m-1})} \right) + \frac{1}{2f\ell_0 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|} \quad (V-8)$$

onde assumimos que

$$|1 + \beta(\theta_{m-1} - \theta_0)| \approx |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|$$

com

$\Delta\theta = \theta_{m-1} - \theta_m \rightarrow$ intervalo de temperatura entre dois mínimos ou máximos de atenuação

Em síntese a velocidade de uma onda acústica transversal em uma dada temperatura θ_m é obtida como segue

- I) conhecendo $v_L(\theta_m)$ e $v_L(\theta_{m-1})$ (cf. item I)
- II) determinando $\underline{n}$ (cf. item II)
- III) registrando automaticamente a atenuação para obter $\Delta\theta$ (cf. item III)
- IV) medindo $v_T(\theta_{m-1})$ (cf. item IV)
- V) substituindo os valores, obtidos nos itens anteriores, na eq. (V-8) (cf. item V)
- VI) por um processo iterativo é possível obter para todo o intervalo de temperatura onde ocorrem as oscilações da atenuação
- VII) a constante elástica associada à essa onda acústica é obtida por

$$C = \rho v_T^2 \quad (V-9)$$

onde $C \rightarrow$ constante elástica

$\rho \rightarrow$ densidade da amostra

A precisão deste método dependerá da precisão que se tenha na medida da velocidade da onda acústica longitudinal.

Como todos os demais, este método possui vantagens e desvantagens.

Entre as vantagens poderíamos citar:

- 1) podemos medir $v_T(\theta)$ continuamente ainda que este varie rapidamente com a temperatura θ ; o que é difícil de realizar com outros métodos.
- 11) Como é possível realizar medida de atenuação e velocidade ultrassônica simultaneamente para uma das ondas, com o uso deste método podemos obter ainda a velocidade da outra onda. Isto permite maior rapidez na obtenção de dados experimentais.

No entanto este não é um bom método para ser utilizado em amostras que apresentam grande atenuação, pois o ecograma possuiria poucos ecos.

Na secção seguinte, baseados neste método, calcularemos a velocidade de uma onda acústica transversal em um cristal de KCN (na direcção $\langle 100 \rangle$) e a constante elástica a ela associada (C_{44}).

b) Aplicação do Método ao Cristal de KCN

Os resultados obtidos para a atenuação ultrassônica, em cristais de KCN, foram os que permitiram a elaboração do método descrito na secção anterior. Nesta secção mostraremos os resultados obtidos de sua aplicação.

Como já mencionamos, a transição de fase ferroelástica do KCN em

168K é devida às fortes interações elásticas entre os íons $\text{CN}^{-(17)}$. Constatou-se, por extrapalação da curva, que nessa transição somente a constante elástica C_{44} tende a zero. O cristal de KCN possui, acima de 168K, uma estrutura cúbica f.c.c. e possui as seguintes constantes elásticas:

$$C_{jj} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

As constantes elásticas C_{11} e C_{44} estão associadas às ondas acústicas longitudinal e transversal, respectivamente; ambas propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$.

Na realização das medidas estas ondas foram geradas por um único transdutor de quartzo, corte X. Para a aplicação do método anterior procedemos da seguinte maneira:

- 1) Obtivemos a velocidade da onda longitudinal e, conseqüentemente, C_{11} em função da temperatura figs. (20) e (21). Para isto usamos o método de superposição de pulsos de Papadakis⁽²⁹⁾.
- 2) O primeiro eco a oscilar foi obtido casualmente, visto que desconhecíamos o método. Nos resultados apresentados figs. (13) a (19) o quarto eco foi o escolhido.

- c) A atenuação ultrassônica foi medida para várias frequências e largura das amostras figs. (13) a (20).
- d) Para a densidade e coeficiente de expansão térmica do KCN usamos os dados obtidos por Havss¹⁷HL⁽¹⁷⁾.
- e) A velocidade da onda transversal e a constante elástica foram obtidas usando a eq. (V-8) e o $\Delta\theta$ das figs. (13) e (14). Os resultados encontrados são mostrados nas figs. (22) a (25).

Nos pontos obtidos nas figs. (22), (24), (23) e (25) dividimos os intervalos de temperatura $\Delta\theta$ (entre dois mínimos de atenuação nas figs. (14) e (15) por 5 e 10, respectivamente. Devido a variação lenta da velocidade da onda longitudinal fizemos uma aproximação linear em todos os intervalos de temperatura.

Os cálculos foram efetuados baseados nas medidas obtidas durante o aquecimento. Isto porque o aquecimento por ser bastante lento (aproximadamente 3 horas) permitiu melhor periodicidade nas oscilações. Como já mencionamos durante o resfriamento essa periodicidade é mais difícil de ser obtida, devido à "inércia" do sistema de medida. Nas figs. (24) e (25) comparamos nossos resultados com os da ref.⁽¹⁷⁾.

Em resumo: o cristal de KCN, assim como outros cristais que possuam transição estrutural de fase, pode atuar como uma linha de atraso para superpor dois pulsos ultrassônicos. Isto é, quando dois pulsos ultrassônicos, um longitudinal e um transversal, propagam-se no cristal; pelo registro contínuo da atenuação ultrassônica podemos obter a resultante de sua superposição.

É possível realizarmos as medidas de velocidade e atenuação simultânea

mente (as figs. (19) e (20) foram (dessa maneira). Consequentemente com o método, descrito anteriormente, podemos obter a velocidade transversal. Assim, em um experimento, é possível medir as constantes elásticas associadas as ondas, longitudinal e transversal, e a atenuação ultrassônica.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A histerese observada nas medidas da velocidade e atenuação ultrassônica em KCN deve estar associada a mudança nas propriedades do cristal. Apesar de não estarem explicadas, estas mudanças já foram detectadas por outras técnicas. Na referência 8, observou-se uma anomalia no calor específico em torno de 190K. Essa anomalia foi observada somente quando resfriaram o cristal até temperaturas inferiores a 168K e a seguir aqueceram-no. Neste caso cristal ao ser aquecido acima de temperatura de transição de fase (168K) apresenta "cicatrices"^{(6),(8)}, ocasionadas por deformações da rede na fase ortorrômbica. Desta maneira, o cristal cúbico "cicatrizado" pode ser visto como um estado onde os contornos inter-domínios, causados pela formação da fase ortorrômbica, não são perfeitamente eliminados. Esse estado persiste até temperaturas superiores. Os autores consideraram que somente em 190K o cristal adquire sua forma pseudo cúbica, e atribuíram à isso a anomalia detectada no calor específico. Recentemente o Prof. F. Luty⁽⁴¹⁾ observou, usando luz monocromática polarizada, que abaixo de 200K ao passar por um cristal de KCN ocorrem variações na polarização da luz. Essas variações suspeita-se estarem associadas a mudanças macroscópicas do cristal. Essas mudanças poderiam ser causadas por fortes interações elásticas entre os íons CN^- , o que ocasionaria as reorientações anteriormente observadas⁽¹³⁾. Porém, não há nenhuma referência de que algum pesquisador tenha submetido cristais de KCN a seguidos ciclos de temperaturas, como realizamos neste trabalho, para estudar essas mudanças. Além disso, é possível que o pulso ultrassônico, juntamente com os ciclos de temperatura, acentue o efeito dessas mudanças e, por essa razão, permitiu que observássemos o efeito de histerese.

O método descrito anteriormente pode ser usado em cristais que possuam transição estrutural de fase. Para tanto basta conhecer qual a direção de propagação a propriedade para que a velocidade de uma das ondas se anule na transição de fase. Este método é de particular interesse para estudar a variação da velocidade da onda (com velocidade nula na transição de fase) em função da concentração de impurezas, deformação plástica, campo elétrico, etc. Isto permite estudar a evolução da transição estrutural de fase em função desses parâmetros.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES

Para melhor entendimento dos resultados que não puderam ser explicados neste trabalho, seria interessante a realização de novos experimentos. Que poderiam ser:

- 1) Estudar a fase cúbica e a transição de fase (em 168K) usando técnicas de ultra-som e luz polarizada simultaneamente.
- 2) Usando onda contínua de ultra-som estudar a absorção ótica do modo de estiramento do íon CN^- , com luz polarizada. Procuraríamos detectar um possível alinhamento do íon CN^- pela onda de pressão.
- 3) Devido à grande sensibilidade do método descrito, ele pode ser muito útil para determinar a variação da constante elástica C_{44} em cristais mistos do tipo M^+XV^- . Por exemplo em cristais de cianeto e haletos alcalinos, tais como

medir C_{44} para todas as concentrações ($0 \leq x \leq 1$).

Nesse tipo de sais o íon OCN^- mostra o desdobramento do seu modo de flexão, sem contudo ter sido detectada a transição de fase por outras técnicas.

FIGURAS

Figs. (13) a (15) - Atenuação ultrassônica em função da temperatura, em monocristal de KCN puro, medidas com onda longitudinal propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$ nas frequências de 10MHz, 30MHz e 50MHz, respectivamente. A atenuação foi obtida da razão entre as amplitudes do 2º e 4º ecos. Largura da amostra 4,72mm.

Fig. (16) - Atenuação ultrassônica em função da temperatura, em KCN puro. Largura de 8,38mm, frequência 10MHz. A curva foi obtida durante o aquecimento da amostra. As demais características são as mesmas das figs. (13) a (15).

Fig. (17) - Atenuação ultrassônica em função da temperatura, em KCN puro. Largura da amostra 8,38mm, frequência 30MHz. As demais características são as mesmas das figs. (13) a (15).

Fig. (18) - Atenuação ultrassônica em função da temperatura, no KCN. Largura da amostra 8,38mm, frequência 50MHz. A curva foi obtida durante o aquecimento da amostra. As demais características são as mesmas das figs. (13) a (15).

Figs. (19) e (20) - Atenuação e velocidade ultrassônica em função da temperatura, respectivamente. As duas medidas foram realizadas usando onda longitudinal propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$ e efetuadas simultaneamente. A atenuação da fig. (19) foi obtida da razão entre as amplitudes dos 2º e 4º ecos. Para obter a velocidade da fig. (20), consideramos o tempo de trânsito do pulso ultrassônico entre o 1º e 2º ecos. Amostra: KCN puro, largura 4,72mm, frequência 30MHz.

Fig. (21) - Constante elástica C_{11} , do KCN puro, em função da temperatura. A constante elástica foi obtida usando os valores encontrados para a velocidade longitudinal da fig. (20) e a densidade em função da temperatura da ref. (17). Os resultados são comparados aos da ref. (7).

Figs. (22) e (23) - Velocidade de uma onda transversal, no KCN puro, em função da temperatura, propagando-se na direção $\langle 100 \rangle$. Os resultados foram obtidos aplicando o método descrito neste trabalho e considerando o intervalo de temperatura $\Delta\theta$ das figs. (13) e (14), respectivamente.

Figs. (24) e (25) - Constante elástica C_{44} , do KCN puro, em função da temperatura. A constante elástica foi obtida usando os valores encontrados para a velocidade da onda transversal figs. (22) e (23), respectivamente. Os valores da densidade em função da temperatura são aqueles da ref. (7). Os resultados são comparados aos da ref. (7).

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

Fig. 17

Fig. 18

Fig - 19

Fig. 20

Fig. 21

Fig. 22

Fig. 23

Fig. 24

Fig. 25

APÊNDICE I

Nesta secção faremos uma análise da precisão dos resultados obtidos pelo método descrito anteriormente (eq. (V-8)).

Pode-se demonstrar^[44] que o desvio padrão σ_x de uma função X , em que

$$X = X(x_1, x_2 \dots x_n) \quad (A-I)$$

e $x_1, x_2 \dots x_n$ são grandezas medidas no laboratório, é dado por:

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1} \sigma_1\right)^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial x_2} \sigma_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial x_n} \sigma_n\right)^2 \quad (A-II)$$

onde, $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$ são desvios das medidas x_1, x_2 e x_n respectivamente.

Assim, reescrevendo a eq. (V-8), temos:

$$\frac{1}{v_T(\theta_m)} = \frac{1}{v_T(\theta_{m-1})} + n \left(\frac{1}{v_L(\theta_m)} - \frac{1}{v_L(\theta_{m-1})} \right) + \frac{1}{2 \cdot f \cdot \theta_0 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|} \quad (A-III)$$

Assumindo que

$$|1 + \beta(\theta_m - \theta_0)| \approx |1 + (\theta_{m-1} - \theta_0)|$$

temos

$$\frac{1}{v_T(\theta_m)} = \frac{1}{\theta_0 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|} \left| \frac{t_T(\theta_{m-1})}{\theta_0} + n(t_L(\theta_m) - t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f} \right|$$

onde, $t_T(\theta)$ e $t_L(\theta) \rightarrow$ tempo de percurso na amostra dos pulsos transversal e longitudinal, respectivamente.

De acordo com a eq. (A-II) o desvio padrão da velocidade transversal $v_T(\theta_m)$ é dado por:

$$\sigma_{v_T(\theta_m)}^2 = \frac{\ell_0^2 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|^2}{|t_T(\theta_{m-1}) + n(t_L(\theta_m) - t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f}|^2} \times$$

$$\times \left| \frac{\sigma_{\ell_0}^2}{\ell_0^2} + \frac{\beta^2(\sigma_{\theta_m}^2 + \sigma_{\theta_0}^2)}{|1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|^2} + \frac{\sigma_{t_T}^2 + 4\sigma_{t_L}^2 n^2 + \frac{\sigma_f^2}{4f^2}}{|t_T(\theta_{m-1}) + n(t_L(\theta_m) - t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f}|^2} \right| \quad (A-IV)$$

Considerando

$$\sigma_{\theta_m} \approx \sigma_{\theta_0} = \sigma_{\theta} \quad ; \quad \sigma_{t_T} \approx \sigma_{t_L} = \sigma_t$$

e

$$\sigma_t^2 \gg \frac{\sigma_f^2}{4f^2}$$

Podemos obter

$$\sigma_{v_T(\theta_m)}^2 \approx \frac{\ell_0^2 |1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|^2}{|t_T(\theta_{m-1}) + n(t_L(\theta_m) - t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f}|^2} \times$$

$$\times \left| \frac{\sigma_{\ell_0}^2}{\ell_0^2} + \frac{2\beta^2 \sigma_{\theta}^2}{|1 + \beta(\theta_m - \theta_0)|^2} + \frac{\sigma_t^2 (1 + 4n^2)}{|t_T(\theta_{m-1}) + n(t_L(\theta_m) - t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f}|^2} \right| \quad (A-V)$$

O desvio percentual pode agora ser estimado da seguinte maneira:

$$\Delta V_T(\theta_m)\% = \left(\frac{\sigma V_T(\theta_m)}{V_T(\theta_m)} \right) \times 100 =$$

$$= \left| \frac{\sigma_{\ell_0}^2}{\ell_0^2} + \frac{2\beta^2\sigma_{\theta}^2}{|1+\beta(\theta_m-\theta_0)|^2} + \frac{\sigma_t^2(1+4n^2)}{|t_T(\theta_{m-1}) + n(t_L(\theta_m)-t_L(\theta_{m-1})) + \frac{1}{2f}|^2} \right| \times 100 \quad (A-VI)$$

Considerando os dados usados em nosso trabalho, ou seja,

$$\sigma_{\ell} \approx 0,01 \text{ mm}$$

$$\beta \approx 5 \times 10^{-5}$$

$$n = 4$$

$$\ell \approx 5 \text{ mm}$$

$$\sigma_{\theta} \approx 0,3^{\circ}\text{C}$$

$$\sigma_T = 10^{-4} \mu\text{seg}$$

$$t_T \approx 8 \mu\text{s}$$

$$t_L(\theta_m - \theta_{m-1}) \approx 5 \times 10^{-3}$$

$$f \approx 10^7 \text{ Hz}$$

obtemos que

$$\Delta V_T(\theta_m)\% \approx 0,2\%$$

Podemos ver, no entanto, que a precisão do método é limitada principalmente pela medida do comprimento da amostra.

REFERÊNCIAS

1. N.ELLIOTT AND J.HASTINGS - Acta Cryst, 14, 1018 (1961)
2. A.GONGORA, M.JULIAN AND F.LUTY - International Conference of Colour Centres in Ionic Crystals - Sendai - Japão (1974)
3. H.J.VERWELL AND J.M.BIJVOET - Z. Krist.,100, 201 (1938)
4. J.M.BIJVOET AND J.A.LELY - Rec. Trav. Chim. Pays. Bas.,59, 908 (1940)
5. JEAN PIERRE VON DER WEID - Tese de Doutorado - PUC(Rio) (1976)
6. A.CIMINO, G.S.PARRY AND A.R.UBBLOHDE - Proc. Roy. Soc. A, 252, 445 (1959)
7. G.S.PARRY - Acta Cryst., 15, 601 (1962)
8. H.SUGA, T.MATSUO AND S.SEKI - Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 1115 (1965)
9. H.SUGA, T.MATSUO AND S.SEKI - Bull. Chem. Soc., Japan, 41, 583 (1968)
10. C.E.MESSER AND W.T.ZIEGLER - J. Am. Chem. Soc., 63, 2703 (1941)
11. K.GESI - J. Phys. Soc., Japan, 33, 561 (1972)
12. D.L.PRICE E OUTROS - J. Chem. Phys., 56, 3697 (1972)
13. J.M.ROWE E OUTROS - J. Chem. Phys., 58, 2039 (1973)
14. J.C.DE CASTRO NETO - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1977)
15. J.M.ROWE E OUTROS - Phys. Rev. Letters, 40, 455 (1978)
16. D.E.O'REILLY E OUTROS - J. Chem. Phys., 58, 3018 (1973)
17. S.HAÜSSUHL - Sol. State Comm., 13, 147 (1973)
18. E.FUKUSHIMA - J. Chem. Phys., 49, 4721 (1968)
19. W.REWALD E OUTROS - Phys. Stat. Sol.(a), 42, 699 (1977)
20. W.KAASSER E OUTROS - Sol. State Comm., 18, 287 (1976)

21. J.M. ROWE E OUTROS - J. Chem. Phys., 62, 4551 (1975)
22. K.H. MICHEL AND J. NAUDIS - Phys. Rev. Let., 39, 212 (1977) e J. Chem. Phys., 67, 547 (1977)
23. Structure Reports 1942-44, 9 - Utrecht: N.V. A. Oasthoek's Vitgever Mij
24. W. DULTZ - Sol. State Comm., 15, 595 (1974)
25. D. DURAND AND F. LÜTY - International Conference on Low Lying Lattice Vibrational Modes - San Juan - Porto Rico (1975)
26. M. JULIAN AND F. LÜTY - International Conference on Low Lying Lattice Vibrational Modes - San Juan - Porto Rico (1975)
27. N.E. BYER AND H.S. SACK - Phys. Stat. Sol., 30, 569 (1968)
28. M.F. DE SOUZA - Comunicação Pessoal
29. E.P. PAPADOKIS - J. Acoust. Soc. Amer., 42, 1045 (1967)
30. AKIMASA SAKAMOTO - Comunicação Pessoal
31. B.J. MOKROSS - Comunicação Pessoal
32. Trabalho em andamento
33. T. MATSUBARA AND T. NAGAMIYA - Sci. Papers - Osaka Univ., 14 (1949)
34. R. LOBO E OUTROS - J. Chem. Phys., 59, 5992 (1973)
35. G. ASCARELLI - J. Phys., F4, 1998 (1974)
36. R. FINSY AND R. VAN LOON - J. Chem. Physics, 11, 4831 (1975)
37. R.M. BOZERTH - J. Amer. Chem. Soc., 44, 317 (1922)
38. P.A. COOPER - Nature. Lond., 110, 544 (1922)
39. L. PAULING - Phys. Rev., 36, 430 (1930)
40. S. FRENKEL - Acta Phys. Chim. - URSS, 3, 23 (1935)

41. F.LÜTY - Comunicação Pessoal (Nov. 1979)
42. H.J.McSKIMIN - J. Acoust. Soc. Am., 33, 12-16 (1961)
43. R.TRUELL, C.ELBAUM AND BRUCE B.CHICK - Ultrasonic Methods in Solid State Physics
44. PUGH, M.EMERSON AND WINSLOW, H.GEORGE - The Analysis of Physical Measurements