

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

COMPORTAMENTO DE ÍONS
FORA DE CENTRO EM
HALOGENETOS ALCALINOS.

MAXIMO SIU LI

OK



Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (Física).

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
SÃO CARLOS — SP
Outubro de 1978

Aos meus pais
em memória

A:

Yuk Yuk
Marga
Yuyo
Chola
Pedro
Ñaña
Chicoyau
Tito
Pepi
Migue
Ani
Juance
Gegê
Vivi
Ko wing
Rosa

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

Ao Prof. Milton F. de Souza pela sua encomiável orientação e à paciência que teve para com o presente trabalho.

Ao Prof. F. Luty pelo magnífico intercâmbio com o Departamento de Física da Universidade de Utah, não somente pela presteza para o envio de algumas amostras e análise de absorção atômica, como também ao intercâmbio de informações com o grupo que dirige.

Aos Professores A. Craievich, C. Terrile, R. Ayres do grupo de cristalografia e do grupo de ressonância magnética pelo auxílio nas técnicas usadas nesses grupos.

Aos professores e técnicos do nosso grupo de cristais iônicos e crescimento de cristais, D. Aiello, J. Andreetta, J. Frigo, H. Galo, N. Maurici, B. Mokross, pelo auxílio que tive com as experiências e discussões.

Aos técnicos da oficina mecânica, eletrônica, baixa temperatura, vidros, pela infraestrutura nos equipamentos construídos e fornecimento de líquidos criogênicos.

Ao Paulinho, Ervino e Simone pelos desenhos.

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

À minha esposa Luiza Maria pela sua paciência em datilografar o presente trabalho.

A todos eles, sempre grato.

R E S U M O

Apresentamos resultados experimentais sobre o comportamento fora de centro do íon de Cu^+ em cristais de RbCl , RbBr , RbI , NaI e em cristais mistos de $\text{KI}+\% \text{KCl}$ e $\text{KCl}+\% \text{KI}$; como também do íon de Ag^+ em RbI . Usamos técnicas de absorção ótica no ultra violeta, corrente termoestimulada (ITC) e dicroísmo induzido por pressão uniaxial. Com estas técnicas, determinamos o comportamento da força do oscilador em dependência com a temperatura, energia de ativação, tempo de relaxação em dependência com a temperatura, momento dos dipolos elétricos, a mudança de configuração do íon de Cu^+ na reorientação num sistema de múltiplo, trigonal $\langle 111 \rangle$ no KI puro para um múltiplo ortorrômbico $\langle 110 \rangle$ no cristal misto de $\text{KI}+1\% \text{KCl}$.

Detetamos pela primeira vez a relaxação por ativação térmica de bandas de ITC a temperaturas relativamente baixas, como é o caso do íon de Ag^+ em RbI que acontece em 24°K . Ainda, apresentamos alguns resultados sobre o comportamento do íon de Li^+ , que fica fora de centro no KCl , em cristais de KCl contendo centros U de H^- e de D^- , usando absorção ótica no infravermelho médio.

A B S T R A C T

Experimental results are given on the off-center behaviour of Cu^+ ion in RbCl , RbBr , RbI , NaI and in mixed crystals of $\text{KI}+\% \text{KCl}$ and $\text{KCl}+\% \text{KI}$, as also on Ag^+ in RbI . We use UV optical absorption, ionic thermal current (ITC) and uniaxial stress induced dichroism techniques. It is studied the temperature dependence of the oscillator strength, the relaxation time and the electric dipole moment are determined in the above crystals. We observe and discuss the change on the equilibrium configuration trigonal $\langle 111 \rangle$ of the Cu^+ ion in KI to the orthorhombic $\langle 110 \rangle$ in $\text{KI}+\% \text{KCl}$ mixed crystal.

For the first time we detect with the ITC measurements a thermal activated process at low temperature (24°K), this behaviour occurs in $\text{RbI}:\text{Ag}^+$.

Using mid-infrared absorption measurements, we give several results and discussions on the U centers (either H^- or D^-) perturbed by Li^+ ion in KCl crystals.

Este trabalho foi possível de se efetuar graças ao suporte dado pelas instituições com que o Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP mantém convênio: CNPq, FAPESP, BID-FINEP.

I N D I C E

— Agradecimentos	(i)
— Resumo	(ii)
— Abstract	(iii)
— Patrocinadores	(iv)
— Índice	(v)
I.- Introdução	1
II.- Tipos de defeitos FC e suas propriedades	13
II.1.- Efeito FC	13
II.1.1.- Modelo do íon pontual polarizável	13
II.1.2.- Modelo quase-molecular - efeito pseudo Jahn-Teller	15
II.1.3.- Modelo da casca (shell model)	16
II.2.- Classificação	22
II.3.- Sistemas análogos	32
III.- Técnicas experimentais	
III.1.- Preparação de amostras	35
III.2.- Absorção ótica	
III.2.1.- Absorção ótica - UV	36
III.2.2.- Aparelhagem usada para absorção ótica	41
III.3.- ITC	42
III.3.1.- Aparelhagem usada para ITC	44

IV.-	Interação com campos externos	47
IV.1.-	Interação com o campo elétrico .-Polarização...	47
IV.2.-	Interação com pressão uniaxial	50
IV.3.-	Dicroísmo induzido por aplicação de pressão uniaxial	52
V.-	Resultados I.-	
V.1.-	Íon de Cu^+ em RbCl , RbBr , RbI e NaI	
V.1.1.-	Absorção ótica	61
V.1.2.-	ITC	67
V.2.-	Íon de Ag^+ em RbI	76
V.3.-	Íon de Cu^+ em cristais mistos de $\text{KI}+\% \text{KCl}$ e $\text{KCl}+\% \text{KI}$.	
V.3.1.-	Absorção ótica	83
V.3.2.-	ITC	85
V.3.3.-	Dicroísmo induzido por aplicação de pressão uniaxial	90
VI.-	Resultados II.-	
VI.1.-	Íons de H^- e D^- perturbados por íons de $^6\text{Li}^+$ e $^7\text{Li}^+$ em matrizes de KCl	100
VI.1.1.-	Perturbação do H^-	105
VI.1.2.-	Perturbação do D^-	108
VII.-	Conclusões	
VII.1.-	Íon de Cu^+ e de Ag^+ em posição FC em cristais puros	110

VII.1.1.- Comportamento do íon de Cu^+ em halogenetos alcalinos	114
VII.1.2.- Comportamento do íon de Ag^+ em halogenetos alcalinos	116
VII.2.- íon de Cu^+ em cristais mistos	118
VII.3.- íons de H^- e D^- perturbados por íons de Li^+ ..	122
 VIII.- Contribuições originais, trabalhos em andamento e sugestões	124
Apêndices:	
A- Unidade de ar seco	127
B- Janelas de CsI para criostato de imersão	130
C- Sistema para aplicação de pressão uniaxial sobre amostras em criostato de imersão	133
D- Aplicação de pressão uniaxial com o criostato Janis - 8DT	135
E- Programas para ITC	141
 Referências	153

I. INTRODUÇÃO

São diversos tipos de defeitos que existem em sólidos cristalinos, entre os mais estudados são aqueles conhecidos como vacâncias, intersticiais, impurezas, aglomerados, precipitados, deslocamentos e outros. Estes defeitos muitas vezes podem ser encontrados no seu estado natural ou são produzidos artificialmente e aproveitados em múltiplas aplicações segundo as suas propriedades.

Daqui em diante nos referiremos somente a sólidos cristalinos do tipo iônico, isto é, cristais iônicos, por serem fáceis de se obter e também pela relativa facilidade com que podem ser feitos modelos para a compreensão dos tantos fenômenos físicos que caracterizam as propriedades desses defeitos.

Consideremos o caso conhecido de um cátion divalente (Ca^{++} , Ba^{++} ,) introduzido como impureza, ficando do lado de uma vacância, formando o par impureza-vacância, num cristal iônico tipo NaCl. O par impureza-vacância(i-v) dá lugar a um dipolo elétrico por causa da distribuição assimétrica da carga iônica. Este tipo de defeito tem sido muito estudado⁽¹⁾, sendo que mediante técnicas de relaxação dos dipolos, foi possível obter informações referentes a mecanismos de relaxação local como também de migração dos defeitos.

Um outro tipo de defeito que também dá lugar à formação de dipolo elétrico é aquele produzido pelo comportamento fora de centro (FC) de certas impurezas em determinadas matrizes, que foram inicialmente descobertas em cristais de halogenetos

alcalinos. Por um bom tempo acreditava-se que quando da substituição de um íon da rede por uma impureza, esta ficava no mesmo lugar substitucional. Mas não aconteceu o mesmo fato quando a impureza é consideravelmente de menor raio iônico, assim como no caso do íon Li^+ (raio iônico $\sim 0.7 \text{ \AA}$) que substitui um íon de K^+ (raio iônico $\sim 1.33 \text{ \AA}$) num cristal de KCl. O íon Li^+ fica numa posição deslocada FC, e não ocupa, portanto, o mesmo lugar substitucional do íon K^+ , isto quer dizer que o íon Li^+ fica numa posição não centro simétrica, de onde provem o momento dipolar elétrico. A primeira evidência desse comportamento foi observada através de medidas de condutividade térmica do $\text{KCl}:\text{}^7\text{Li}^+$ e $\text{KCl}:\text{}^6\text{Li}^+$ (3). Com outras técnicas de medidas e cálculos teóricos, tem-se concluído que o íon de Li^+ no KCl está tunelando entre as oito posições equivalentes de equilíbrio em que pode ficar nas direções $\langle 111 \rangle$. O momento dipolar elétrico, não corrigido, é da ordem de 1.14 e\AA .

Um outro fato interessante é que o comportamento de tunelamento segue análogamente ao caso de íons moleculares com momento dipolar intrínseco (CN^- , OH^- , SH^- , ...), que diluídos dentro da rede cristalina, ficam preferindo certas orientações cristalográficas equivalentes, entre as quais a molécula pode se movimentar que é interpretado pelo modelo de Devonshire (9). Desses íons moleculares que entram na rede cristalina, é provável que certos tipos também ocupam uma posição FC. Nesse caso teremos duas contribuições para o momento dipolar elétrico do defeito, um devido ao momento dipolar intrínseco e outro devido à posição FC.

Similarmente ao efeito de resfriamento por demagnetização adiabática num sistema de centros paramagnéticos, consegue-se o efeito de resfriamento por despolarização elétrica num sistema de dipolos elétricos. Este comportamento paraelétrico foi previsto por U. Kuhn e F. Luty⁽⁷⁾, através dos resultados obtidos da absorção ótica do OH^- em KCl, quando do alinhamento induzido por campo elétrico a baixas temperaturas dos íons de OH^- . Independentemente, W. Kanzig, H.R. Hart e S. Roberts⁽⁶⁾ preveram também o fenômeno paraelétrico, através do estudo do comportamento dielétrico em cristais de $\text{KCl}:\text{OH}^-$. No caso de impurezas monoatômicas, como do Li^+ em KCl, as primeiras observações foram feitas por F.C. Baumann et al⁽³⁾.

Os dipolos com este comportamento de popular em maior quantidade um dos poços de potencial, mediante a aplicação de um campo elétrico, dando lugar a uma polarização do sistema, são chamados atualmente de centros paraelétricos (CPE). Nas referências (4),(5),(6) e (58) contamos com revisões de artigos publicados, tanto de resultados experimentais como de cálculos teóricos, sobre CPE.

Os primeiros resultados do comportamento FC do Li^+ , fez com que se procura-se outros centros com esse mesmo tipo de comportamento. Os CPE tipo monoatômico que são conhecidos atualmente são o Ag^+ em RbCl, RbBr e RbI, o F^- em NaBr, KI e RbI, o Li^+ em KCl, KBr e NaCl, o Cu^+ em KCl, KBr, KI, RbCl, RbI, NaBr, NaI, RbBr e em cristais mistos, Cu^0 em KCl, Mn^+ em KCl, Ag^0 em KCl, H^- em sodalita, Ti^{3+} em SrTiO_3 irradiado com neutrons.

Na procura desses outros CPE, se encontrou que os CPE não

ficam exclusivamente reorientando-se através do mecanismo de tunelamento entre as posições equivalentes de equilíbrio. Entre os CPE mencionados anteriormente, alguns seguem um comportamento clássico, isto é, os CPE se reorientam pulando, por ativação térmica, a barreira de potencial que separa as posições equivalentes de equilíbrio. Outros possuem os dois mecanismos de reorientação, tunelamento e ativação térmica, sendo que cada mecanismo é observável em determinado intervalo de temperatura⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾. Também existe a interpretação do tunelamento assistido por um fonon e multifonons⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾; isto é, o tunelamento acontece pelo auxílio de um ou mais fonons da rede.

Os CPE podem ser considerados como dipolos elásticos, pelo fato de causarem distorção elástica ao redor do defeito. Tais defeitos irão interagir com as ondas acústicas. A reorientação destes dipolos elásticos pode ser induzida pela onda acústica que esteja se propagando numa direção e polarização apropriados. Daí, provem os fenômenos paraelásticos. O caso do Li^+ em KCl foi pesquisado por N.E. Byer e H.S. Sack⁽¹¹⁾ usando técnicas de ultrassom, e o caso do Cu^+ em KCl foi observado por J.A. Jordão, A. Sakamoto e M.F. de Souza⁽¹²⁾.

Evidentemente, as propriedades do cristal mudam, quando da introdução de impurezas, aparecendo diversos efeitos segundo as propriedades pesquisadas, como condutividade térmica, calor específico, propriedades dielétricas, acústicas, óticas, e outros. Dependendo do tipo de CPE e do cristal em que se encontra, é possível observar efeitos anisotrópicos, com os quais determina-se a simetria do CPE, ou seja, podemos chegar a saber em que direções

cristalográficas se orientam os CPE. Os métodos e técnicas experimentais que servem para detetar CPE, tipo íon monoatômico, aparecem na tabela I. Demais é mencionar que estas são as técnicas usadas até hoje, porém é previsível o aparecimento de outras novas combinações das já conhecidas, tudo com a finalidade de refinamento das medidas, e porque não, à procura de outras propriedades análogas em contraposição à magnética, como por exemplo, os modos coletivos de defeitos com dipolo elétricos.

T A B E L A I

MÉTODO	CPE TIPO ÍON MONOATÔMICO DETETADO	REFERÊNCIAS
Eletro birrefringência, Efeito Kerr, Efeito Pockel	F^- em NaBr, KI, RbI.	(13)
Eletrodicroísmo	Ag^+ em RbCl, RbBr. Cu^+ em KCl	(14) (15)
Elasto-ótica	Cu^+ em KI+%KCl, KI Cu^+ em KCl Ag^+ em RbCl, RbBr. Cu^- em KCl	presente trabalho (16) (16), (14) (51)
Absorção ótica no UV	Ag^+ em RbCl, RbBr. Cu^+ em RbCl, RbBr, RbI.	(18) presente trabalho

... Cont.

Cont. ...

MÉTODO	CPE TIPO ÍON MONOATÔMICO DETETADO	REFERÊNCIAS
Absorção ótica no UV	Cu^+ em KCl, KBr, KI.	(18), (19)
	Cu^+ em NaI	(20)
	Ag^+ em CsBr	(23)
Absorção no IVD	Li^+ em KCl	(21)
	Ag^+ em RbCl	(21)
Absorção no IV	Li^+ em KCl:H ⁻ e KCl:D ⁻	presente trabalho
Espectroscopia por modulação eletro-ótica (Efeito Stark)	Centros $F_A(\text{Li}^+)$ em KCl	(22)
Ressonância Paraelétrica	Li^+ em KCl	(24), (25)
	Li^+ em KBr	(27), (28), (29)
	Li^+ em NaCl	(26)
Eletrocalórico	F^- em NaBr	(66)
	Li^+ em KCl	(30)
	Ag^+ em RbCl	(30)
Termocorrente iônica (ITC)	Cu^+ em KCl, KBr, KI.	(31)
	Cu^+ em RbCl, RbBr, RbI, NaI.	presente trabalho

... Cont.

Cont. ...

MÉTODO	CPE TIPO ÍON MONOATÔMICO DETETADO	REFERÊNCIAS
Termocorrente iônica (ITC)	Cu^+ em $\text{KI}+2\%\text{KCl}$ Ag^+ em RbI	presente trabalho presente trabalho
Calor específico	Li^+ em KCl F^- em NaBr	(33) (32)
Condutividade Térmica	Li^+ em KCl , KBr . F^- em NaBr	(3) (32)
Pressão hidrog tática	Li^+ em KCl Cu^+ em NaBr Ag^+ em RbCl , RbBr .	(34), (35), (36) (36) (36)
Ressonância magnética nuclear (RMN)	Li^+ em KCl	(37)
Ressonância pa ramagnética - Relaxação Spin- -rede	Ti^3 em SrTiO_3 $\text{F}_A(\text{Li}^+)$ em KCl , KBr . Cu^0 em KCl , KBr , RbCl Mn^0 em NaCl Ag^0 em KCl Mn^+ em KCl Mn^{2+} em BaO	(57) (38), (39) (45), (59) (46), (50) (47) (48) (49)

... Cont.

Cont. ...

MÉTUDO	CPE TIPO ÍON MONOATÔMICO DETETADO	REFERÊNCIAS
Ultrasom	Li ⁺ em KCl	(11)
	Cu ⁺ em KCl	(12)
Estados excitados, luminescência	Li ⁺ em KCl	(40), (41)
	Cu ⁺ em KCl, KBr, KI, RbCl, RbBr, RbI.	(42)
	Cu ⁺ em LiI, NaI, KI, RbI.	(43)
	Cu ⁰ em KCl, KBr, RbCl.	(59)
Elastrostrição	Li ⁺ em KCl	(44)
	F ⁻ em NaBr	(44)
	Ag ⁺ em RbCl, RbBr.	(44)
Perda dielétrica	Li ⁺ em KCl	(52)
	H ⁻ em sodalita	(53)
	(Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ X ₂) X= Cl, Br ou I	

Evidentemente nem todos os CPE, tipo íon monoatômico em posição FC, podem ser detetados com a mesma técnica experimental. Como já foi mencionado antes, alguns se reorientam por tunelamento e outros por ativação térmica, daí que, por exemplo, a técnica de ITC não consegue detetar o tunelamento do Li⁺ em KCl, mas pode detetar a reorientação do Cu⁺ em vários halogenetos alcalinos por

ativação térmica. Outro caso é o Li^+ e F^- que não apresentam banda de absorção ótica, i.e., as transições eletrônicas estão por baixo da absorção fundamental do cristal num caso ou não possui transições eletrônicas permitidas pelo que a técnica de eletrodicroísmo não pode ser aplicada, mas usando a técnica de eletrobirrefringência e as relações de Kramers-Kronig, consegue-se informação referente ao dicroísmo dos CPE⁽¹³⁾.

Daremos, inicialmente, um resumo de algumas propriedades e resultados obtidos com os diversos métodos experimentais usados para detetar os CPE tipo íon monoatômico em posição FC, como o Li^+ , Ag^+ , Cu^+ e outros nos diversos halogenetos alcalinos. Motivados por certas contradições entre alguns cálculos teóricos e resultados experimentais, tais como no caso acontecido com o $\text{KBr}:\text{Li}^+$, onde R.J. Quigley e T.P. Das⁽⁶³⁾, S.P. Bowen et al⁽⁶⁴⁾, W.D. Wilson et al⁽⁶⁰⁾, prevem nos seus cálculos que o Li^+ fica em posição FC no KBr, apesar de que resultados experimentais indicarem, em certos casos, resultados negativos (i.e. o Li^+ não está em posição FC) como mostram A.J. Sievers⁽³⁴⁾, F.C. Baumann et al⁽³⁾ e S. Kapphan⁽⁶⁵⁾. Entretanto, resultados recentes apresentados por F. Bridge e R.J. Russel⁽²⁹⁾ mostram que o Li^+ no KBr fica em posição FC. Veremos, mais na frente, outros resultados similares. Esta é uma das razões pelas quais pretendemos, através do presente trabalho, contribuir para esclarecer os dados obtidos até o momento. Faremos uso de vários métodos experimentais como ITC, absorção ótica no IV, VIS e UV, e contribuimos com alguns resultados de dipolos FC, onde tentaremos, pela primeira vez, detetar com o método de ITC o conge-

lamente de dipolos à temperaturas tão baixas como 20°K , como é o caso do íon de Ag^+ em RbI. Assim, no capítulo II faremos uma breve recapitulação dos tipos de CPE e uma revisão dos modelos teóricos que descrevem os diversos modelos para a explicação tanto do fenômeno de tunelamento e ativação térmica como o fenômeno do efeito FC. Já no capítulo III descreveremos alguns detalhes dos métodos experimentais usados para detectar estes CPE, nesse capítulo, também, daremos a parte de instrumentação e preparação das amostras. No capítulo IV daremos uma breve descrição das interações dos CPE com campos externos aplicados em diferentes direções cristalográficas, observando o levantamento da degenerescência dos estados fundamentais e a população de cada um deles quando da reorientação dos dipolos. O capítulo V é dedicado aos resultados obtidos com os diversos métodos experimentais dos dipolos FC de íons de Cu^+ e Ag^+ em vários halogenetos alcalinos. E ainda, no capítulo VI nos referiremos ao íon de Li^+ e suas interações com as vibrações localizadas de H^- e D^- em matrizes de KCl, na tentativa de reduzir a simetria do defeito e observar com maior facilidade o seu comportamento análogo ao caso de centros F_A . O capítulo VII é dedicado às conclusões e no VIII faremos um resumo das contribuições originais, trabalhos em andamento e sugestões para outras experiências.

Dada a importância dos CPE, citaremos alguns resultados relevantes quanto à aplicação que tem. Um deles é o caso de geração de fonons monocromáticos com o propósito de ser usado na observação de interações fonon-fonon. A idéia foi inicialmente

proposte por U. Kuhn e F. Luty⁽⁵⁴⁾, sendo que as mais recentes tentativas para a realização de tal experiência foram feitas, entre outros⁽⁵⁵⁾, por W.M. Goubam⁽⁵⁶⁾.

Últimamente tem se obtido resultados de uso de CPE como sensores de temperatura no intervalo de 0.065 a 2.5⁰K. Estes sensores capacitivos independem do campo magnetico (NaF:OH⁻ e KCl:OH⁻) e foram testados com campos da ordem de 40 a 50 KG⁽⁶⁷⁾.

O fato de que o íon de Ag⁺ em AgI tem possibilidade de ocupar diversas posições dentro da célula unitária (visto o tamanho da célula unitária e o tamanho do íon de Ag⁺) no total de 42 posições⁽¹⁷⁾, fato este que identifica a propriedade de cristal superiônico⁽⁶²⁾, faz prever a possibilidade de que íons em posição FC também possam ser condição para ter a propriedade de superionicidade. Pretender-se-ia encontrar um íon FC com essas propriedades⁽⁶¹⁾ como acontece no Li₃N⁽¹¹²⁾. Desde já, o íon FC pode-se dizer que possui uma superionicidade local⁽⁷³⁾, devido a que o íon FC fica movimentando-se entre as diversas posições de equilíbrio dentro de uma célula unitária, mas o íon não teria uma "porta" (posição de equilíbrio nas faces de célula unitária) para passar à célula adjacente como acontece efetivamente num cristal superiônico.

Os centros de cor, particularmente o centro F_A(Li⁺) em KCl, possuem certas características apropriadas para laser. Este centro consiste de um centro F que fica perturbado quando um dos seis íons de K⁺ vizinhos mais próximos é substituído por um íon de Li⁺, que é denominado de centro F_A(Li⁺). Também tem-se outros centros de cor como o F_A(Li⁺) em RbCl e KF. O centro F₂⁺ (que consiste de dois centros F adjacentes) em KCl e KBr e o cen-

tro $F_B(Na^+)$ em KCl e RbCl (que consiste do centro F perturbado por dois íons de Na^+), todos êles com características apropriadas para laser de corantes⁽¹¹⁰⁾. O uso deste tipo de centro de cor para laser de corante encontra-se atualmente em estágio comercial⁽¹⁰²⁾.

Na referência (2) pode ser encontrada um resumo dos diversos tipos de defeitos que geraram os diferentes dispositivos de aplicação, tais como filtros óticos, memórias óticas, fotomissores, fotocondutores e outros.

II. TIPOS DE DEFEITOS FC E SUAS PROPRIEDADES.-

II.1.- EFEITO FC

Logo que apareceram os resultados experimentais mostrando a possibilidade de que os íons impureza podiam ficar em posição FC, também surgiram diversos modelos para explicar tal efeito, onde inclusive previram que outros íons podiam ficar ou não em posição FC. Dentro desses cálculos, também previram a orientação e o quanto que ficava deslocado o íon. A seguir faremos um resumo dos modelos conhecidos.

II.1.1.- MODELO DO ÍON PONTUAL POLARIZÁVEL.-

Este modelo foi inicialmente elaborado pelos grupos de W.D. Wilson et al⁽⁶⁰⁾⁽⁷⁴⁾, G.J. Dienes⁽⁷⁵⁾, R. Smoluchowski⁽⁷⁶⁾. A energia total do cristal é calculada considerando em detalhe os termos devidos à energia de Coulomb, de polarização e de repulsão. Esta energia é minimizada até chegar à configuração estável do íon impureza. Nesse cálculo é permitida a relaxação dos íons que rodeiam o íon impureza.

Na figura 1, damos os diferentes parâmetros de deslocamento P_i (desde que é permitida a relaxação dos íons vizinhos mais próximos) para cada tipo de íon FC⁽⁶⁰⁾ (que podem ficar reorientando-se nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$).

Tal tipo de cálculo foi feito inicialmente com o KCl:Li⁺ em que mostra que o íon de Li⁺ fica em posição FC em aproximadamente 20% da distância inter-iônica na direção $\langle 111 \rangle$, isto

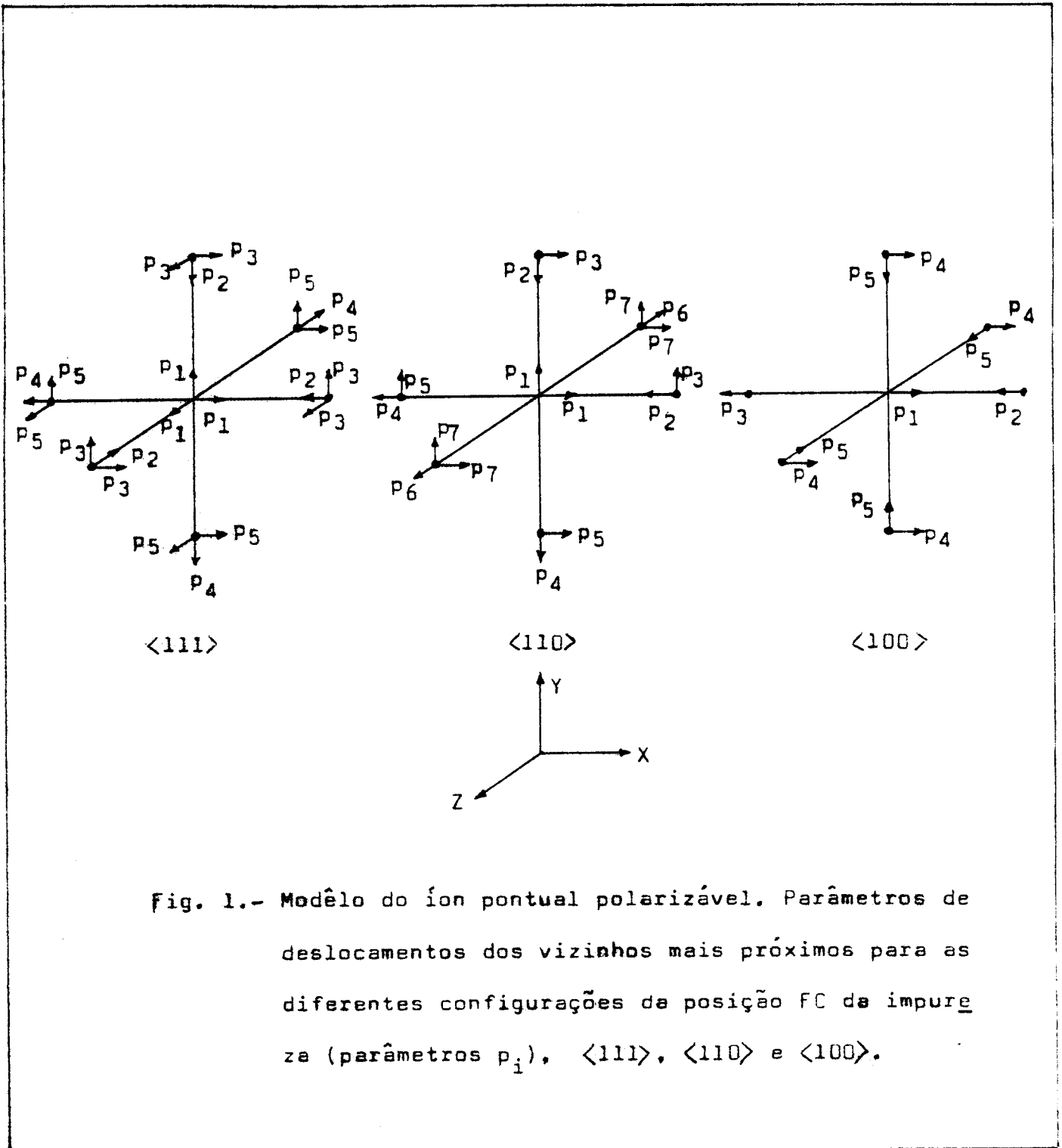


Fig. 1.- Modelo do íon pontual polarizável. Parâmetros de deslocamentos dos vizinhos mais próximos para as diferentes configurações da posição FC da impureza (parâmetros p_i), $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.

é, para o parâmetro da rede de KCl de 6.28 Å corresponde um deslocamento do íon de Li^+ em 1.09 Å na direção $\langle 111 \rangle$. Este mesmo tipo de cálculo foi aplicado para outros possíveis sistemas em que o íon impureza pode ficar em posição FC, assim é previsto que a Ag^+ em RbCl fica FC na direção $\langle 111 \rangle$, está em centro no NaCl, KCl e RbBr; enquanto que o Cu^+ fica FC em NaCl, KCl, RbCl, RbBr na direção $\langle 111 \rangle$ (74). Porém algumas destas previsões não concordam com resultados experimentais recentes, (ver tabela I) aliás fato interessante é a importância dos parâmetros repulsivos em que a variação em $\pm 5\%$ provoca, por exemplo no caso do Cu^+ em KCl, um deslocamento do íon entre 0.22 a 1.6 Å, mostrando o sensível que é a escolha do parâmetro repulsivo, daí as possíveis divergências com os resultados experimentais. Também podemos mencionar que os íons poderiam ser usados como detetores sensíveis para estudar as interações repulsivas entre os íons.

II.1.2.- MODELO QUASE-MOLECULAR - EFEITO PSEUDO JAHN-TELLER.-

Este modelo considera a interação, por exemplo, do íon metal (M^+) com os vizinhos mais próximos (X^-) como sendo um sistema quase-molecular M^+X_6^- .

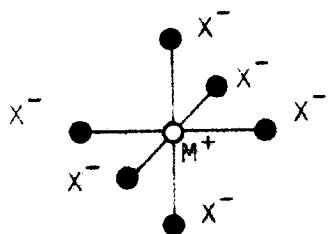


Fig. 2 Sistema quase-molecular M^+X_6^-

A possibilidade de que o íon metal (M^+) fique em posição FC vem da interação do íon com modos vibracionais de paridade ímpar do sistema quase-molecular⁽⁷⁷⁾, como podemos apreciar observando na fig. 3, onde os modos $Q_{1...9}^-$ são responsáveis pela contribuição para o surgimento de dipolo elétrico.

De fato existe um equilíbrio inestável quando da presença de estados eletrônicos degenerados e a distorção assimétrica pode vir da interação elétron-rêde que é o efeito Jahn-Teller⁽⁷⁸⁾. Análogamente ao efeito Jahn-Teller, o efeito FC vem de tal interação elétron-rêde, sendo assim que N.N. Kristofel e G.S. Zavit⁽⁷⁹⁾, M.D. Glinchuk et al⁽⁸⁰⁾ fizeram trabalhos em que o efeito Jahn-Teller conduz o íon impureza a ficar em posição FC.

Desta maneira o potencial do íon M^+ é calculado considerando tal interação, usando a teoria de perturbação até segunda ordem, em que incluindo a dependência com a temperatura é previsto quatro tipos de potencial⁽⁷⁷⁾, como é visto na fig. 4.

II.1.3.- MODELO DA CASCA (SHELL MODEL).-

Neste modelo é considerado a deformação do dipolo, não somente do íon FC mas também os íons mais próximos ao defeito. Cada íon é considerado como constituído de um caroço de carga $X|e|$ e de uma casca com carga $Y|e|$, sendo que $(X+Y)|e|$ vem a ser a carga iônica total $Z|e|$ ⁽⁸¹⁾⁽⁸²⁾. Ainda o caroço e a casca estão ligadas por molas de constante k para dar ao íon uma polari-

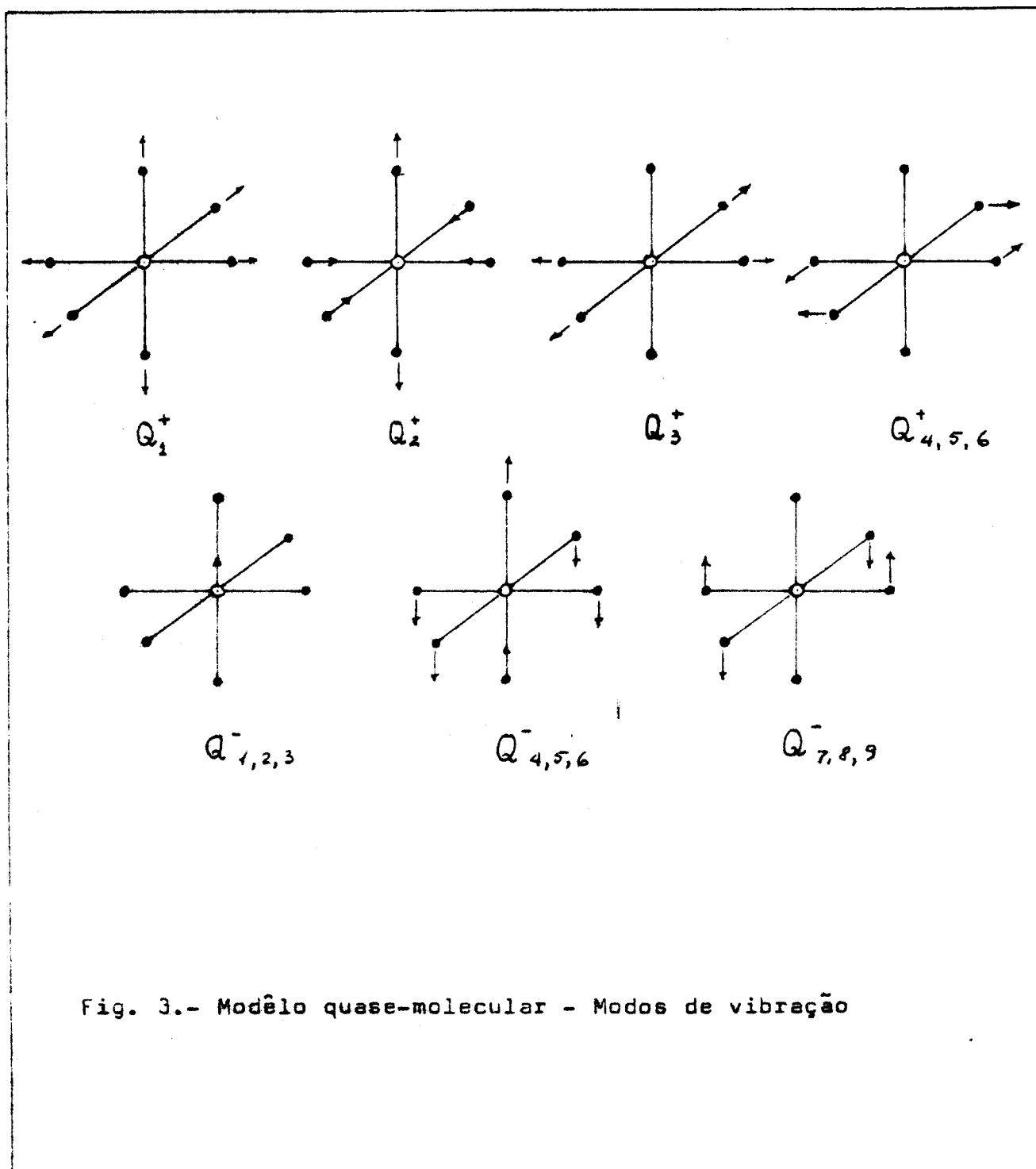


Fig. 3.- Modêlo quase-molecular - Modos de vibraçãõ

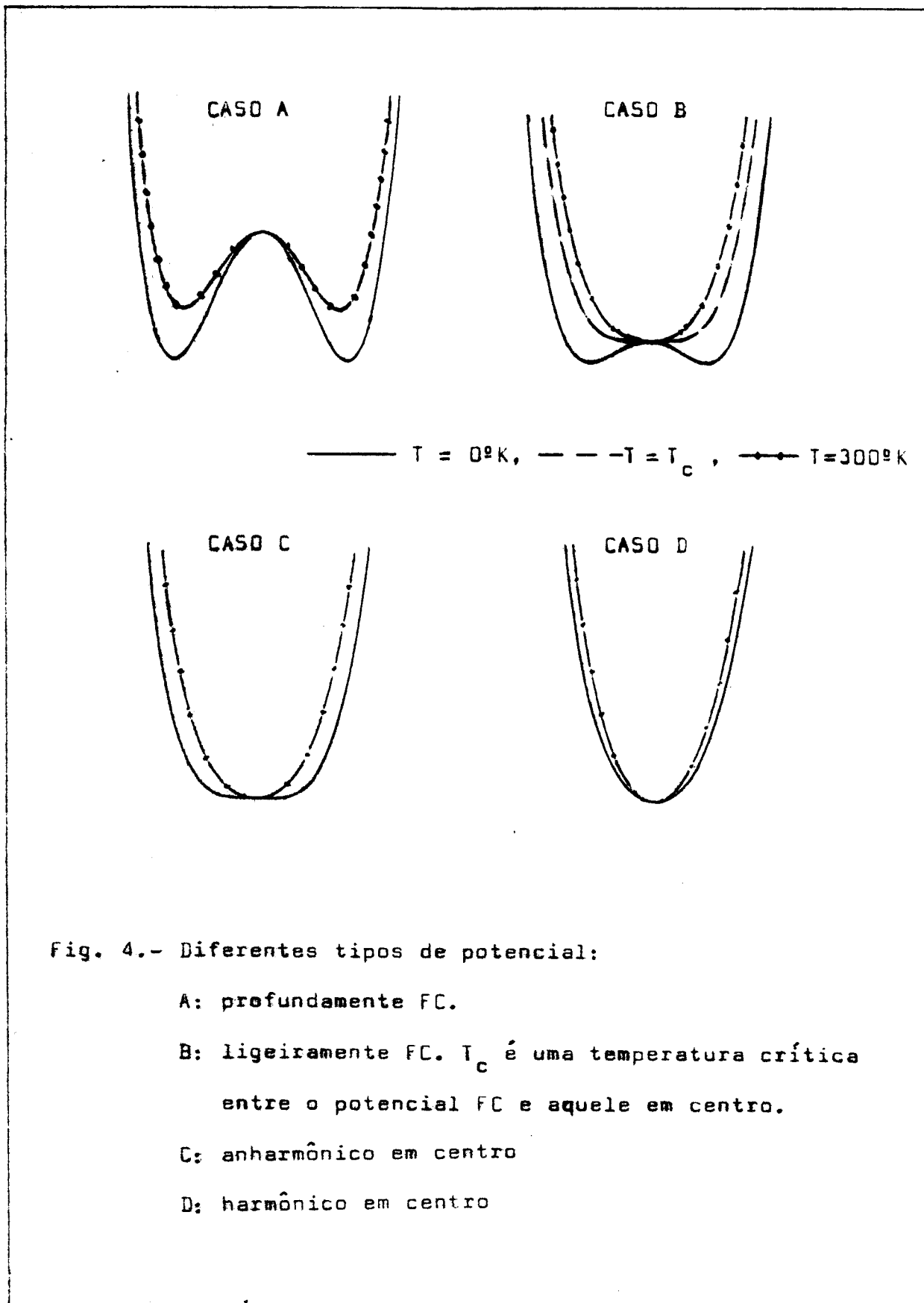


Fig. 4.- Diferentes tipos de potencial:

A: profundamente FC.

B: ligeiramente FC. T_c é uma temperatura crítica entre o potencial FC e aquele em centro.

C: anarmônico em centro

D: harmônico em centro

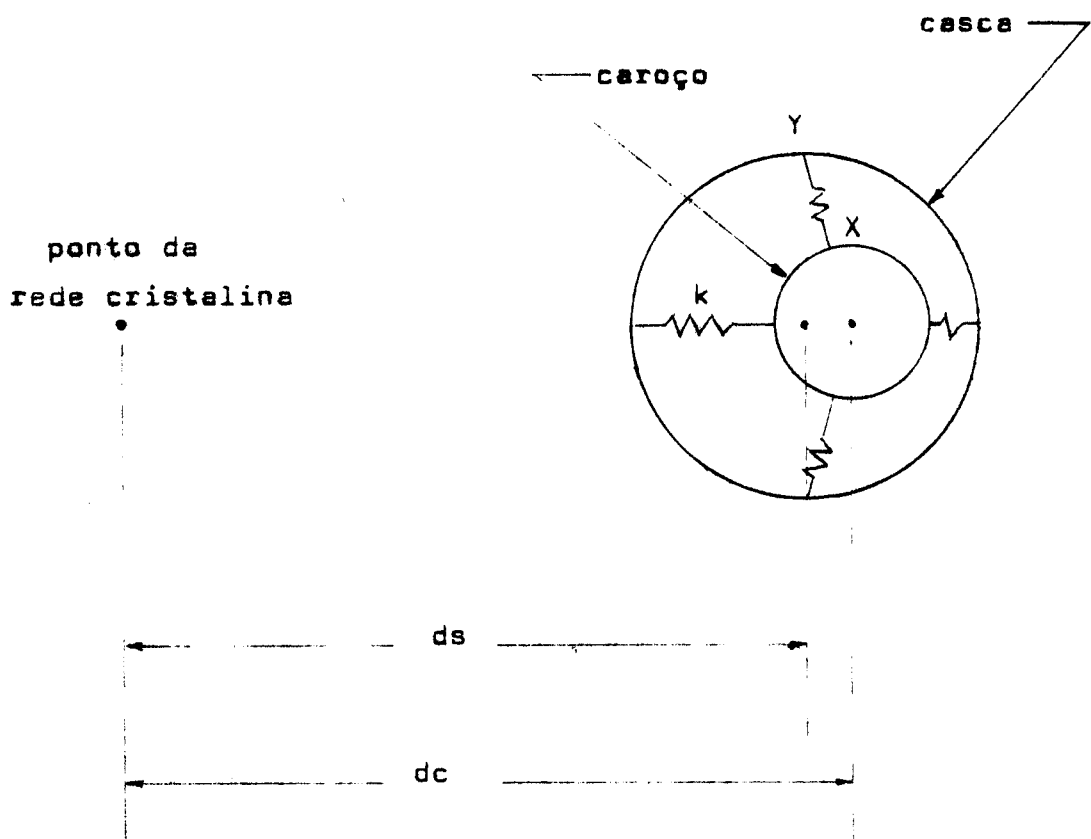
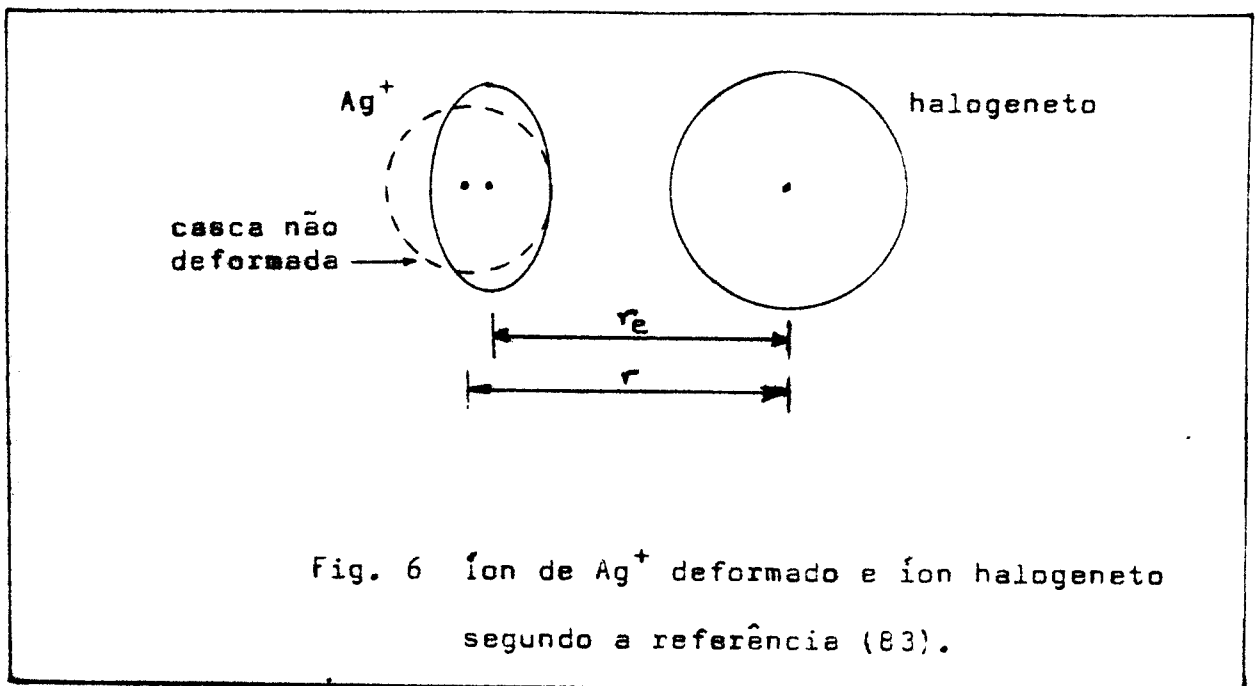


Fig. 5.- Modelo da casca para um íon FC. A direção das molas estão orientados aos outros íons vizinhos mais próximos. Sendo d_s a distância entre o ponto da rede cristalina e o centro da casca, e d_c é a distância entre o ponto da rede cristalina e o centro do caroço.

zabilidade $\gamma^2 e^2 K^{-1}$. Na fig. 5 está representada o modelo da casca para um íon f.c.

Numa tentativa de interpretar a configuração de equilíbrio na direção $\langle 110 \rangle$, do íon de Ag^+ em RbCl e RbBr ⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾, W.G. Kleppman⁽⁸³⁾ propõe a deformação de tipo quadrupolar da casca (inicialmente esférica), que é compatível com a simetria C_{2v} , $\langle 110 \rangle$, mas não com a simetria C_{3v} , $\langle 111 \rangle$. Com isto, a deformação quadrupolar fará reduzir a energia da configuração $\langle 110 \rangle$ mas não da configuração $\langle 111 \rangle$. Com o que passa a usar um modelo de casca deformável para descrever os íons, como aparece na figura 6. Os íons primeiros vizinhos (Cl^- , Br^-) são considerados como constituídos de um caroço com carga Xe e de uma casca de carga Ye , de tal maneira que $X+Y = -1$. Os íons segundos vizinhos (Rb^+) são considerados como esferas rígidas com carga $+1e$.



Enquanto que o íon de Ag^+ é considerado como não polarizável, mas na qual é permitida a deformação quadrupolar da casca através de dois parâmetros h_1 e h_2 . (são os semi-eixos maior e menor do elipsoide). Esta deformação quadrupolar dá lugar a uma separação efetiva r_e entre as cascas, ver fig. 6, que é diferente da separação entre os centros das cascas. Para o íon halógeno nas diferentes direções:

$$[100] r_e = +\frac{1}{2} h_1 + \frac{1}{2} h_2 \dots\dots\dots(1)$$

$$[010] r_e = -\frac{1}{2} h_1$$

$$[001] r_e = -\frac{1}{2} h_2$$

Pelo que a energia requerida para a deformação do íon de Ag^+ está dada por:

$$E_Q = \frac{1}{2} K_Q (h_1^2 + h_1 h_2 + h_2^2) \dots\dots\dots(2)$$

Sendo K_Q a constante de mola. Para o cálculo da energia do sistema é permitida a relaxação até os segundos vizinhos mais próximos, enquanto que o restante fica fixo. A energia do sistema é calculada em função destas considerações e minimizada até ser encontrada a configuração mais estável do sistema. Para o caso do íon de Ag^+ em RbCl e RbBr , a configuração de equilíbrio assim calculada fica na direção $\langle 110 \rangle$.

Em outro trabalho mais recente C.R.A. Catlow et al⁽⁸⁴⁾ realizaram uma extensa pesquisa teórica em halogenetos alcalinos dopados com impurezas monovalentes (anion ou cation) determinando as configurações de equilíbrio das impurezas ao longo das orientações $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Até este ponto temos visto os diferentes modelos que ex

plicam o efeito FC, indicando-nos quais os parâmetros que provocam esta situação, em breve veremos como as impurezas se re-orientam entre as posições equivalentes FC.

II.2.- CLASSIFICAÇÃO.-

Os diferentes tipos de CPE tem sido classificados fundamentalmente com base no mecanismo de relaxação, encontrando-se separadas em duas partes, aqueles que:

a).- Relaxam por ativação térmica. A fig. 7 representa a energia potencial do sistema em que o CPE se desloca de uma posição de equilíbrio para outra, ou seja se desloca entre os dois poços de potencial i e j. O íon inicialmente na posição de equilíbrio i, adquire energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial, passando para a outra posição de equilíbrio j. Considerando a Hamiltoniana como sendo $\mathcal{H}(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$ e usando a estatística clássica para determinar a frequência de pulso W entre as posições i e j (com velocidade v_x e momento p_x)

$$W = \frac{\int_0^\infty e^{-\mathcal{H}/kT} v_x dp_x}{\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-\mathcal{H}/kT} dx dp_x}$$
$$= \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{e^{-V(0)/kT}}{\int_{-\infty}^\infty e^{-V(x)/kT} dx}$$

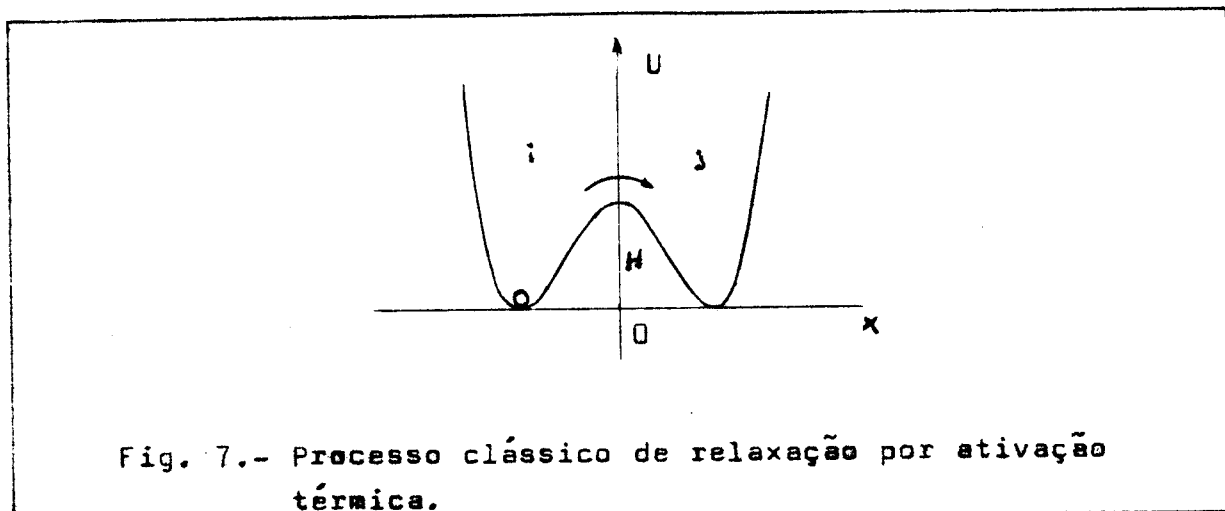
Fazendo a aproximação harmônica nos poços de potencial, na forma $(Kx^2)/2$ (K, constante), temos

$$w = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{e^{-H/kT}}{\left(\frac{2\pi kT}{K}\right)^{1/2}}$$
$$= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} e^{-H/kT} = \nu e^{-H/kT}$$

ou seja o tempo de relaxação é

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT} \quad (3)$$

que vem a ser a relação de Arrhenius⁽⁷²⁾.



Este tipo de relaxação é observado em sistemas FC como o Cu^+ em vários halogenetos alcalinos⁽³¹⁾.

Um dos sistemas que apresentam os dois tipos de relaxação, ativação térmica e tunelamento, é o íon de Ag^+ em RbBr ⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾, onde o processo de tunelamento se dá em $T < 5^\circ\text{K}$, e o processo de ativação térmica em $T > 5^\circ\text{K}$.

b).- Relaxam por tunelamento quanto-mecânico em que, tendo em vista que não é válido ter uma rede cristalina rígida, é considerada a interação do CPE com a rede. O modelo apresentado por R. Pirc et al⁽⁶⁸⁾, E.G. Dick e D. Strauch⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾, propõe o tunelamento:

- i) assistido por um fonon, onde a probabilidade de transição entre dois estados orientacionais i e j , dado por W_{ij} , é calculado usando teoria da perturbação até segunda ordem, o cálculo feito na referência (68) dá a seguinte expressão:

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \left| \sum_m \frac{\langle n, j | H | m \rangle \langle m | H | i, n_0 \rangle}{E_{i, n_0} - E_m} \right|^2 \delta(E_{j, n} - E_{i, n_0})$$

onde $|i, n_0\rangle$ e $|j, n\rangle$ representam o estado inicial e final, respectivamente, sendo n o estado do campo de fonons e $|m\rangle$ um estado intermediário do sistema.

A transição do dipolo é assistida pela absorção ou emissão de um fonon com uma energia correspondente ao campo aplicado.

As probabilidades de transição estão relacionadas pela relação de Einstein (emissão - absorção)

$$W_{ji} = W_{ij} e^{\Delta U/kT}$$

$$W_{ij} = K \Delta U n_{\Delta U}$$

onde ΔU é a energia do fonon envolvido na transição (por exemplo $\Delta U = gpE$, para o caso de aplicação de um campo elétrico E num sistema de dipolos elétricos com momento p , e g corresponde a um factor geométrico que vem do levantamento da degenerescência dos estados de equilíbrio quando o campo elétrico é aplicado).

$$n_{\Delta U} = \frac{1}{e^{\Delta U/kT} - 1}$$

e a constante K está dada por:

$$K = \frac{\Delta^2 \alpha^2}{15 \rho \hbar^4 (s_{11} - s_{12})^2} \left(\frac{2}{c_1^5} + \frac{3}{c_t^5} \right)$$

onde $\Delta = -2 \langle i | H_D | i \rangle$, (H_D , Hamiltoniana que contém a energia cinética e potencial do dipolo). α é o parâmetro do dipolo elástico, ρ a densidade do cristal, s_{11} e s_{12} são as constantes elásticas, c_1 e c_t são as velocidades do som longitudinal e transversal, respectivamente.

Como pode ser visto, as transições de absorção - emissão dependem do campo, que conduz a uma

cinética de relaxação que não pode ser descrita por um único tempo de relaxação. Porém para $\frac{\Delta U}{kT} \ll 1$, temos:

$$W_{ij} \approx W_{ji} \approx kT$$

que independe do campo. Isto sugere que a emissão de fonons pode ser descrita por um tempo de relaxação que independe da orientação do campo aplicado, o qual acontece para sistemas de íons de OH^- em vários halogenetos alcalinos e também do íon de Ag^+ em RbCl (10)(14).

Na fig. 8 apresentamos esquematicamente os casos de emissão e absorção de um fonon. Para o caso de emissão de um fonon, acontece de duas maneiras. A primeira, quando o íon está no estado $|i\rangle$ com a perturbação aplicada (ΔU) e tunela ($*$) para o estado $|j\rangle$ emitindo um fonon. A segunda, quando o íon está no estado $|i\rangle$ com a perturbação aplicada (ΔU) emitindo um fonon e depois tunela ($*$) para o estado $|j\rangle$. Para o caso de absorção de um fonon, este pode acontecer também de duas maneiras, seguindo a fig. 8. A primeira, quando o íon está no estado $|j\rangle$ e a perturbação (ΔU) é retirada absorvendo um fonon e depois tunelando ($*$) para estado $|i\rangle$. A segunda, quan

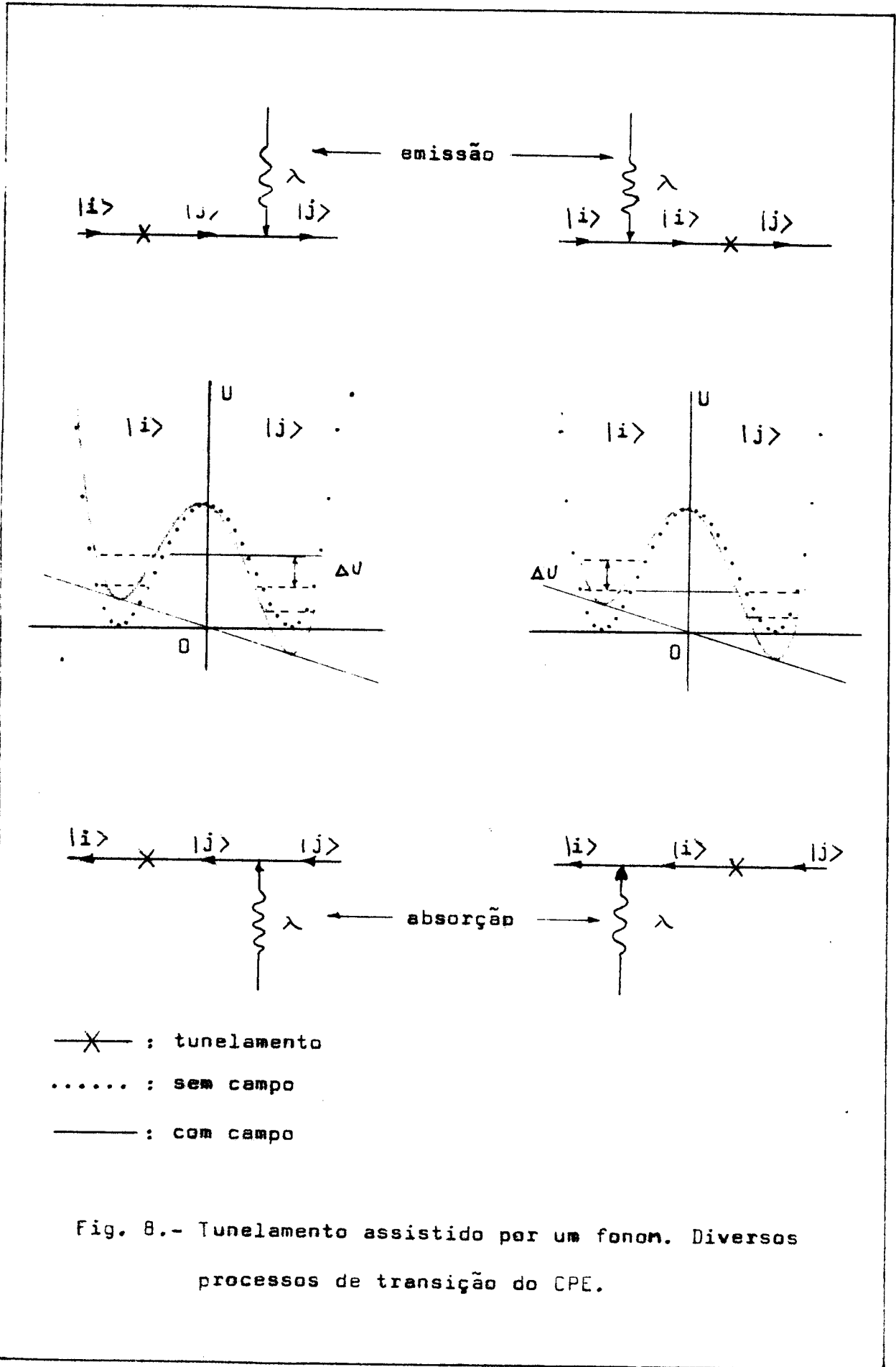


Fig. 8.- Tunelamento assistido por um fonon. Diversos processos de transição do CPE.

do o íon está no estado $|j\rangle$ e a perturbação (ΔU) é retirada tunelando para o estado $|i\rangle$ absorvendo um fonon. Se o tempo de ligação (τ_e) do campo perturbados for muito mais rápido que o tempo de relaxação (τ_r) dos dipolos, pode-se gerar fonons monocromáticos proporcionais à energia da perturbação desde que a reorientação dos dipolos seja através do tunelamento assistido por um fonon. Os detalhes deste tipo de experiência podem ser vistos nas referências (55) e (56).

- ii) assistido por multifonons, onde o tempo de relaxação depende mais fortemente do inverso da temperatura ($\tau \propto T^{-n}$), sendo n um número relacionado com a multiplicidade de fonons necessários para que o tunelamento aconteça. Este tipo de relaxação aparece em sistemas de halogenetos alcalinos dopados com OH^- (71). Na figura 9 esquematizamos apenas para o tunelamento assistido por dois fonons, em que o tempo de relaxação depende da temperatura na forma $(69) T^{-4}$ e na figura 10 apresentamos os resultados do tempo de relaxação em função da temperatura do OH^- em várias matrizes (71).
- Ainda mais, o presente processo de multifonons não deve ser interpretado como sendo um proces

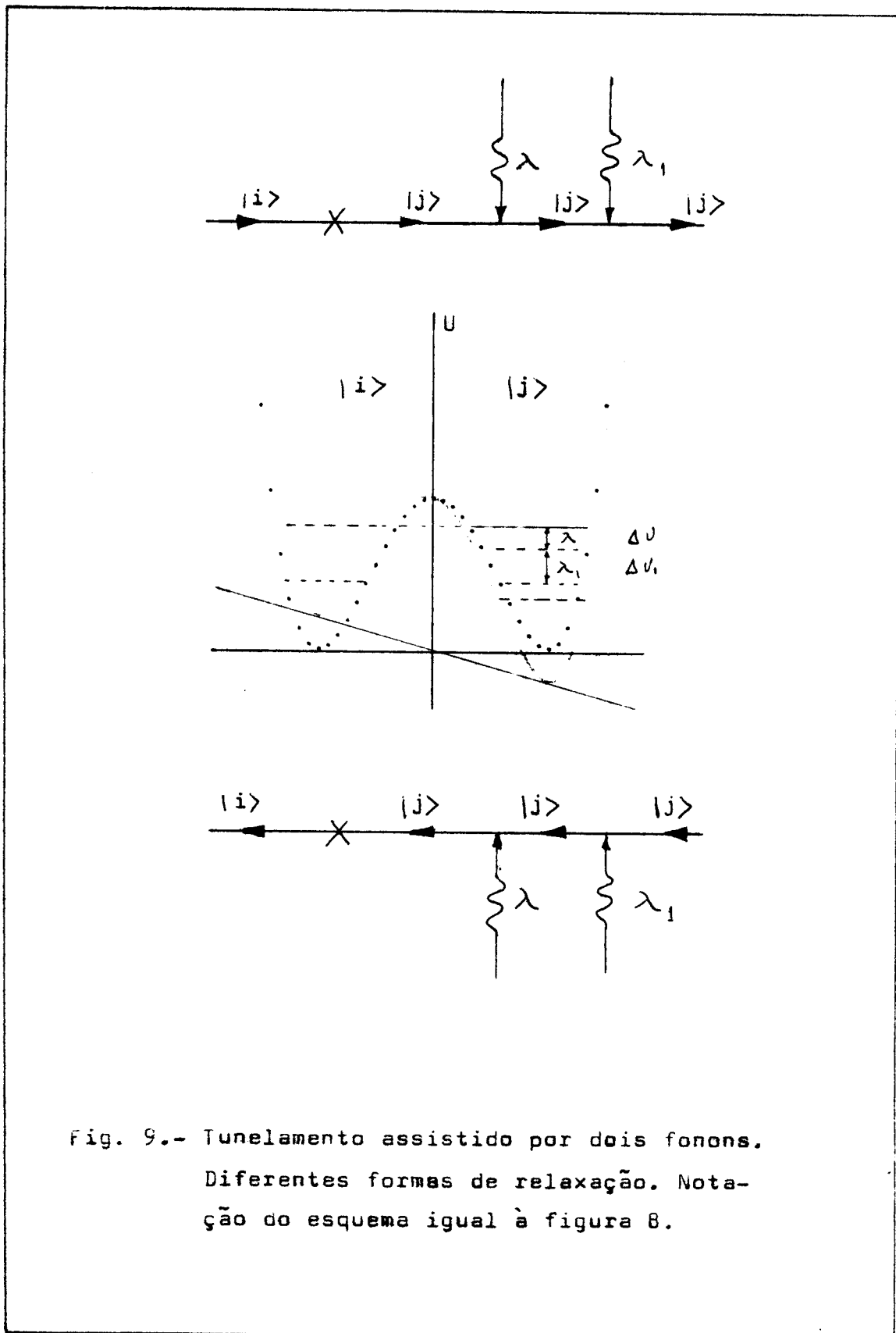


Fig. 9.- Tunelamento assistido por dois fonons. Diferentes formas de relaxação. Notação do esquema igual à figura 8.

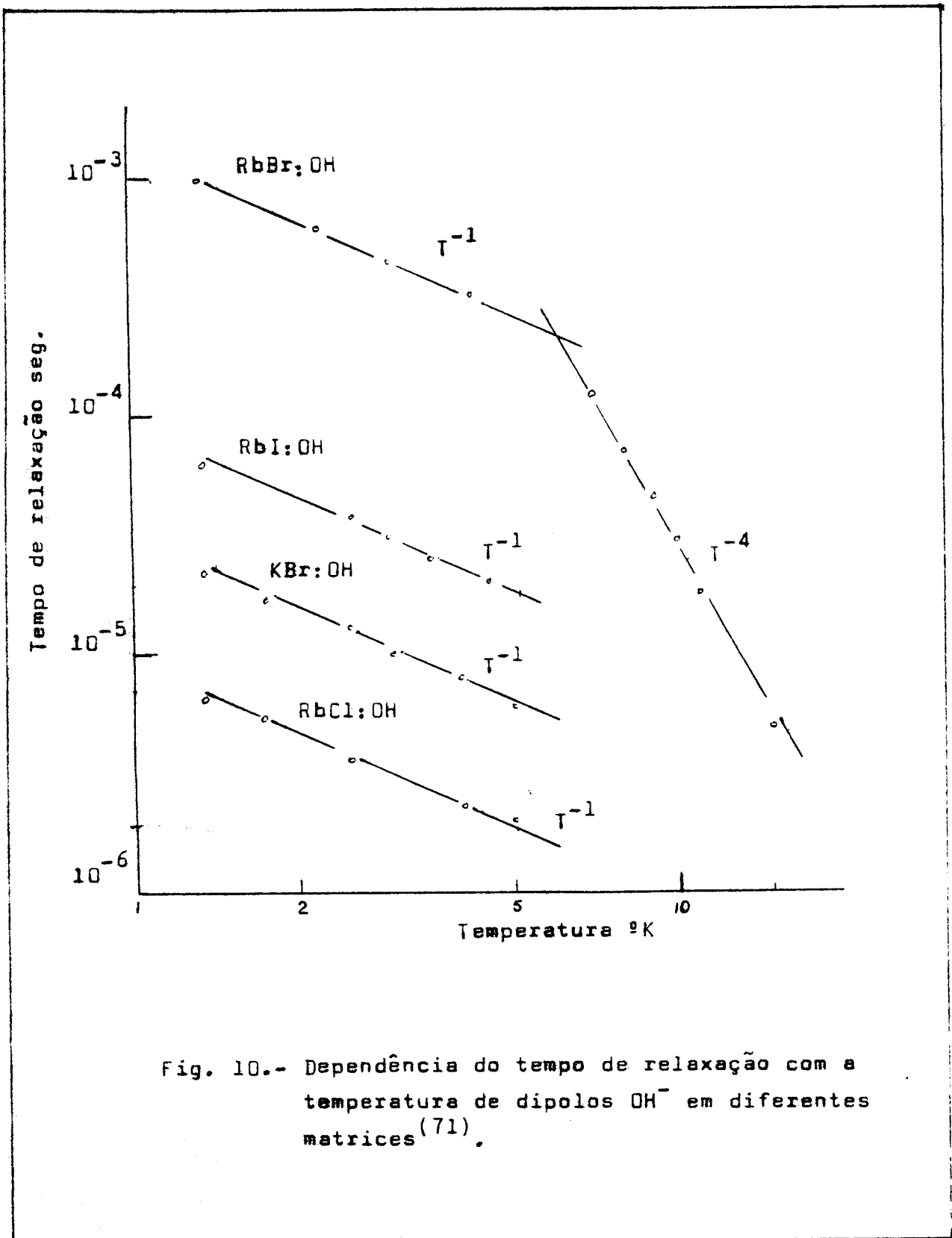
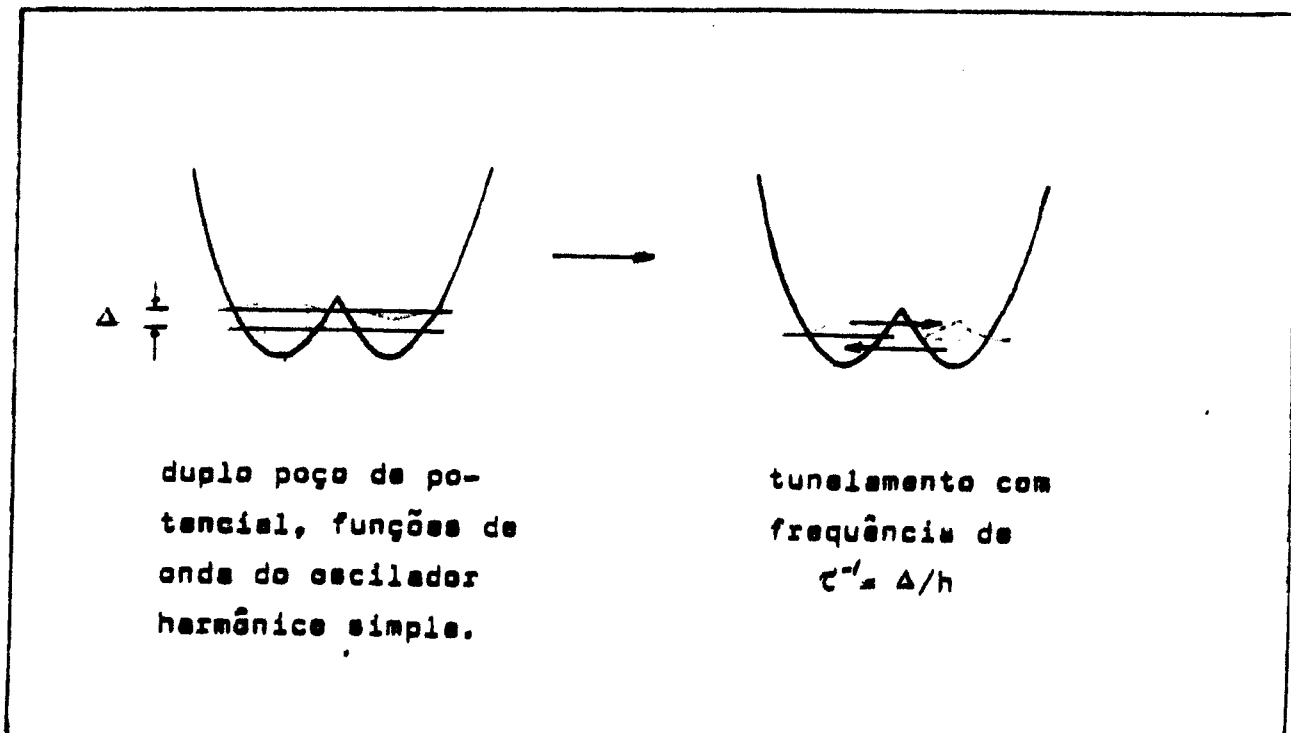


Fig. 10.- Dependência do tempo de relaxação com a temperatura de dipolos OH⁻ em diferentes matrizes (71).

so Raman em que a impureza estando num dos poços de potencial absorve um fonon indo para um estado virtual excitado decaindo logo para um outro poço de potencial emitindo um outro fonon, apesar de que o tempo de relaxação também dependem de uma potência da temperatura.

Um dos modelos mais simples de tunelamento e que se aproxima muito às características do tunelamento em cristais iônicos é o modelo do duplo poço de potencial harmônico⁽⁸⁶⁾⁽⁸⁷⁾.

M. Gómez et al apresentam o modelo do duplo poço de potencial numa dimensão, usando para isso as soluções da equação de Schrodinger para o caso de um oscilador harmônico simples. O tunelamento se dá em base à superposição das funções de onda entre os dois poços. Os dois níveis mais baixos do sistema, estão dados por:



$$E_+ = \frac{1}{2} \hbar \omega + \Delta/2$$

$$E_- = \frac{1}{2} \hbar \omega - \Delta/2 \dots\dots\dots(5).$$

onde $\Delta = 2 \langle a | H | b \rangle$ sendo $\langle a |$ e $\langle b |$ as funções de onda do estado fundamental do oscilador harmônico simples de cada poço e H a Hamiltoniana do sistema. A aproximação para o oscilador harmônico simples é válida se a superposição das funções de onda for pequena, i.e. $\langle a/b \rangle \rightarrow 0$. Com este modelo unidimensional, construe-se o modelo em três dimensões que para o caso de impureza com posições de equilíbrio nas orientações $\langle 111 \rangle$ levará a um modelo de multipoço de potencial de forma:

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 [(|x| - x_0)^2 + (|y| - x_0)^2 + (|z| - x_0)^2] \dots\dots\dots(6).$$

e de maneira análoga para os outros casos de configurações $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ ⁽⁸⁷⁾.

II.3.- SISTEMAS ANÁLOGOS.-

Existem impurezas que sem serem monoatômicas e f.c., possuem o mesmo comportamento de relaxação. São os íons moleculares (OH^- , NO_2^- , CN^- , NH_2^-) que também possuem a mesma propriedades para reorientar-se dentro dos cristais. A molécula gira entre as posições orientacionais equivalentes de equilíbrio. O modelo de Devonshire⁽⁹⁾⁽⁸⁵⁾ dá uma visão do comportamento deste tipo de CPE, em que o íon molecular é considerado como sendo um rotor dentro de um campo cristalino, que no caso

de um cristal cúbico seria de simetria octahedrica. O potênci
al é da forma:

$$V_{Dev.} = -2(4\pi/21)^{1/2} K [(7/12)^{1/2} Y_4^0 + (5/24)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4})] \dots (7).$$

sendo K um parâmetro do potencial e os Y_1^m os harmônicos esféri
cos. Em co-ordenadas polares fica:

$$V_{Dev.}(\theta, \varphi) = -K(3 - 30 \cos^2 \theta + 35 \cos^4 \theta + 5 \sin^4 \theta \cos 4\varphi) / 8 \dots (8).$$

em que para o caso de $K > 0$ aparecem 6 mínimos correspondentes
às direções $\langle 100 \rangle$, e quando $K < 0$ aparecem 8 mínimos correspon
dentes às direções $\langle 111 \rangle$. Este modelo foi revisado quando a
pareceram evidências experimentais em que a impureza podia fi
car reorientando-se entre as doze posições equivalentes nas di
reções $\langle 110 \rangle$, (KI:OH⁻, RbCl:Ag⁺) para isso H.U. Beyeler⁽⁸⁵⁾
tomou um termo a mais na expansão do potencial, com isso deixou
a possibilidade do modelo também apresentar os doze mínimos cor
respondentes às direções $\langle 110 \rangle$. O potencial de Devonshire que
é a expansão ate o segundo termo em cúbicos harmônicos:

$$V_4 = V_{Dev.} = K' [-3/2 + 5/2 (x^4 + y^4 + z^4) / r^4] \dots (9).$$

é tomado o termo seguinte da expansão que é V_6 , sendo que o po
tencial resultante fica em função de dois parâmetros K'' e φ''

$$V = K'' (V_4 \cos \varphi' + V_6 \sin \varphi') \dots (10)$$

onde K'' dá a intensidade do potencial e φ' dá a contribuição re
lativa dos termos V_4 e V_6 . Assim os intervalos de φ' que dão di
ferentes orientações de equilíbrio são:

- $-65^\circ \lesssim \varphi' \lesssim +26^\circ \dots$ mínimo do potencial na direção $\langle 100 \rangle$
- $+26^\circ \lesssim \varphi' \lesssim +173^\circ \dots$ mínimo do potencial na direção $\langle 110 \rangle$
- $+173^\circ \lesssim \varphi' \lesssim +295^\circ \dots$ mínimo do potencial na direção $\langle 111 \rangle$

Este modelo de Devonshire também explica o caso dos íons impureza tipo monoatômicos que ficam em posição FC, em que ao invés da impureza se reorientar por rotação (caso do íon molecular), se reorienta por translação de uma posição de equilíbrio à outra.

III. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1.- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

i) CRESCIMENTO:- Os cristais foram crescidos no vácuo em atmosfera de argônio, pelo método de Kyropoulos—Czochralski. Os sais usados para o crescimento dos cristais foram do tipo P.A. da Merck. Algumas das amostras e as respectivas análises foram feitas pelo laboratório de crescimento de cristais do Departamento de Física da Universidade de Utah, enquanto que as outras foram crescidas em nosso Departamento. As concentrações do sal dopante no ponto de fusão foram geralmente de 10^{-1} a 10^{-3} ppm, e nos cristais mistos até 2% de mistura.

ii) CORTE, ORIENTAÇÃO E ACABAMENTO ÓTICO:- Para aplicar o campo uniaxial numa determinada orientação cristalográfica, o cristal é colocado sobre uma base goniométrica. Após ter colocado na orientação apropriada, cortamos com uma serra circular de aço de 0,5 mm de espessura, em alta rotação (~1500 rpm), usando-se óleo mineral como refrigerante para o corte. Uma vez feito todos os cortes necessários para a aplicação do campo uniaxial, este é limpo com acetona para dissolver o óleo mineral e a cola usada (Adezite) para segurar o cristal. O acabamento das faces é feito até o grau ótico, onde o polimento se inicia com lixas finas #400, # 600, e se termina sobre um pedaço de camurça (ou semelhante) em que se tem depositado uma mistura de óxido de terras raras (Zr por exemplo) decantado.

A verificação da orientação de algumas das amostras fo

ram feitas usando difração de raios-X com a técnica de Laue (por retrodifração, encontrando-se um desvio da ordem de 1° na orientação cristológica).

iii) AMOSTRAS HIGROSCÓPICAS:- Não é possível o manuseio das amostras muito higroscópicas, como é o NaI, em atmosfera de 60 a 70% de umidade relativa; a amostra nessas condições fica com a superfície humedecida em questão de 30 segundos. Devido a isto foi necessário construir uma unidade de ar sêco, sem a qual não teria sido possível fazer as medidas do referido cristal. Esta unidade de ar sêco encontra-se descrita no Apêndice A.

iv) CONDIÇÕES ANTES DE MEDIR:- É necessário o pré aquecimento das amostras até uma temperatura próximo ao ponto de fusão do cristal por um intervalo de 5 a 10 minutos e resfriados logo depois a temperatura ambiente, isto para evitar os aglomerados das impurezas dentro do cristal. O intervalo de tempo de pré aquecimento foi determinado pela maior absorção ótica em várias amostras. Medida a densidade ótica da amostra, esta é introduzida no criostato, resfriando-se a amostra a 77°K em pouco tempo (30 minutos - 2 horas).

III.2 ABSORÇÃO ÓTICA

III.2.1:- ABSORÇÃO ÓTICA - UV

Os íons de Ag^{+} e Cu^{+} possuem transições eletrônicas, nd^{10} nd^9 $(n+1)s$, onde $n = 3$ para o Cu^{+} e $n = 4$ para o Ag^{+} . Estas transições são proibidas para o íon livre por causa da paridade,

mas ficam parcialmente permitidas na presença de um campo cristalino octaédrico. Estas transições ficam assim permitidas pela interação elétron-rede de forma estática (defeito completamente FC) e de forma dinâmica (defeito em centro)⁽⁷⁷⁾.

Através de medidas de absorção ótica nas amostras, podemos obter dados referentes à impureza, como:

i) CONCENTRAÇÃO:- Usando a fórmula de Smákula pode-se determinar a concentração de impureza, uma vez identificada a banda de absorção e conhecida a força do oscilador.

Fórmula de Smákula:

$$N = \frac{1,29 \times 10^{17} \times \alpha_{\max} \times \Delta E \times n}{(n^2 + 2)^2 \times f} \dots\dots\dots (11)$$

onde

N = concentração em cm⁻³.

$\alpha_{\max} = \frac{2,303 \times D. O. (Densidade \acute{O}tica)}{\text{espessura (cm)}}$

absorção no pico da banda (cm⁻¹).

$$\Delta E = \frac{1240}{\lambda_1} - \frac{1240}{\lambda_2} = \text{meia largura da banda em (eV)}.$$

Sendo λ_1 e λ_2 os comprimentos de onda correspondentes a ΔE em (nm).

n = índice de refração no comprimento de onda do pico de absorção.

f = força do oscilador.

ii) FORÇA DO OSCILADOR: As vezes a concentração pode ter sido determinada por outros meios (análise química, espectro de absorção atômica), conhecida esta, podemos determinar a força do

oscilador usando a mesma fórmula de Smákula.

iii) PREVER O TIPO DE POTÊNCIAL EM QUE SE ENCONTRA A IMPUREZA:- Com a observação do comportamento da banda de absorção em função da temperatura, podemos prever o comportamento da força do oscilador em função da mesma. Com esta informação é possível prever o tipo de potencial em que se encontra a impureza, ou seja, verificar se cai num dos casos classificados pelo modelo de R. Sittig⁽⁷⁷⁾ mostrado na figura (11).

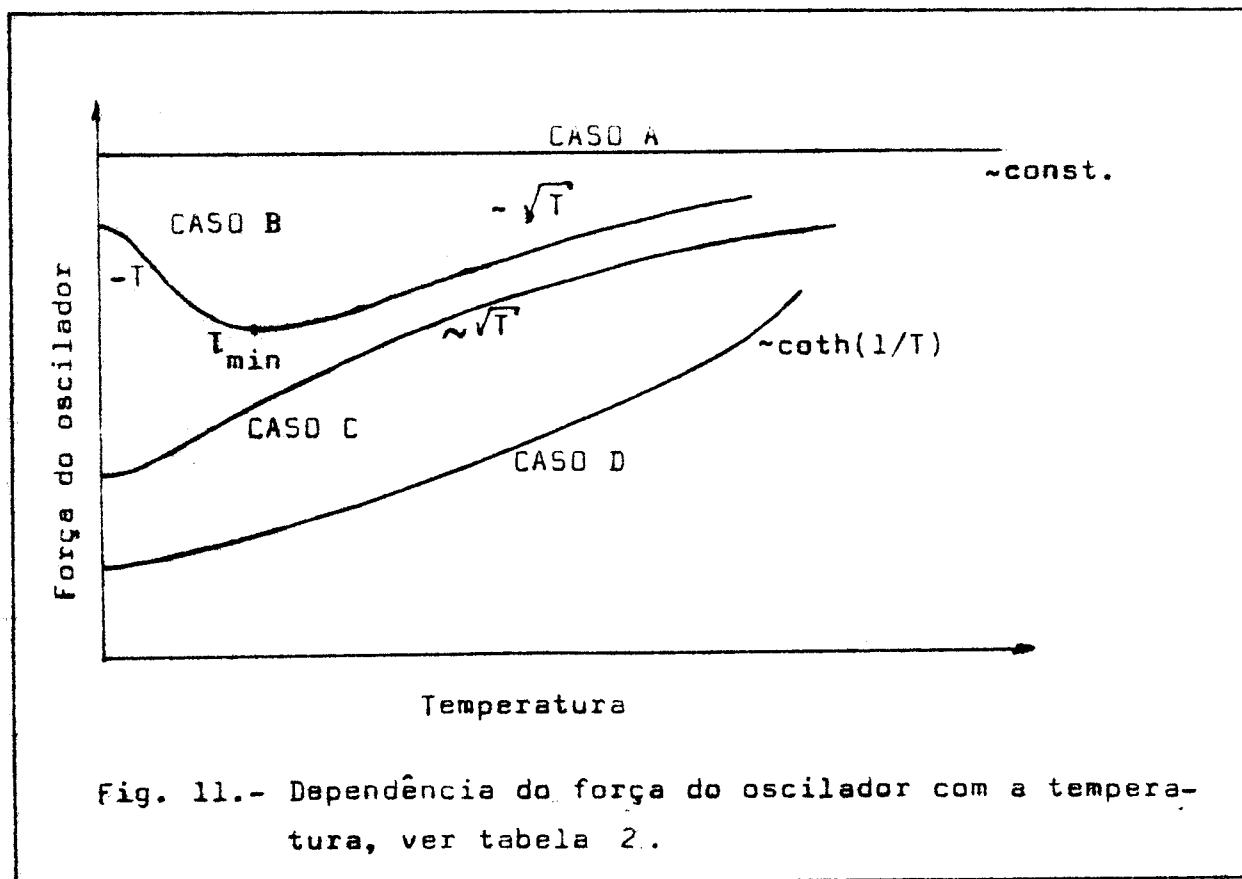


Fig. 11.- Dependência da força do oscilador com a temperatura, ver tabela 2.

Desta maneira podemos prever com a medida da absorção óptica em função da temperatura se a impureza fica ou não numa posição FC, seguindo os diferentes casos que aparecem na tabela 2.

CASO	COMPORTAMENTO DE f COM A TEMPERATURA	TIPO DE INTERAÇÃO RESPON- SÁVEL PELA TRANSIÇÃO ELE- TRÔNICA	TIPO DE POTENCIAL	EXEMPLOS
A	$f \propto$ constante	eletron-rede estático	profundamente FC	KCl:Cu ⁺
B	$f \propto -I$ para $I < I_{min}$ $f = f_{min}$ para $I = I_{min}$ $f \propto \sqrt{T}$ para $I > I_{min}$	eletron-rede estático eletron-rede dinâmico	essencialmente FC essencialmente em centro	NaBr:Cu ⁺
C	$f \propto \sqrt{T}$	principalmente eletron-rede dinâmico	em centro an- harmônico	NaCl:Cu ⁺
D	$f \propto \coth(I/T)$	eletron-rede dinâmico	em centro harmônico	NaCl:Ag ⁺

TABELA 2.- Tipos de potências segundo a observação da absorção ótica em função da temperatura.

iv) DETEÇÃO DE MECANISMO DE RELAXAÇÃO:- Mediante a aplicação de campos externos (campo elétrico, pressão uniaxial ou combinação de ambas), observamos mudanças de absorção ótica por causa da reorientação das impurezas, em que o dicroísmo ótico induzido pelo campo aplicado, nós dará informação com respeito à simetria do defeito, o que permitirá determinar tal simetria. No capítulo IV é dada uma descrição resumida da interação dos dipolos com os campos externos, com o qual pode-se prever alguns resultados.

v) OBSERVAÇÃO DE BANDAS DE ABSORÇÃO PERTURBADAS:- Com a introdução de outras impurezas que possam ficar do lado daqueles em que estamos interessados, reduzimos a simetria do defeito, esta informação a mais é conseguida também mediante o dicroísmo induzido pela aplicação de campos. Isto é observado no caso de cristais mistos dopados com defeitos FC. Também seguem em analogia aos centros $F_A(Li^+)$ (88).

Porém, nem todos os defeitos FC apresentam absorção no UV. Assim o íon Li^+ não pode ser detetado diretamente por absorção ótica já que não apresenta transição eletrônica nessa região, mas pode ser detetado indiretamente através da perturbação do centro F, formando os denominados centros $F_A(Li^+)$ (88) que aparecem na região do espectro VIS. Além disso o Li^+ pode ser detetado diretamente por absorção no IVD⁽²¹⁾ e também indiretamente como perturbando a vibração localizada do íon de H^- ou do íon de D^- no IV (presente trabalho).

III.2.2:- APARELHAGEM USADA PARA ABORÇÃO ÓTICA.

i) INTERVALO UV-VIS:- Para este intervalo foi usado um espectrofotômetro CARY-17 que dá uma varredura do espectro de 180 nm a 2500 nm. A amostra foi colocada dentro de um criostato da Janis modelo 6DT "Supervaritemp", este criostato encontra-se provido de um sistema para aplicar pressão uniaxial sobre a amostra. Com este criostato é possível regular a temperatura de 1.5 a 300°K. O controlador da temperatura é da Cryogenic Research modelo TC-103 que monitora os dois sensores que se encontram no suporte de amostra, um de germânio calibrado para o intervalo de 1.5 - 100°K e outro de platina calibrado para o intervalo de 15 - 273°K. A medida da pressão aplicada está determinada pelo sinal de um transdutor calibrado de quartzo, sendo o sinal amplificado por um amplificador de duplo modo da Kistler modelo 504D3. No apêndice D, apresentamos o esquema do criostato e a sequência de operações. O dicroísmo ótico é detetado com um prisma Glan com transmitância de 214 nm a 2.300 nm da Gaertner.

ii) INTERVALO IV:- Neste intervalo usamos um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180 que dá uma varredura do espectro IV de 4000 cm^{-1} a 180 cm^{-1} , i.e. 2.5 μ a 55 μ . O criostato usado foi um de Janis modelo 6DT, que foi modificado inteiramente na parte onde é colocado a amostra, para ser usado como criostato de imersão com janelas de CsI e também para poder aplicar pressão uniaxial. A descrição das janelas de CsI e o sistema para aplicar pressão uniaxial, encontram-se nos apêndices B e C respectivamente.

III.3:- ITC⁽⁹⁴⁾.

Consiste na detecção de corrente termoestimulada proveniente da reorientação dos dipolos que foram previamente orientados com um campo elétrico. Na figura 12 mostramos esquematicamente a sequência do procedimento. Aplicamos o campo elétrico de polarização E_p numa temperatura T_p em que os dipolos se orientam facilmente, por um intervalo de tempo suficiente, após o qual os dipolos ficam "congelados" abaixando a temperatura (tempo de relaxação muito grande). Retirado o campo elétrico, o aquecimento da amostra fará com que os dipolos polarizados se reorientem novamente até restabelecer uma distribuição de equilíbrio das orientações dos dipolos, ocasionando assim a chamada banda de ITC. A corrente termoestimulada $i(T)$ de banda de ITC vem dada pela seguinte relação⁽⁹⁴⁾:

$$i(T) = \frac{N \mu^2 \alpha E}{k T_p} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{H}{k T}} - \int_0^T \frac{1}{b \tau_0} e^{-\frac{H}{k T'}} dT' \dots\dots\dots(12).$$

com a seguinte notação:-

- N: concentração de dipolos.
- μ : momento dipolar elétrico.
- α : fator geométrico, para nossos sistemas = 1/3.
- E: campo elétrico de polarização.
- k: constante de Boltzmann.
- τ_0 : constante de tempo.
- b: rapidez de aquecimento da amostra.

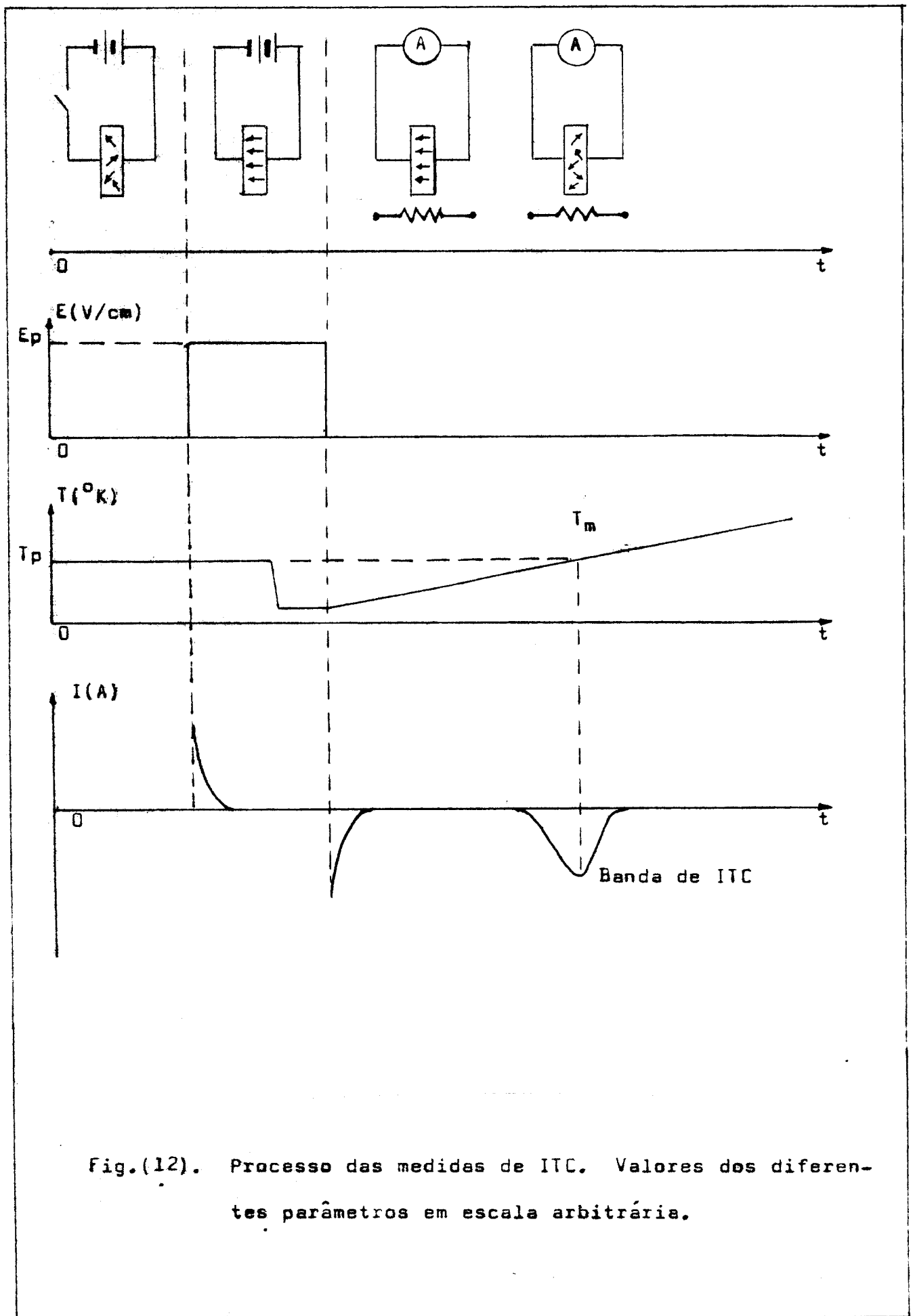


Fig.(12). Processo das medidas de ITC. Valores dos diferentes parâmetros em escala arbitrária.

H: energia de ativação.

O tempo de relaxação $\tau = \tau_0 e^{H/kT}$ pode ser relacionada com a área integrada da banda de ITC, assim:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + H/kT = \ln \left\{ \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt'}{i(T)} \right\} \dots\dots\dots(13).$$

Desta relação podemos observar que graficando pares de valores de $\ln \left\{ \frac{\int_{t(T)}^{\infty} i(t') dt'}{i(T)} \right\}$ contra T^{-1} experimentais, pode-se obter a energia de ativação H e a constante de tempo τ_0 . No apêndice E apresentamos os diversos programas de computação usados, como o ajuste da reta que se aproxima aos pares de valores, pelo método de mínimos quadrados, e os programas que calculam a equação (12).

Determinada a concentração N de dipolos, seja por espectroscopia de absorção atômica ou por absorção ótica da impureza, podemos determinar, a magnitude do dipolo elétrico não corrigido através da área integrada da banda de ITC.

III.3.1:- APARELHAGEM USADA PARA ITC

Usamos praticamente o mesmo sistema apresentado num trabalho anterior⁽³¹⁾, porém foram feitas modificações substanciais como ter retirado o sistema de gás de troca do criostato Janis DT para poder atingir temperaturas mais baixas das já registradas em medidas de ITC. Com o presente sistema detetamos pela primeira vez a relaxação dos dipolos que se reorientam ao redor de 20⁰K. Na fig. (13) mostramos o esquema da montagem da amostra no criostato Janis DT. E na fig. (14) mostra

mos um diagrama esquemático do sistema de ITC para as medidas.

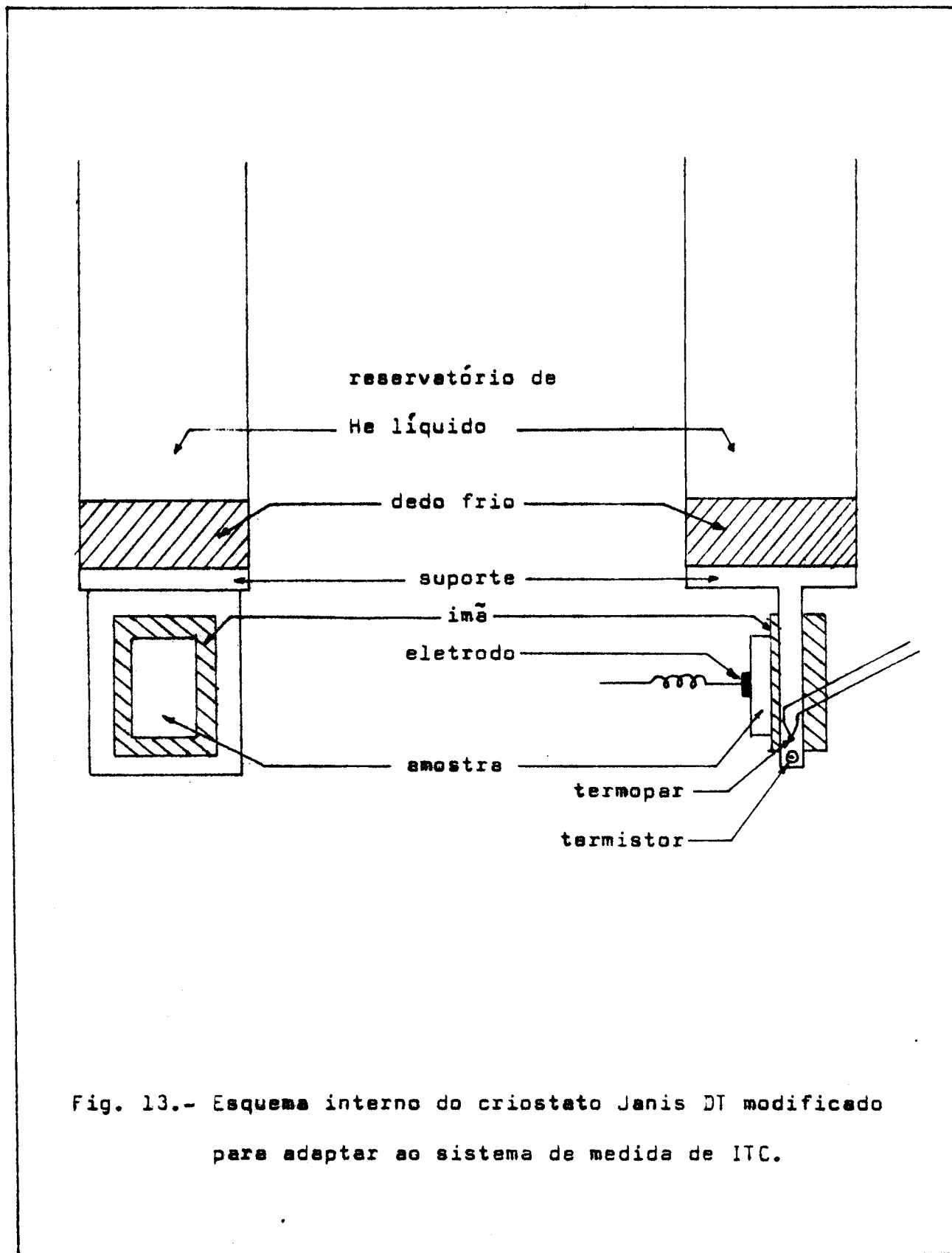
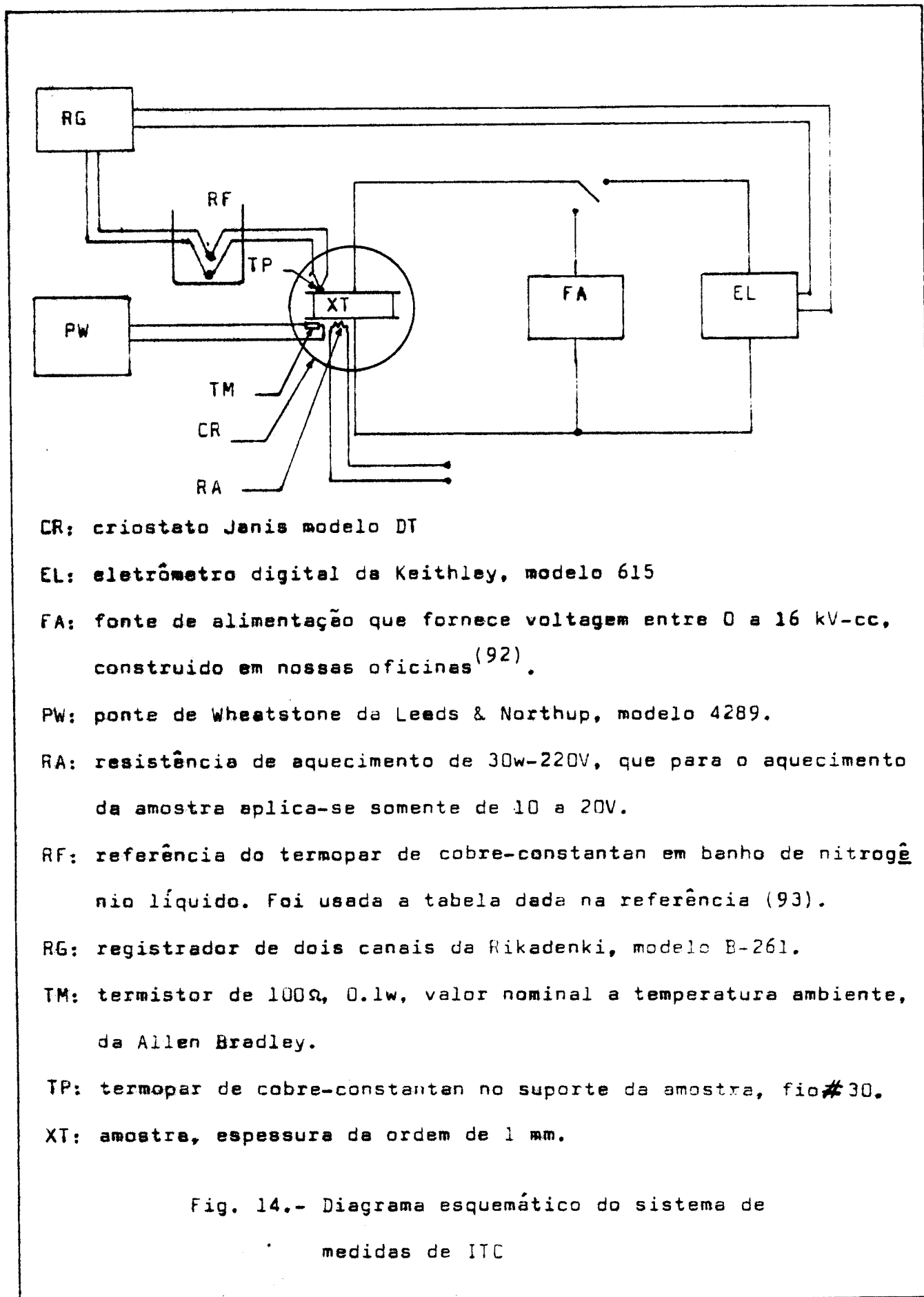


Fig. 13.- Esquema interno do criostato Janis DT modificado para adaptar ao sistema de medida de ITC.



IV. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS

A perturbação do defeito pela aplicação de um campo externo, visa orientar estatisticamente os defeitos segundo a direção do campo aplicado, e com isso observar algum fenômeno isotrópico ou anisotrópico que nos dê informação com respeito ao CPE. Neste capítulo desenvolvemos cálculos referentes ao tipo de informação que podemos esperar ver com a aplicação de campo elétrico (parte de polarização) e a aplicação de pressão uniaxial para observar o dicroísmo induzido pelo dito campo.

IV.1.- INTERAÇÃO COM O CAMPO ELÉTRICO .-POLARIZAÇÃO.-

Visto que os CPE possuem posições de equilíbrio orientacional, quando da aplicação de um campo elétrico, os CPE tendem a se orientar paralelamente ao campo. Por tanto usamos a distribuição de Boltzmann para calcular a polarização média dos dipolos na direção do campo:

$$P = N \mu \cos \theta$$

onde N é a concentração de CPE, μ o momento de dipolo elétrico e θ o ângulo entre a direção do campo e o dipolo.

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\sum_{i=1}^n \cos \theta_i e^{-U_i/kT}}{\sum_{i=1}^n e^{-U_i/kT}} \dots\dots\dots(14).$$

sendo $U_i = -\mu E \cos \theta_i$; $i=1, \dots, n$, onde n é o número de posições de equilíbrio orientacional que possui o CPE.

Os cálculos foram feitos para os tipos de defeitos com

posição de equilíbrio orientacional nas direções cristalográficas de mais alta simetria $\langle 100 \rangle$ (D_{4h}), $\langle 111 \rangle$ (D_{3d}), $\langle 110 \rangle$ (D_{2h}).

Os resultados encontram-se resumidos na tabela 3, onde na primeira coluna está indicada o tipo de equilíbrio orientacional dos dipolos, com as respectivas orientações cristalográficas. Na segunda coluna está indicada o diagrama de energia para cada caso de aplicação de campo elétrico nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, onde observamos o levantamento da degenerescência do estado fundamental ($E=0$). A terceira coluna representada por θ_i corresponde ao ângulo entre a direção do campo aplicado e o dipolo compreendido. A quarta coluna corresponde ao cálculo de $\overline{\cos \theta}$, onde $x = \mu E / kT$. E na última coluna está representada o gráfico de $\overline{\cos \theta}$ em função de x para cada tipo de equilíbrio orientacional dos dipolos e para diferentes direções do campo elétrico aplicado. Desta última coluna depreende-se o seguinte: que para $\frac{\mu E}{kT} \ll 1$ a polarização é isotrópica, i.e. para campo elétrico E muito pequeno ou temperatura T relativamente alta a polarização é isotrópica como acontece no caso de ITC nos sistemas estudados. Mas para $\frac{\mu E}{kT} \gg 1$ a polarização fica anisotrópica, sendo que para cada orientação do campo elétrico deve-se observar um valor determinado da polarização. Por tanto precisaríamos reformular as equações de ITC que não mencionam nada a respeito. A linha reta traçada em cada um dos gráficos de $\overline{\cos \theta}$ corresponde ao valor de $\overline{\cos \theta}$ para valores de $\frac{\mu E}{kT} \ll 1$.

Estes resultados podem ser comparados com aqueles de um gás de dipolos num campo elétrico, que deu lugar à conhecida fun

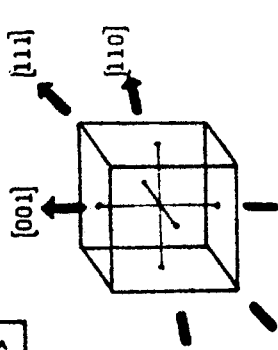
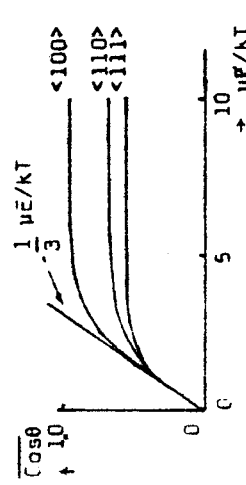
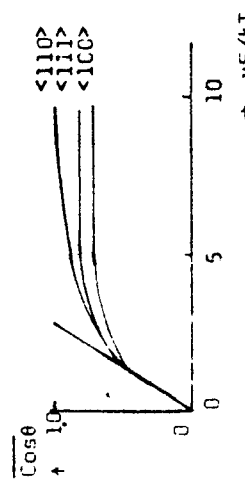
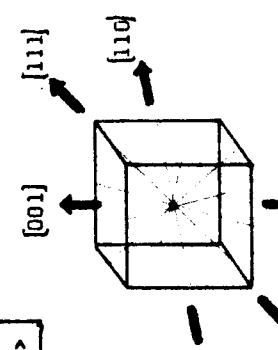
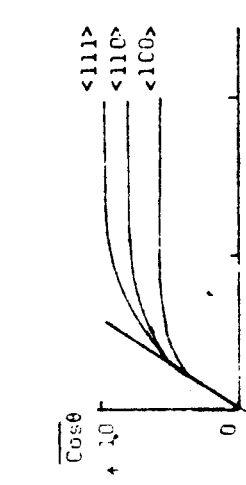
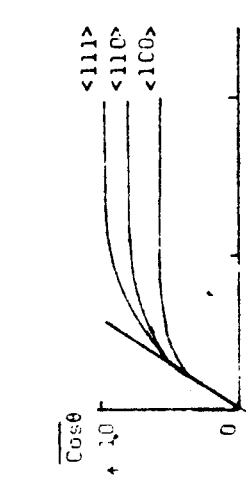
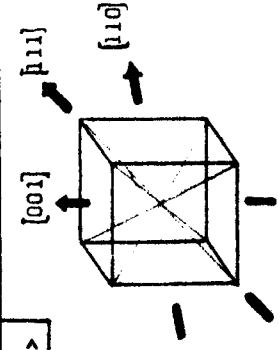
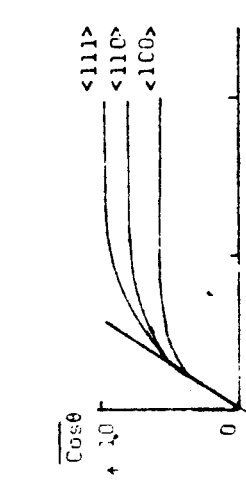
Defeito FC	Aplic. de Campo elétrico	θ	$\cos\theta$ ($x = \mu E/KT$)	Gráfico de $\cos\theta$
$\langle 100 \rangle$ 	$\langle 100 \rangle$ (1) $\begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ pE (6) $\begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$ pE	180° 90° 0°	$\frac{e^x - e^{-x}}{4 + e^x + e^{-x}}$	
	$\langle 110 \rangle$ (2) $\begin{matrix} (2) \\ (2) \end{matrix}$ pE/2 (6) $\begin{matrix} (3) \\ (3) \end{matrix}$ 2pE/3	135° 90° 45°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e^{x/\sqrt{2}} - e^{-x/\sqrt{2}}}{1 + e^{x/\sqrt{2}} + e^{-x/\sqrt{2}}}$	
$\langle 111 \rangle$ 	$\langle 110 \rangle$ (1) $\begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (2) \end{matrix}$ pE/2 (12) $\begin{matrix} (3) \\ (4) \\ (5) \end{matrix}$ pE/2 (3) $\begin{matrix} (3) \\ (6) \end{matrix}$ 2pE/3	180° 120° 90° 60° 0°	$\frac{2 + 4(e^{x/2} + e^{-x/2}) \cdot (e^x + e^{-x})}{2(e^{x/2} - e^{-x/2}) + (e^x - e^{-x})}$	
	$\langle 100 \rangle$ (4) $\begin{matrix} (4) \\ (4) \end{matrix}$ 2pE/3 (8) $\begin{matrix} (2) \\ (4) \\ (2) \end{matrix}$ 2pE/3	125.3° 54.7°	$\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e^{x/\sqrt{3}} - e^{-x/\sqrt{3}}}{e^{x/\sqrt{3}} + e^{-x/\sqrt{3}}}$	
$\langle 111 \rangle$ 	$\langle 110 \rangle$ (1) $\begin{matrix} (1) \\ (3) \\ (3) \end{matrix}$ 2pE/3	180° 109.5° 70.5° 0°	$\frac{(e^x - e^{-x}) + (e^{x/3} - e^{-x/3})}{(e^x + e^{-x}) + 3(e^{x/3} + e^{-x/3})}$	

Tabela 3: Interação dipolo - campo elétrico.

ção de Langevin, correspondente ao estudo da polarização por orientação dos dipolos sob os efeitos tanto do campo elétrico como da temperatura⁽⁹⁸⁾.

IV.2.- INTERAÇÃO COM PRESSÃO UNIAXIAL

A presença de um defeito dentro do cristal, apresenta deformação local, associa-se com tal fato o chamado dipolo elástico análogo ao dipolo elétrico. A introdução do conceito de dipolo elástico pode ser visto na referência (99) onde A. S. Nowick e W. R. Heller propõem o elipsoide de deformação que vem da própria deformação local quando da presença de algum defeito, que em nosso caso é um CPE ou defeito FC, dando lugar a um tensor de deformação λ . Na figura 15, mostramos a configuração do dipolo elástico; em que dependendo dos valores de $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, o dipolo elás

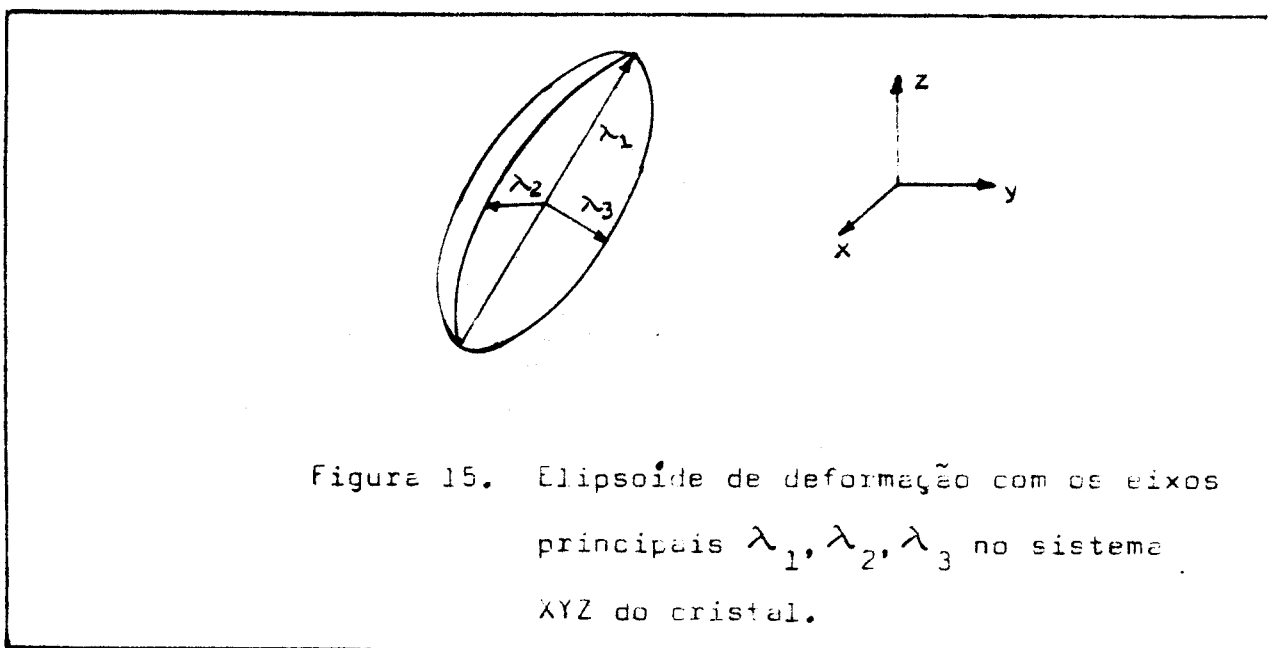


Figura 15. Elipsoide de deformação com os eixos principais $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ no sistema XYZ do cristal.

tico pode adquirir uma forma "acharutada" ($\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$), "panqueca" ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) e outras. Dependendo da simetria do defeito, os

valores principais $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ possuem certa relação, assim para um defeito tetragonal (D_{4h}) $\langle 100 \rangle$: $\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$; para um defeito trigonal (D_{3d}) $\langle 111 \rangle$ $\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$; para um defeito ortorrómbico (D_{2h}) $\langle 110 \rangle$ $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$. Existem outros tipos de defeitos como o monoclinico e triclinico que possuem menor simetria e também $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$. Podemos dizer então que para defeitos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ a distorção no plano perpendicular ao eixo de maior simetria é isotrópico ($\lambda_1 \neq \lambda_2 = \lambda_3$).

A interação do dipolo elástico com a pressão uniaxial aplicada é análoga à interação dipolo elétrico - campo elétrico, a diferença está em que por um lado o dipolo elétrico está caracterizado por uma quantidade vetorial, enquanto por outro lado o dipolo elástico está caracterizado por uma quantidade de deformação representada por um tensor de segunda ordem. Assim a energia de interação, por unidade de volume e por unidade de concentração, com o campo de esforço S estará dado por:

$$U_i = -v_0 \sum_{m,n} \lambda_{mn}^{(i)} S_{mn} \dots\dots\dots(15).$$

onde S_{mn} são as componentes do tensor de esforço, v_0 o volume atômico da matriz do cristal, e o sub-índice i representa a i -ésima posição de equilíbrio orientacional equivalente que possui o defeito. Fazendo uma transformação de eixos as componentes do tensor $\lambda_{mn}^{(i)}$ podem ser expressadas em termos dos valores principais $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, e o valor do tensor λ ao longo do eixo da pressão aplicada estará dada por:

$$\lambda^{(i)} = (\beta_1^{(i)})^2 \lambda_1 + (\beta_2^{(i)})^2 \lambda_2 + (\beta_3^{(i)})^2 \lambda_3 \dots\dots(16).$$

onde $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ são os cosenos diretores entre o eixo de

pressão aplicada e os eixos principais $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Um trabalho análogo também foi feito por A.A. Kaplyanskii⁽¹⁰⁰⁾.

Na tabela 4, encontra-se resumido os valores de $\lambda^{(i)}$ para os tipos de defeitos de mais alta simetria: tetragonal $\langle 100 \rangle$, trigonal $\langle 111 \rangle$ e ortorrômbica $\langle 110 \rangle$ para diferentes direções de aplicação da pressão uniaxial S ; apresentando também um quadro do levantamento de degenerescência dos estados de energia dos defeitos. A convenção de sinais para compressão do dipolo é $U_i > 0$ e para expansão do dipolo é $U_i < 0$.

IV.3.- DICROISMO INDUZIDO POR APLICAÇÃO DE PRESSÃO UNIAXIAL.-

Associado diretamente com o tensor do dipolo elástico encontra-se também o tensor de absorção ótica, de maneira que a reorientação do dipolo elástico implica também na reorientação do tensor de absorção ótica, mas não necessariamente as magnitudes dos coeficientes dos tensores se correspondem proporcionalmente. Por tanto poderemos observar a reorientação induzida com base na mudança de absorção com luz polarizada paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) à pressão uniaxial aplicada.

A seguir damos um exemplo do cálculo da mudança de absorção, para o caso particular de um defeito FC reorientável numa das oito direções $\langle 111 \rangle$, que servirá de base para os outros cálculos referentes aos outros tipos de reorientação dos dipolos. Observando a figura 16, onde descrevemos a aplicação de pressão uniaxial na direção $\langle 110 \rangle$, fazendo com que se

DEFEITO <100> $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$

Orient. Defeito	Direção eixos principais			Pressão S // [100]			Pressão S // [111]			Pressão S // [110]			Estados de energia
	1	2	3	Cos diretores	λ (1)	Estados de Energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	
[100]	[100]	[100]	[001]	1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	(2) 0°	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	(4) 45°
[010]	[100]	[100]	[001]	0	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	(6) 54.7°	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	(2) 90°
[001]	[100]	[100]	[001]	0	0	1	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	λ_2	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$

DEFEITO <111> $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$

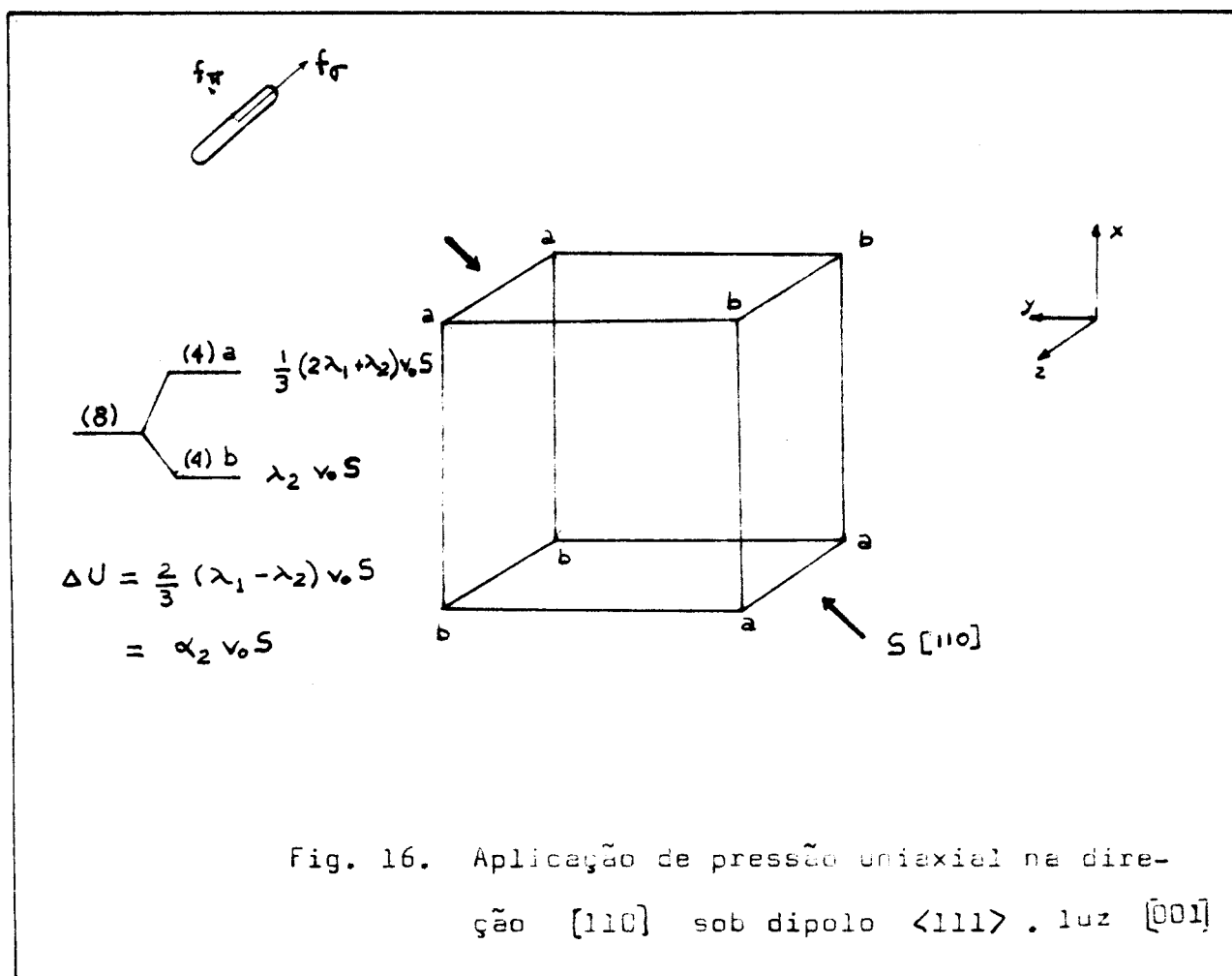
Orient. Defeito	Direção eixos principais			Pressão S // [100]			Pressão S // [111]			Pressão S // [110]			Estados de energia
	1	2	3	Cos diretores	λ (1)	Estados de Energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	
[111]	[111]	[110]	[112]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	1	0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)$	(4) 35.3°
[111]	[111]	[110]	[112]	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$	(8) 54.7°	0	1	λ_2	(4) 90°
[111]	[111]	[110]	[112]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$	$\Delta U = \frac{8}{9}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$	0	1	λ_2	$\Delta U = \frac{8}{9}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$
[111]	[111]	[110]	[112]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	$\frac{1}{3}(\lambda_1 + 8\lambda_2)$	$\Delta U = \frac{8}{9}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$	0	2	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)$	$\Delta U = \frac{8}{9}(\lambda_1 - \lambda_2)SV_0$

DEFEITO <110> $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda_3$

Orient. Defeito	Direção eixos principais			Pressão S // [100]			Pressão S // [111]			Pressão S // [110]			Estados de energia
	1	2	3	Cos diretores	λ (1)	Estados de Energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	Cos diretores	λ (1)	Estados de energia	
[011]	[011]	[011]	[001]	0	0	1	λ_3	-2	0	0	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	(12) 0°	
[101]	[101]	[101]	[010]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	(8) 45°	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	λ_1	(2) 60°
[110]	[110]	[110]	[001]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	(12) 90°	0	1	λ_2	(2) 90°
[110]	[110]	[110]	[001]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)SV_0$	0	1	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)SV_0$
[101]	[101]	[101]	[010]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)SV_0$	0	2	$\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)SV_0$
[011]	[011]	[011]	[001]	0	0	1	λ_3	0	0	0	$\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_3)$	$\Delta U = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)SV_0$	

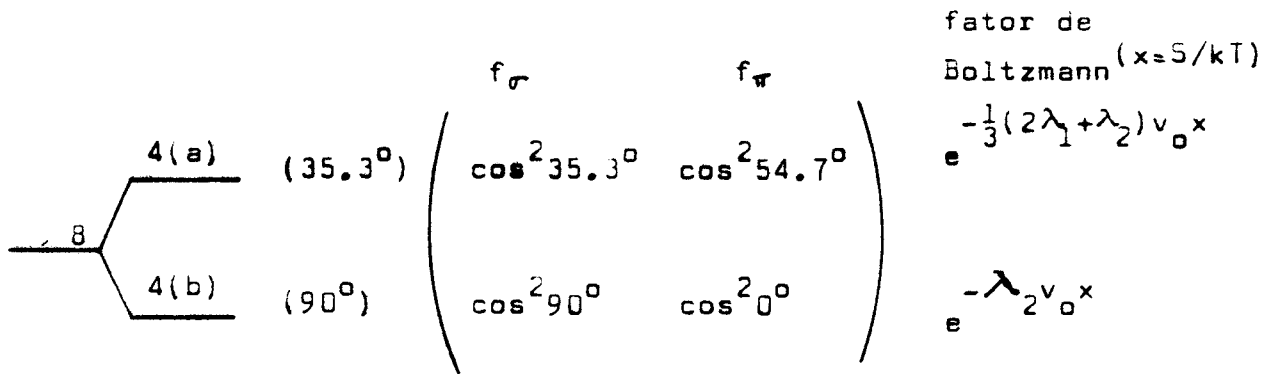
Tabela de defeito de pressão ortorrômbica em diferentes direções. Os defeitos com diferentes simetrias.

levante a degenerescência dos estado de energia em dois estados degenerados (a) e (b).



Denominando f_{σ} e f_{π} como a força do oscilador da transição de dipolo elétrico responsável pela absorção ótica \parallel e \perp do defeito, respectivamente, e tratando-se de uma banda de simetria não definida (σ e π), a contribuição para absorção ótica K \parallel à direção da aplicação de pressão pode ser obtida com o se-

quinte esquema:



$$K_{\parallel}(S) = \frac{\sum_{i=a}^b n_i e^{-U_i/kT} (f_{\sigma} \cos^2 \theta_i + f_{\pi} \sin^2 \theta_i)}{\sum_{i=a}^b n_i e^{-U_i/kT}}$$

onde $i = a, b$, estados de equilibrio equivalentes

n_i = número de posições (i)

θ_i = ângulo entre a polarização do campo elétrico da luz e a direção do dipolo i .

U_i = energia correspondente ao estado i

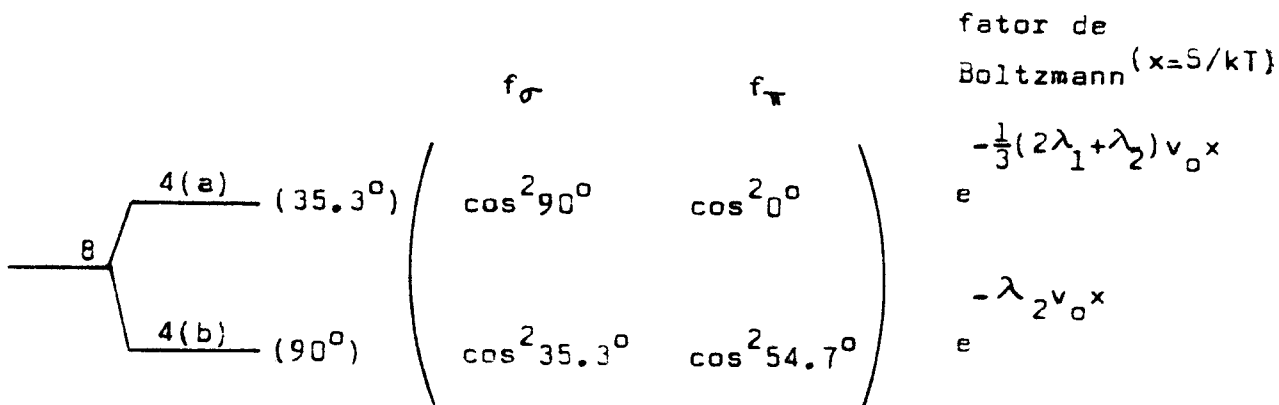
$$K_{\parallel}(S) = \frac{4 \times \frac{2}{3} e^{-\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)v_0 x} f_{\sigma} + (4 \times \frac{1}{3} e^{-\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)v_0 x} + 4 \times 1 e^{-\lambda_2 v_0 x}) f_{\pi}}{4 e^{-\frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2)v_0 x} + 4 e^{-\lambda_2 v_0 x}}$$

$$K_{\parallel}(S) = \frac{\frac{2}{3} e^{-\alpha_2 x} f_{\sigma} + (1 + \frac{1}{3} e^{-\alpha_2 x}) f_{\pi}}{1 + e^{-\alpha_2 x}} \dots \dots \dots (17)$$

Definindo $\Delta K_{\parallel} = K_{\parallel}(S) - K(0)$, obtemos a mudança de absorção relativa paralela ao eixo da pressão uniaxial.

$$\frac{\Delta K_{\parallel}}{K(0)} = \frac{(-2) (f_{\sigma} - f_{\pi})}{(f_{\sigma} + 2f_{\pi})} \cdot \frac{(1 - e^{-\alpha_2 x})}{(1 + e^{-\alpha_2 x})} \dots\dots\dots (18).$$

Analogamente para obter a mudança de absorção ótica \perp , calculamos K_{\perp} com um esquema parecido ao anterior; para isso basta determinar o ângulo que faz o vetor de polarização de luz, que é perpendicular à direção de aplicação de pressão uniaxial, com os dipolos.



$$K_{\perp}(S) = \frac{\frac{2}{3} f_{\sigma} + \left(\frac{1}{3} + e^{-\alpha_2 x}\right) f_{\pi}}{1 + e^{-\alpha_2 x}} \dots\dots\dots (19).$$

Da mesma forma anterior, definimos $\Delta K_{\perp} = K_{\perp}(S) - K(0)$, obtendo-se a mudança de absorção perpendicular à direção da pressão uniaxial:

$$\frac{\Delta K_{\perp}}{K(0)} = (2) \frac{(f_{\sigma} - f_{\pi})}{(f_{\sigma} + 2f_{\pi})} \cdot \frac{(1 - e^{-\alpha_2 x})}{(1 + e^{-\alpha_2 x})} \dots\dots\dots (20).$$

Desta maneira levantamos a tabela 5, onde temos as expressões análogas às equações $\frac{(\Delta K_{\parallel})}{K(0)}$ e $\frac{(\Delta K_{\perp})}{K(0)}$ para outras direções de pressão uniaxial e outros tipos de defeitos. Notar que para o caso de defeito $\langle 110 \rangle$ e direção da pressão uniaxial $\langle 110 \rangle$, aparecem duas possibilidades para a mudança de absorção perpendicular à direção da pressão uniaxial por causa de que a absorção ótica perpendicular depende de um segundo ângulo⁽¹⁰⁾, não acontecendo para os casos particulares de pressão uniaxial nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

Como exemplo, tomamos valores arbitrários de $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, f_{\sigma} > f_{\pi}$ e $f_{\sigma} > f_{\pi_{110}} > f_{\pi_{001}}$, obtendo-se os diferentes gráficos de mudança de absorção ótica relativa em função de $x = S/kT$, com a finalidade de se ter uma idéia prévia dos resultados. As figuras 17 e 18 mostram os gráficos da mudança de absorção relativa segundo as expressões da tabela 5, onde os parâmetros usados estão com os valores arbitrários assim mencionado antes.

Tabela 5: Dicroísmo induzido por aplicação de Pressão Uniaxial ($x = S/kT$)

S	Dip.	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
[100]		$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{2}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + \frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}x_2})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (+\frac{1}{2}) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{2}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + \frac{1}{2}e^{-\frac{1}{2}x_2})}$	Nenhum efeito	$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p + f_{m10} - 2f_{m00})(1 - e^{-\alpha_1 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + 2e^{-\alpha_1 x})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (+\frac{1}{2}) \frac{(f_p + f_{m10} - 2f_{m00})(1 - e^{-\alpha_1 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + 2e^{-\alpha_1 x})}$
[111]		Nenhum efeito	$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-\frac{2}{3}) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{3}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + \frac{1}{3}e^{-\frac{1}{3}x_2})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (+\frac{1}{3}) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{3}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + \frac{1}{3}e^{-\frac{1}{3}x_2})}$	$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p - f_{m10})(1 - e^{-\alpha_2 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_2 x})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (+\frac{1}{2}) \frac{(f_p - f_{m10})(1 - e^{-\alpha_2 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_2 x})}$
[110]		$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{2}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + 2e^{-\frac{1}{2}x_2})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p - f_m)(1 - e^{-\frac{1}{2}x_2})}{(f_p + 2f_m)(1 + 2e^{-\frac{1}{2}x_2})}$	$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-\frac{1}{4}) \frac{(4 - 8e^{-\alpha_3 x} + 4e^{-\alpha_4 x})(f_p + (4e^{-\alpha_3 x} - 8 + 4e^{-\alpha_4 x})f_{m10} - (8e^{-\alpha_3 x} - 4 - 4e^{-\alpha_4 x})f_{m00})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_4 x} + 4e^{-\alpha_3 x})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (-\frac{1}{4}) \frac{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_3 x} + 4e^{-\alpha_4 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_3 x} + 4e^{-\alpha_4 x})}$ $\frac{\Delta K_{13}}{K(0)} = (+\frac{1}{2}) \frac{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_3 x} + 4e^{-\alpha_4 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_3 x} + 4e^{-\alpha_4 x})}$	$\frac{\Delta K_{11}}{K(0)} = (-1) \frac{(f_p - f_{m10})(1 - e^{-\alpha_2 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_2 x})}$ $\frac{\Delta K_{12}}{K(0)} = (+\frac{1}{2}) \frac{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_2 x})}{(f_p + f_{m10} + f_{m00})(1 + e^{-\alpha_2 x})}$

$$\alpha_1 = \left[\frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) - \lambda_3 \right] v_0$$

$$\alpha_2 = \frac{2}{3} (\lambda_1 - \lambda_2) v_0$$

$$\alpha_3 = \left[\frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2) \right] v_0$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{4} (\lambda_1 - 3\lambda_2 + 2\lambda_3) v_0$$

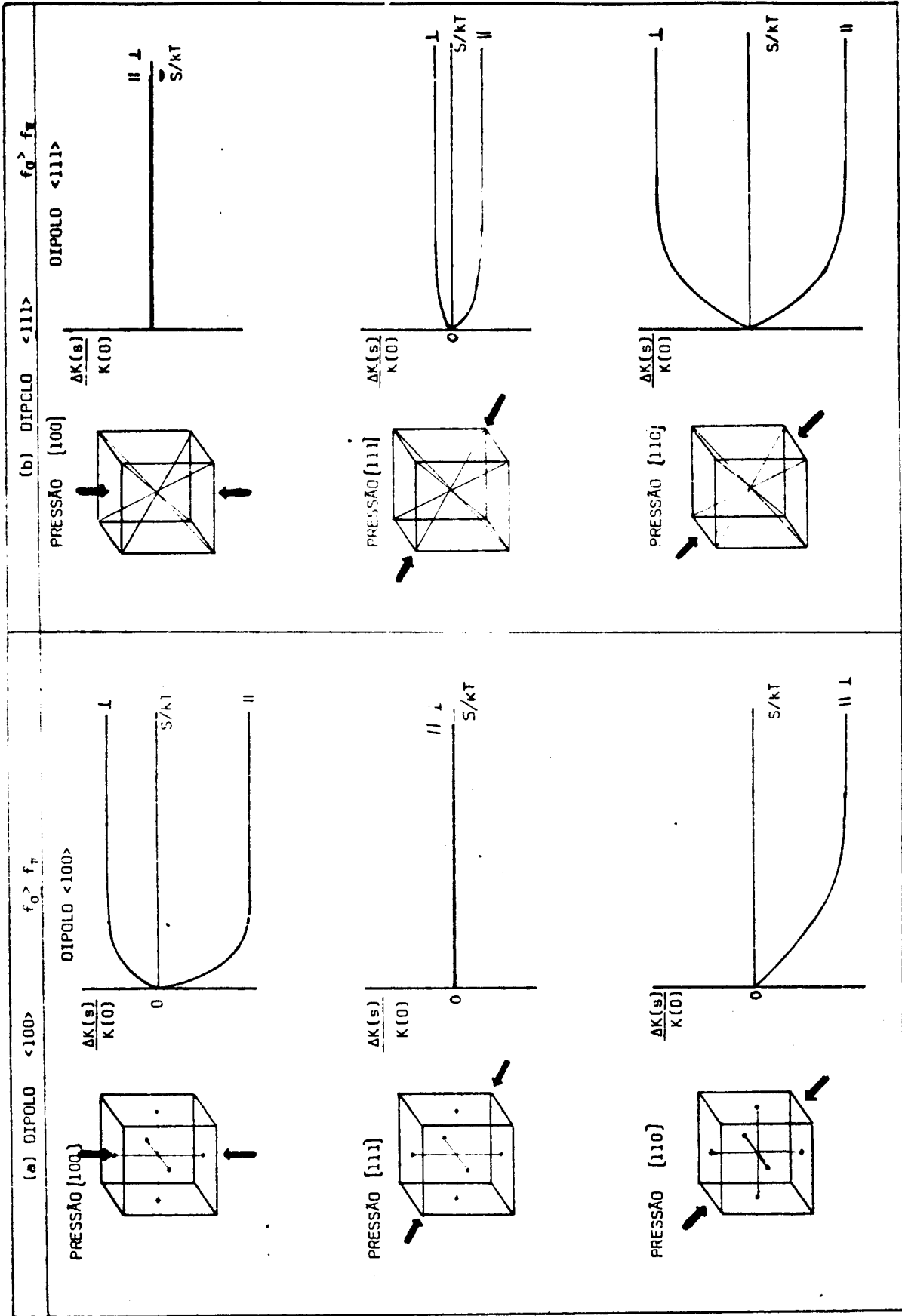


Figura 17: Ultraforno induzido nos diferentes direções de aplicação da pressão uniaxial.

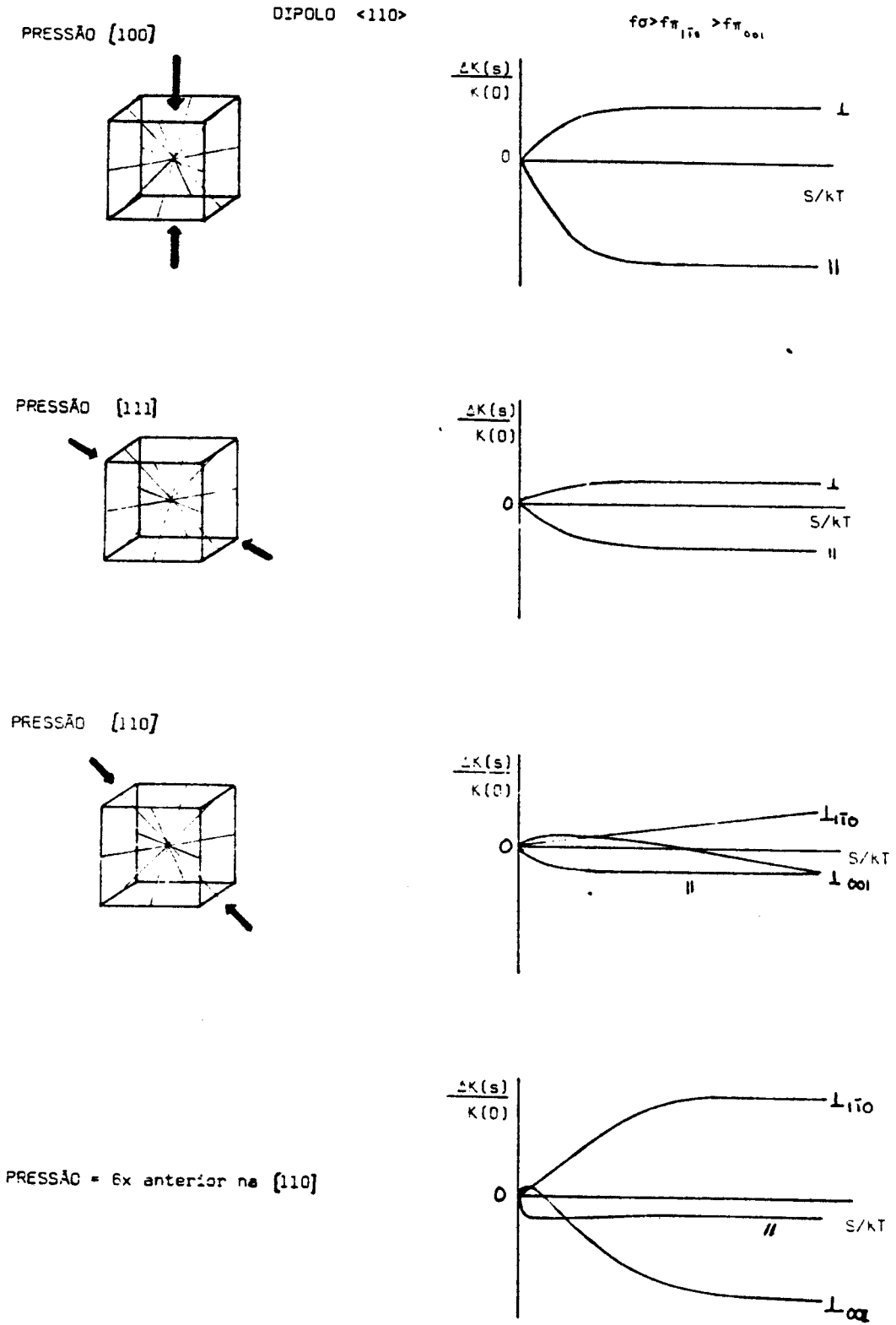


Figura 18: Dicroísmo induzido nas diferentes direções de aplicação da pressão uniaxial em dipolos $\langle 110 \rangle$.

V. RESULTADOS I

V.1.- ÍON DE Cu^+ EM RbCl , RbBr , RbI e NaI .-

V.1.1.- ABSORÇÃO ÓTICA.-

Para facilitar o trabalho do cálculo da concentração foi necessária, quando possível, a determinação da força do oscilador da banda de absorção do íon de $\text{Cu}^+(3d^{10}-3d^94s)$, para que de invés de fazer uma medida de absorção atômica, fôsse suficiente ter uma medida de absorção ótica (densidade ótica).

Por outro lado, um estudo prévio da banda de absorção em função da temperatura, nos dá um indício da possibilidade de que o íon de Cu^+ está em posição FC, para isso basta comparar a área integrada da banda de absorção (que é proporcional à força do oscilador) com os diferentes comportamentos da força do oscilador em função da temperatura como aparece na figura 11.

Nas figuras 19, 20 e 21 apresentamos os resultados da absorção ótica do íon de Cu^+ em RbCl , RbBr e RbI respectivamente, medidos a temperatura ambiente (TA) e a temperatura de nitrogênio líquido (TNL).

O comportamento da área integrada da banda de absorção do íon de Cu^+ com a temperatura indica que a força do oscilador segue um comportamento do caso A da figura 11, isto é, a dependência da força do oscilador com a temperatura é quase constante (dentro de um certo erro) pelo que concluímos que o íon de

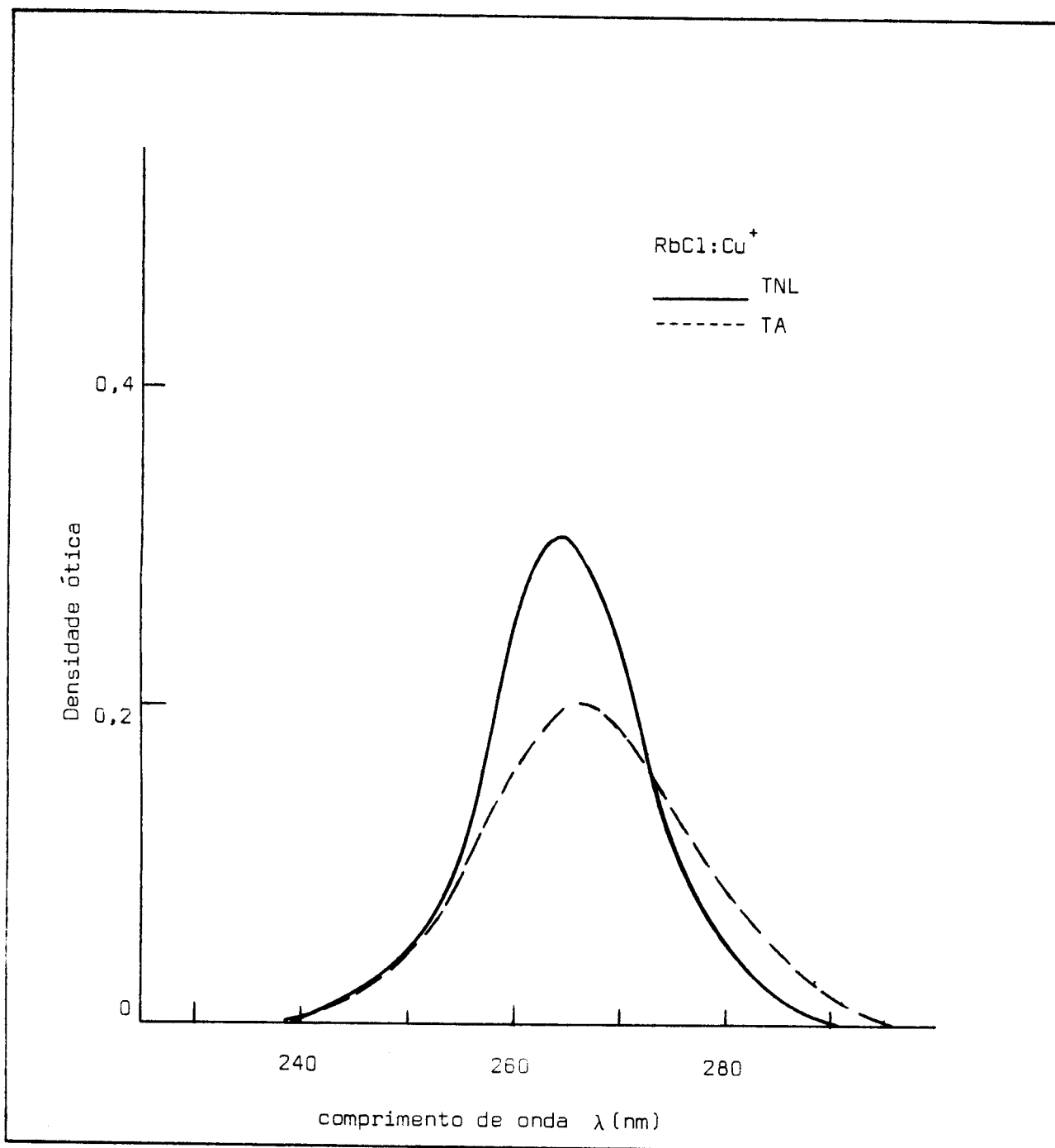


Fig. 19 - Banda de absorção do Cu⁺ em RbCl.

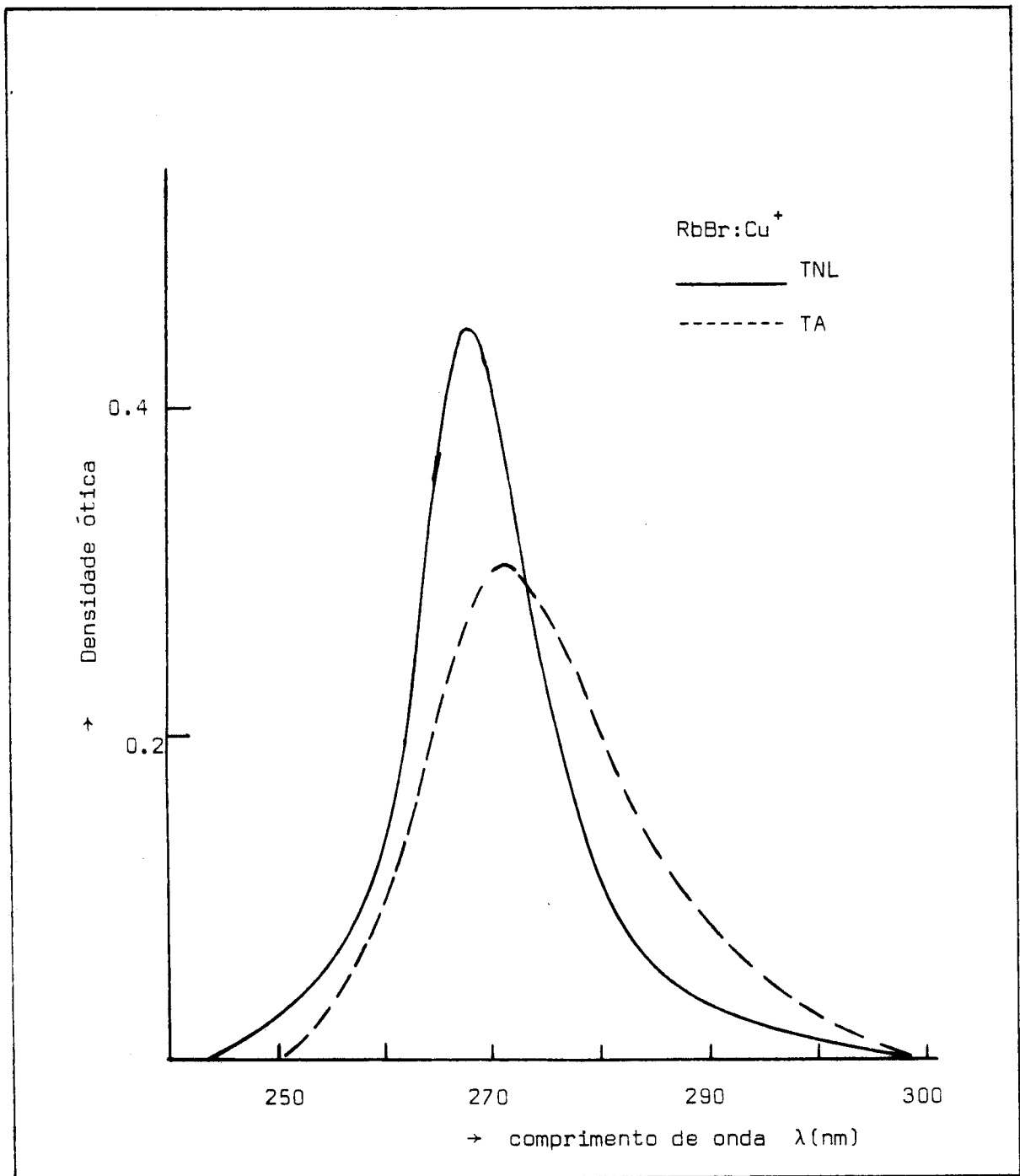


Fig. 20 - Banda de absorção do Cu⁺ em RbBr.

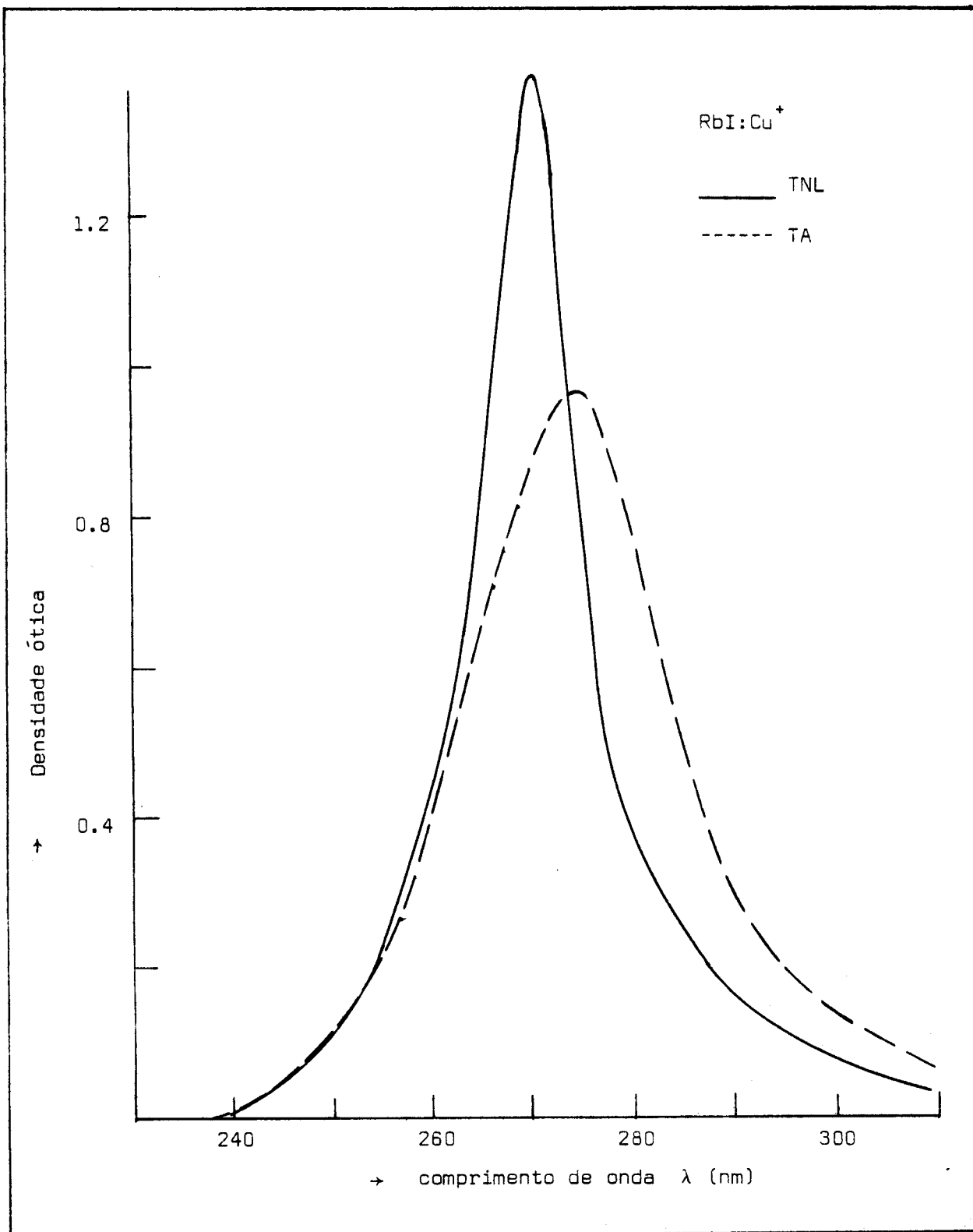


Fig. 21 - Banda de absorção do Cu^+ em RbI

Cu^+ possivelmente está FC nessas matrizes de RbCl , RbBr e RbI .

Com relação ao íon de Cu^+ em NaI temos conhecimento através das experiências de U. Holland⁽¹⁰⁴⁾, que não chegou a determinar exatamente se o íon fica ou não FC, mas dando uma probabilidade de que o íon de Cu^+ esteja FC e que fique "congelada" a uma temperatura abaixo de 30°K através de medidas de absorção ótica. No presente trabalho detetamos o comportamento FC com a experiência de ITC.

Sendo desconhecido a força do oscilador da banda de absorção do íon de Cu^+ em RbCl , RbBr e RbI , foi medida a concentração de algumas amostras usando absorção atômica. Usando as respectivas medidas de absorção ótica e a fórmula de Smákula, equação 11, calculamos a força do oscilador para os diferentes cristais. Assim na tabela 6, resumimos os resultados referentes à força do oscilador do Cu^+ em RbCl , RbBr e RbI , com o seguinte mecanismo para os cálculos.

As análises de absorção atômica foram feitas no laboratório de crescimento de cristais do departamento de Física da Universidade de Utah. As análises do Cu^+ vieram em partes por mol (ppm), com o que calculamos a concentração N (cm^{-3}). Seguindo a maneira de exemplo o cálculo para a concentração em RbCl , amostra B:

$$\frac{N(\text{Cu}^+)}{N(\text{RbCl})} = 3.9 \times 10^{-6} \frac{\text{mol Cu}^+}{\text{mol RbCl}} \dots\dots\dots(21).$$

$$N(\text{Cu}^+) = 3.9 \times 10^{-6} \times \frac{\text{densidade}}{\text{peso molecular}} \times N^{\circ} \text{ de avogadro}$$

crystal	Amostra	ppm	Peso mol.	Densidade (gr/cm ³)	N (cm ⁻³)	α_{max} (cm ⁻¹)	ΔE (ev)	n	f
RbCl	B	3.9×10^{-6}			5.4×10^{16}	0.28	0.32		0.017
	C	8.9×10^{-6}	120.92	2.80	1.2×10^{17}	0.89	0.40	1.575	0.029
	E	6.1×10^{-6}			8.5×10^{16}	0.50	0.38		0.023
RbBr	A	2.1×10^{-5}	165.4	3.35	2.6×10^{17}	4.28	0.40		0.061
	D	1.9×10^{-5}			2.3×10^{17}	3.50	0.33	1.685	0.047
RbI	F	1.5×10^{-5}	212.4	3.55	1.5×10^{17}	4.72	0.30	1.647	0.091
	G	3.8×10^{-5}			3.8×10^{17}	12.35	0.40		0.124

Tabela 6.- Parâmetros característicos da banda de absorção do íon Cu⁺ em RbCl, RbBr e RbI. Ver notação no texto e na equação 11. Medi-
das a temperatura ambiente.

$$= 3.9 \times 10^{-6} \times \frac{2.80}{120.92} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$N(\text{Cu}^+) = 5.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Tomando os parâmetros da banda de absorção medido previamente e que aparecem na tabela 6, calculamos a força do oscilador f através da fórmula de Smákula, equação 11. Os valores médios para a força do oscilador da banda de absorção do íon de Cu^+ em RbCl , RbBr e RbI são respectivamente: 0.023, 0.054 e 0.107.

V.1.2.- ITC.-

Nas figuras 22, 23, 24 e 25 mostramos curvas representativas das varias medidas de ITC obtidas com as amostras de RbCl , RbBr , RbI e NaI respectivamente e nas figuras 26, 27, 28 e 29 mostramos os gráficos de $\ln \tau - 1000/T$ das respectivas curvas de ITC mencionadas acima.

Os cálculos foram feitos seguindo o procedimento do apêndice E, onde temos desenvolvido os programas de computação para as curvas de ITC. Também podemos observar nas figuras 22, 23, 24 e 25 o gráfico da curva de ITC calculado com base nos parâmetros encontrados da curva experimental. A curva calculada, que está normalizada ao valor máximo da banda de ITC experimental, se ajusta bem à experimental e os gráficos de $\ln \tau - 1000/T$ indicam um processo clássico de reorientação dos dipolos por ativação térmica.

Na tabela 8 apresentamos um resumo dos resultados obti-

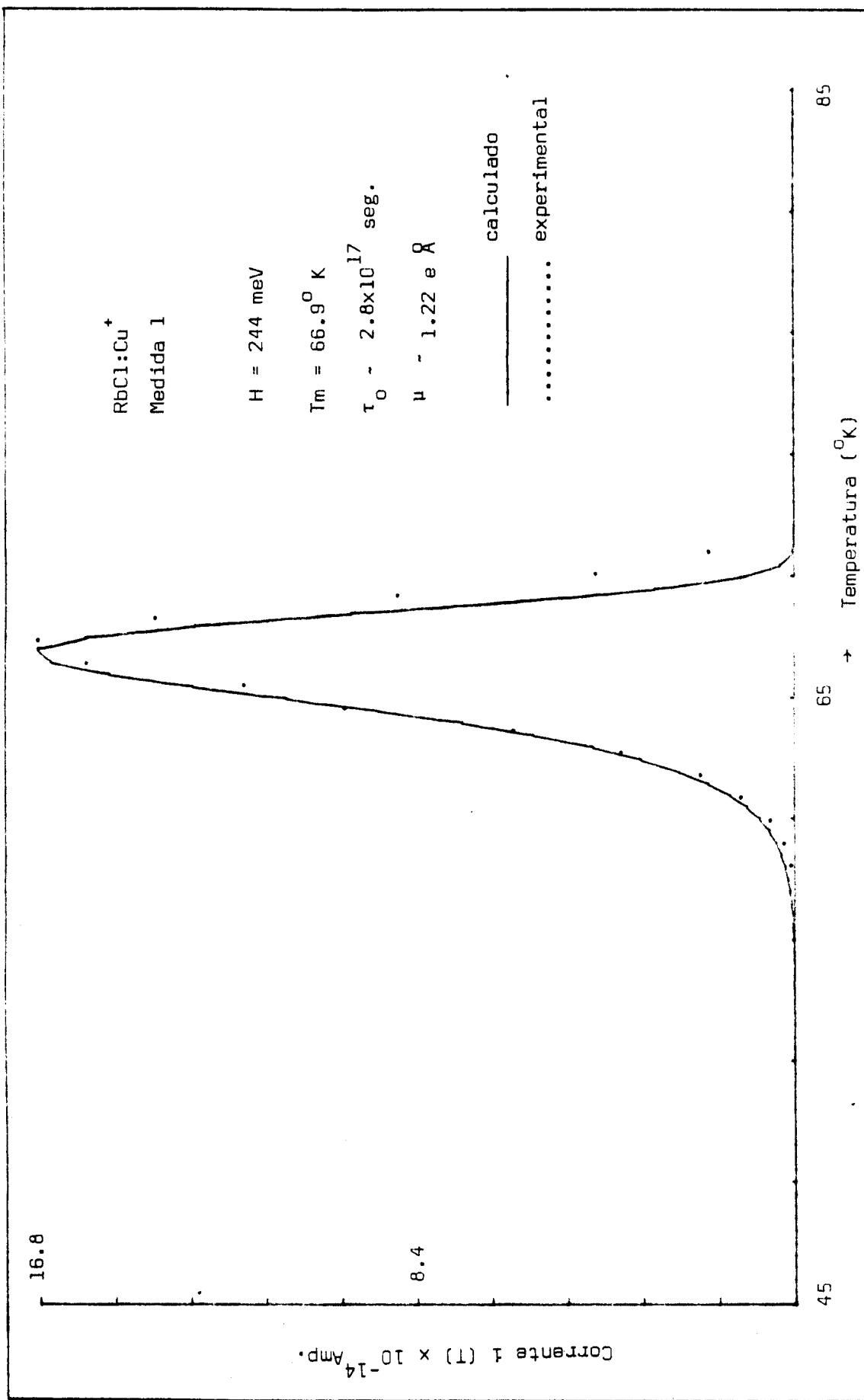


Fig. 22 - Banda de ITC do RbCl:Cu⁺

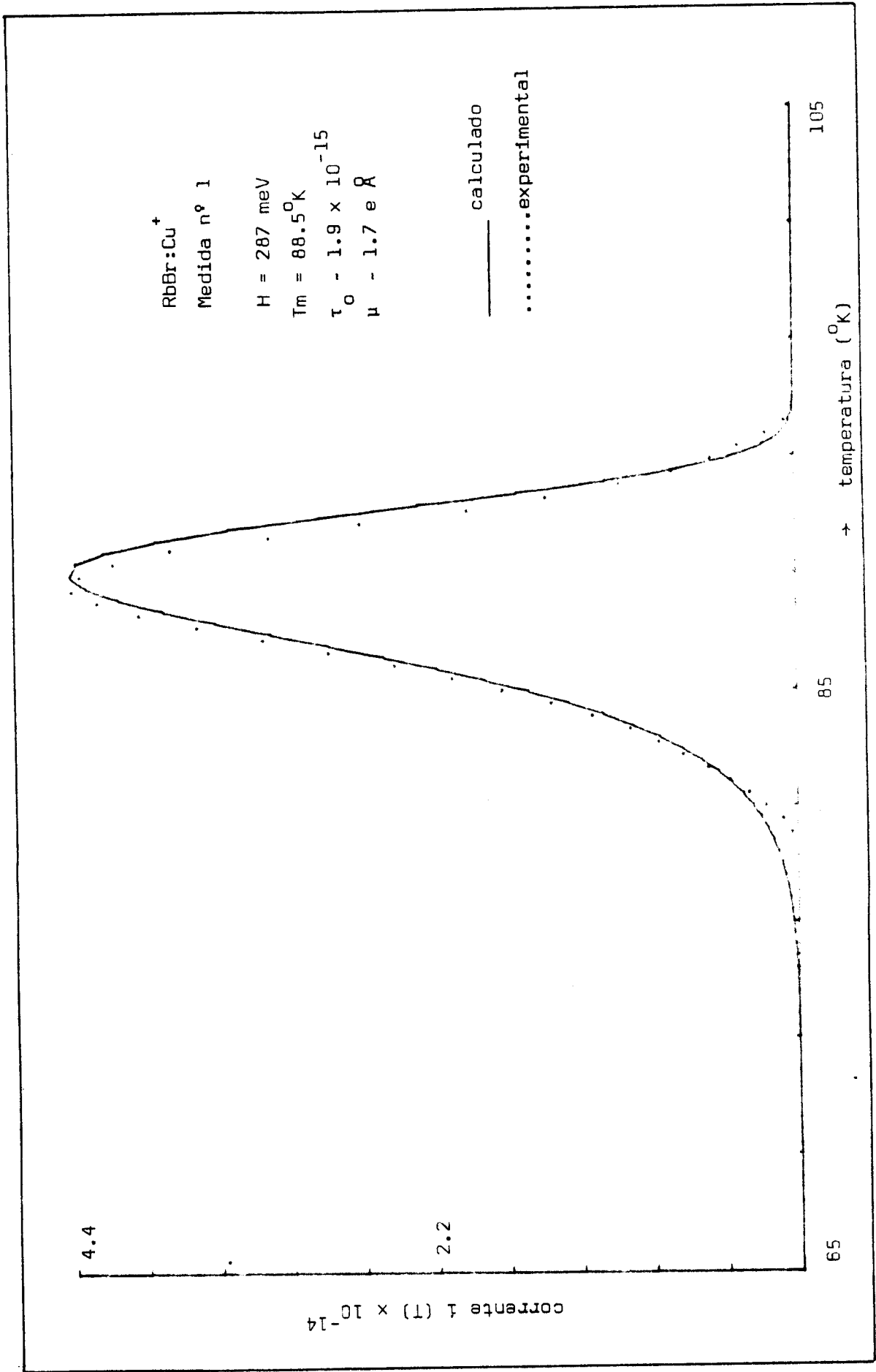


Fig. 23 - Banda de ITC do RbBr:Cu⁺

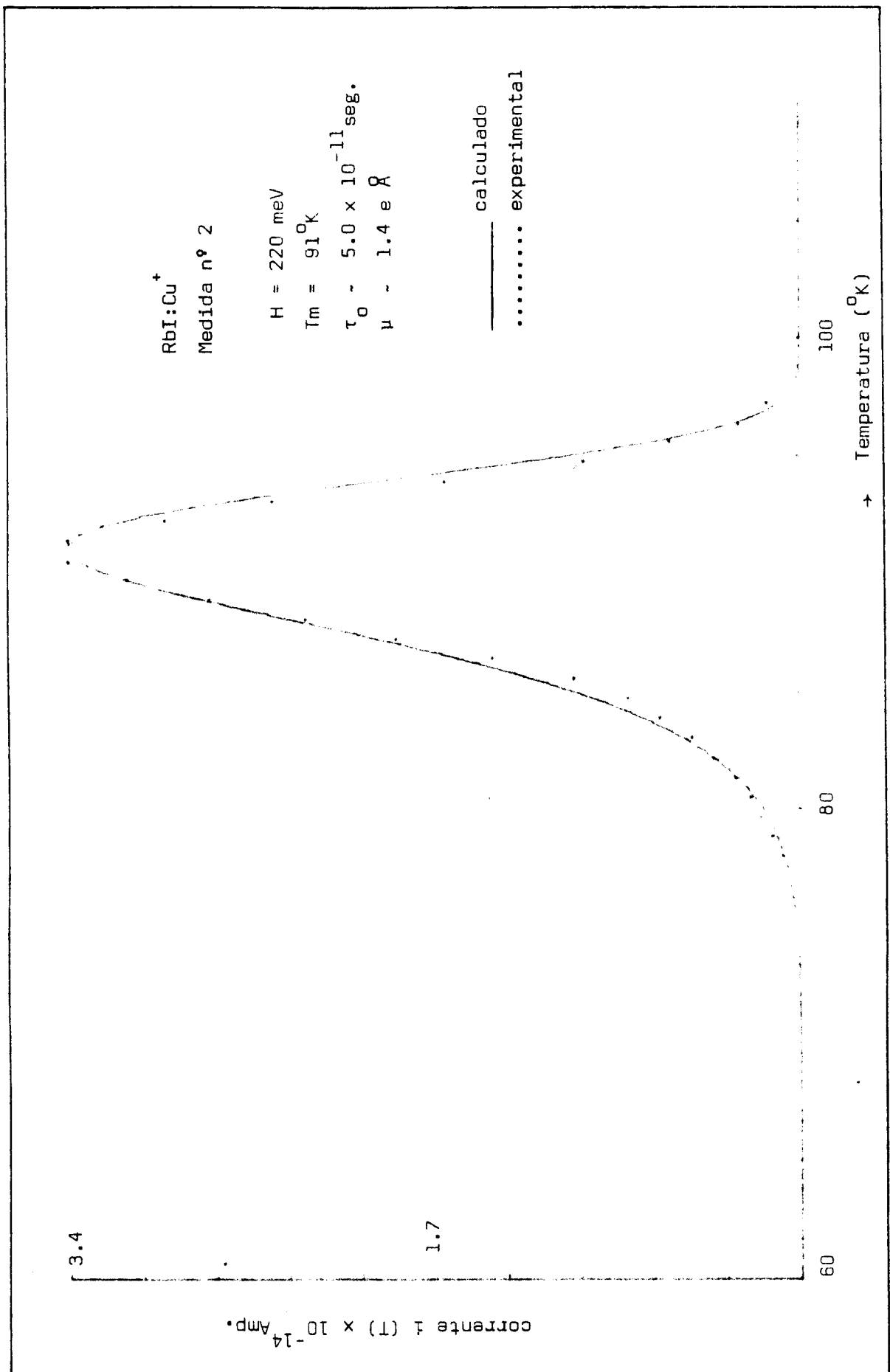


Fig..24 - Banda de ITC de RbI:Cu⁺

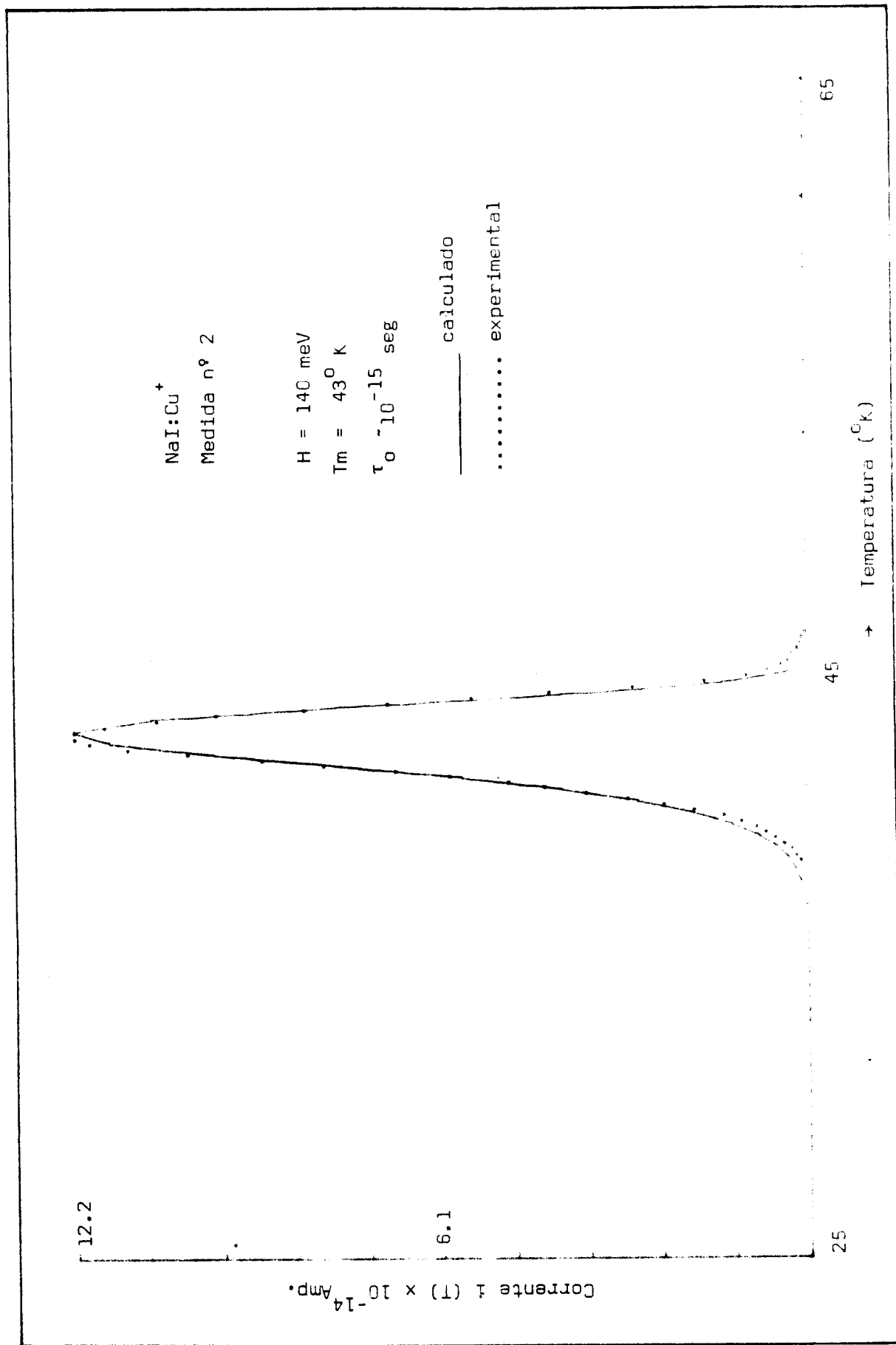


Fig. 25 - Banda de ITC do NaI:Cu⁺

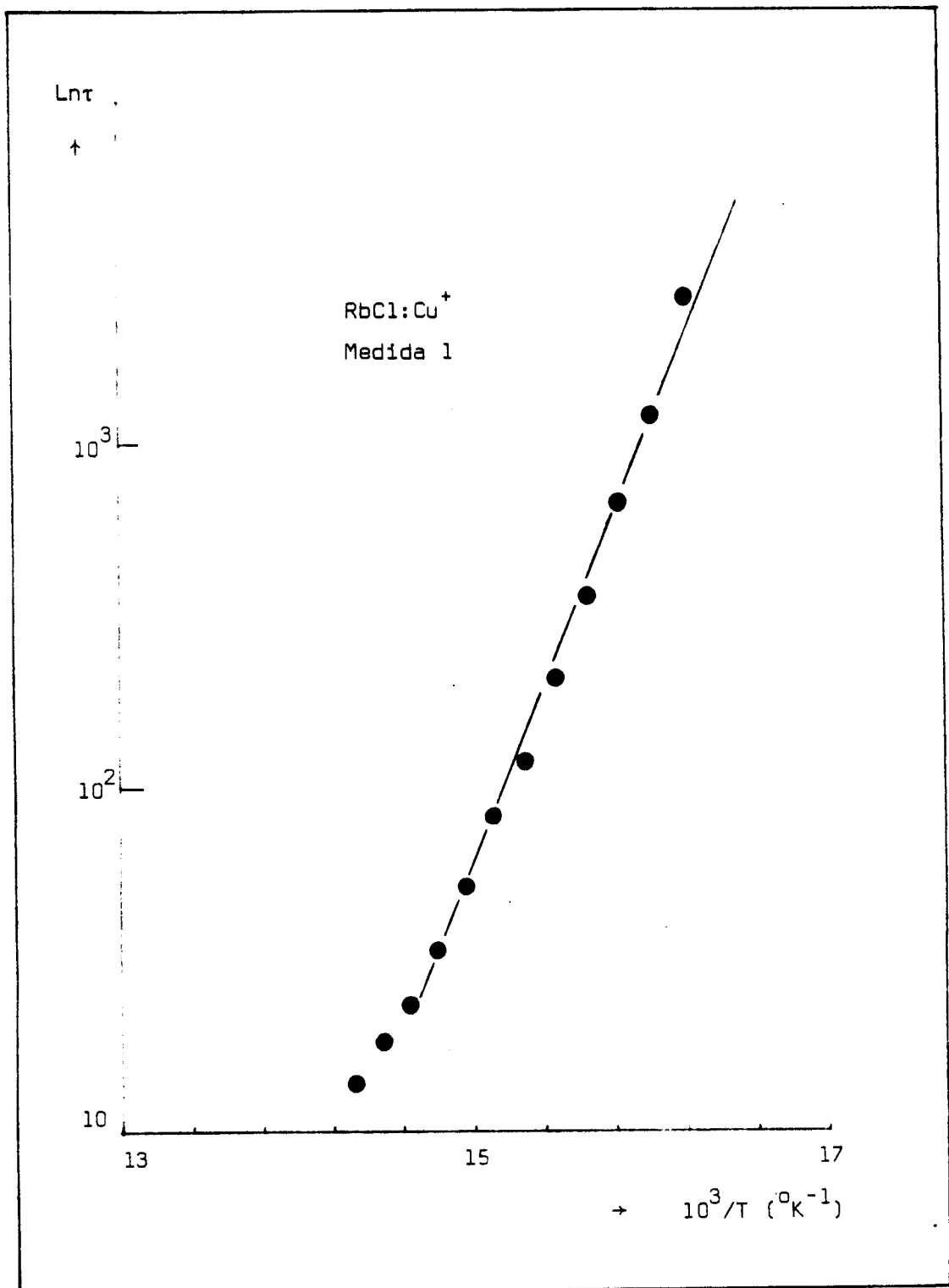


Fig. 26 - Tempo de relaxação do ion de Cu⁺ em RbCl em função da temperatura.

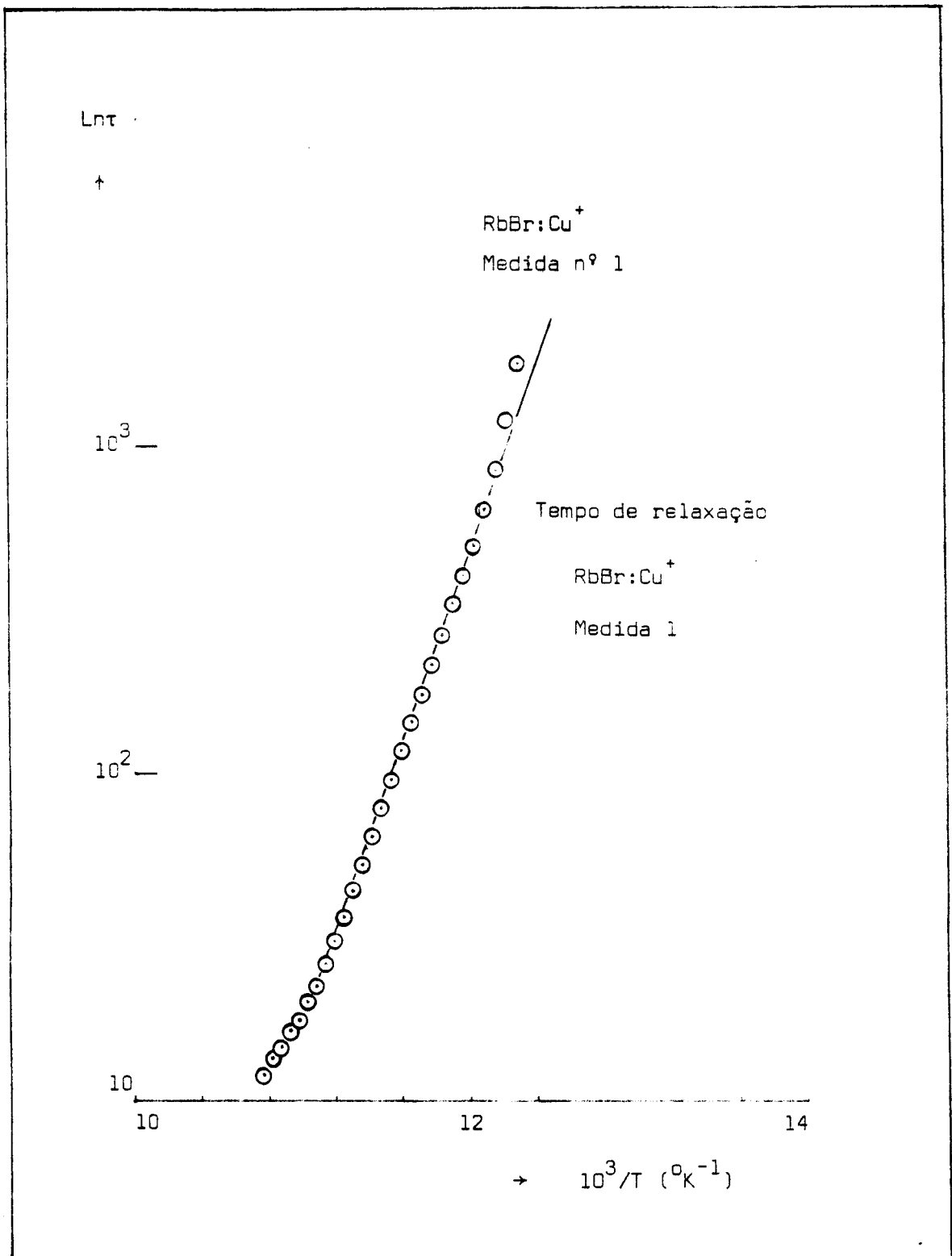


Fig. 27 - Tempo de relaxação do ion de Cu⁺ em RbBr em função da temperatura.

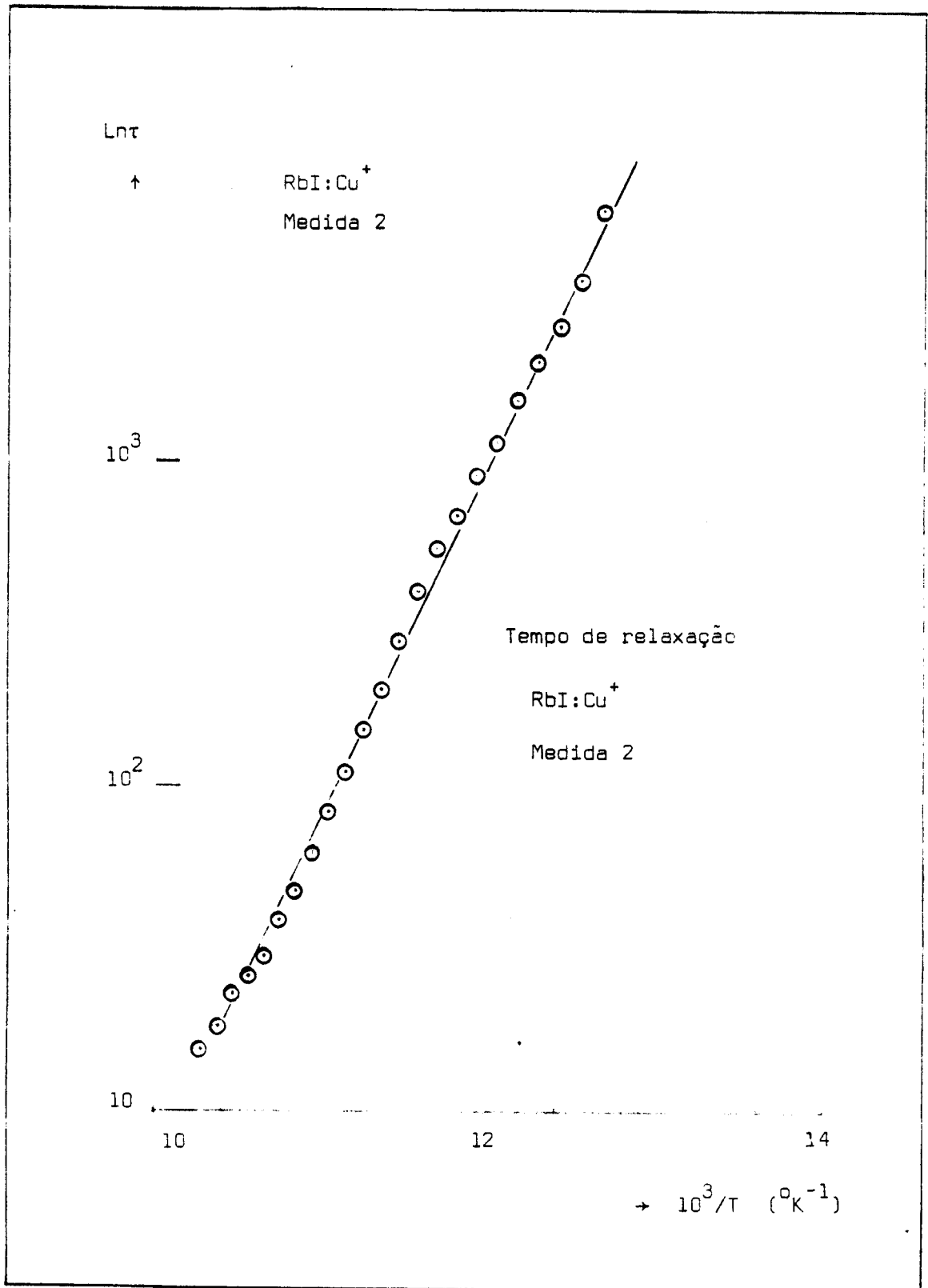


Fig. 28. - Tempo de relaxação do ion de Cu⁺ em RbI em função da temperatura.

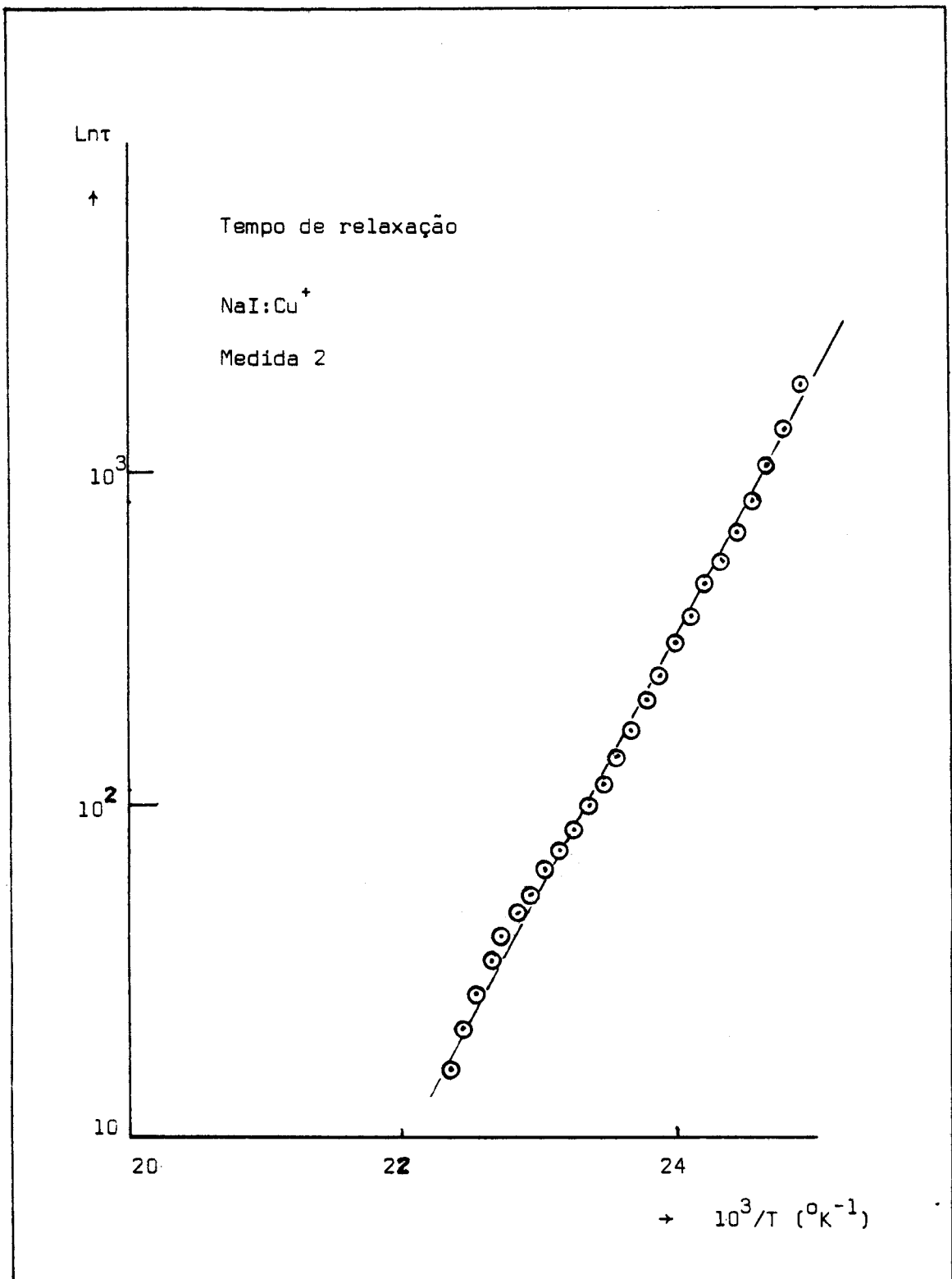


Fig. 29 - Tempo de relaxação do ion de Cu⁺ em NaI em função da temperatura.

dos das várias medidas de ITC. Mencionamos, ainda, que os resultados correspondem a valores médios tomados de 5 a 10 ou mais corridas experimentais onde temos aplicado diferentes valores do campo elétrico de polarização e comprovado a linearidade da área integrada da banda de ITC com o campo elétrico aplicado. A seguir na tabela 7 mostramos como exemplo os resultados da amostra F de $\text{RbBr}:\text{Cu}^+$ com a finalidade de indicar os passos seguidos com as outras amostras para determinar os valores da tabela 8.

O momento de dipolo elétrico é calculado do coeficiente angular da reta ajustada do gráfico de polarização, área integrada da banda de ITC por área do eletrodo da amostra, contra o campo elétrico aplicado. Na fig. 30 temos tal gráfico, donde tiramos o valor do momento de dipolo elétrico $\mu=1.77 \text{ eÅ}$ para o íon Cu^+ em posição FC na amostra F de $\text{RbBr}:\text{Cu}^+$.

Analogamente se determinou os outros resultados que aparecem na tabela 8.

V.2.- ÍON DE Ag^+ EM RbI .-

Devido ao fato que a concentração de Ag^+ no RbI recebido era relativamente alto para poder obter a banda de absorção ótica do íon de Ag^+ , à temperatura ambiente, não foi possível de terminar a força do oscilador nessa temperatura. Porém, outros resultados experimentais não confirmados⁽¹⁰⁵⁾ faziam prever que o íon de Ag^+ provavelmente ficaria numa posição FC com um comportamento de reorientação ativado termicamente entre as posições de equilíbrio do multipoço de potencial em que se situa,

$N=9.07 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; área elétrodo=1.056 cm^2 ; espessura=0.92 mm

Mec.	Vp (volts)	Tp ($^{\circ}\text{K}$)	Tm ($^{\circ}\text{K}$)	H (meV)	τ_0 (seg)	b ($^{\circ}\text{K}/\text{seg}$)	Q ($\times 10^{-14}$ Coul)
1	2000	110	88.5	287	1.7×10^{-15}	0.0734	361.2
2	2000	100	90.0	268	36.8 λ	0.0690	370.0
3	2500	95	89.0	304	0.2 λ	0.0695	483.0
4	2500	100	90.0	299	0.7 λ	0.0708	550.0
5	3000	100	89.2	314	0.07 λ	0.0690	588.0
6	3000	100	88.5	284	2.9 λ	0.0633	669.0
7	3500	97	89.8	270	29.1 λ	0.0685	772.0
8	3500	100	88.5	309	0.1 λ	0.0568	788.0
9	4000	100	88.7	283	3.7 λ	0.0666	875.0
10	4000	100	89.8	281	6.7 λ	0.0730	877.0
11	2500	100	88.8	272	16.9 λ	0.0705	516.0
12	4000	100	90.2	296	1.1 λ	0.0667	815.5
13	5000	100	89.0	273	15.0 λ	0.0661	1076.0
14	5000	100	88.5	321	0.02 λ	0.0592	1000.0
15	6000	100	87.0	279	3.5 λ	0.0606	1241.2
16	6000	100	87.5	282	2.4 λ	0.0583	1078.0

Valores médios:

$$T_m = 88.9 \pm 0.9^{\circ}\text{K}$$

$$H = 289 \pm 16 \text{ meV}$$

$$\tau_0 \sim 10^{-15}$$

Tabela 7.- Resultados obtidos das curvas de ITC da amostra F de RbBr:Cu⁺

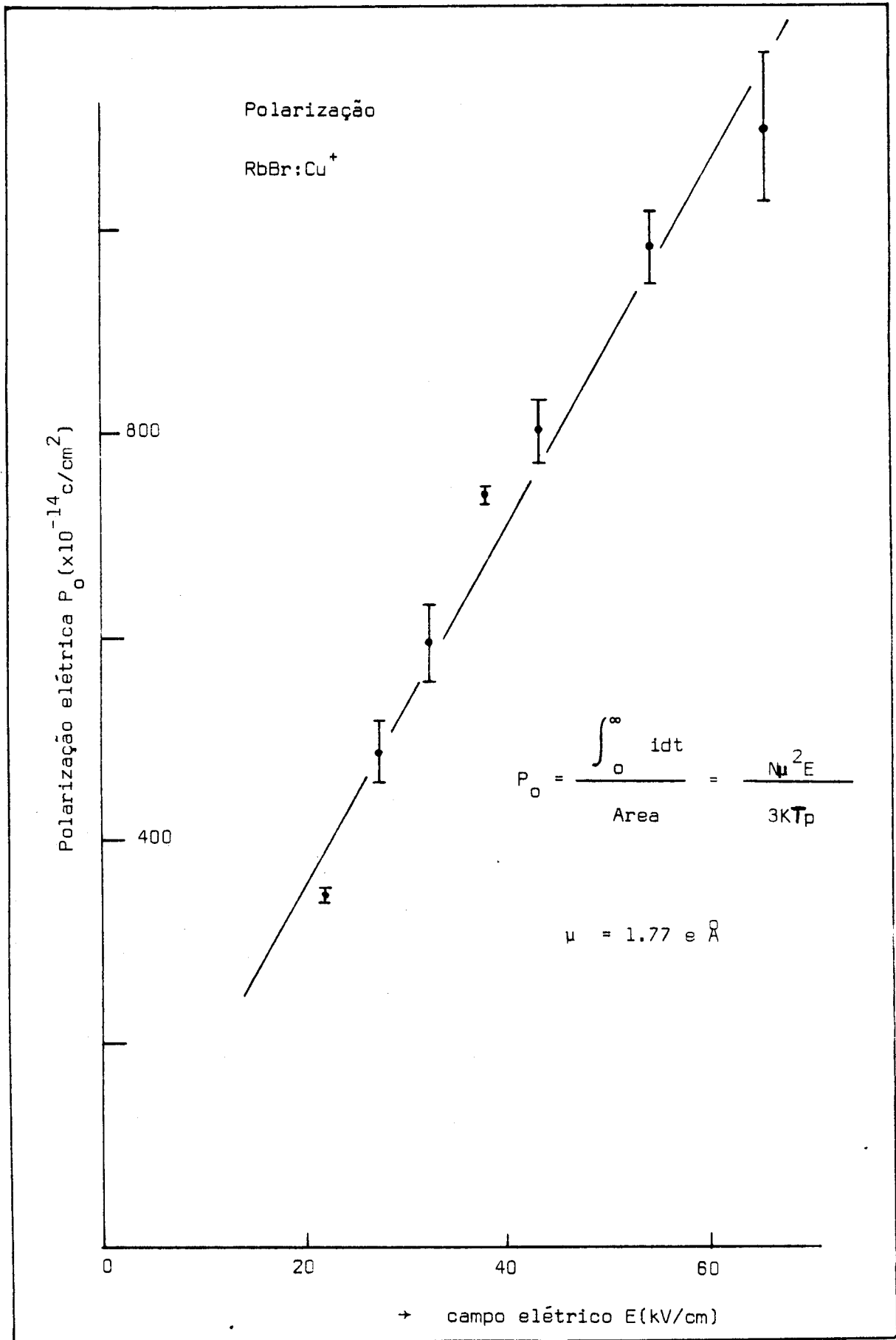


Fig. 30 - Dependência da polarização com o campo elétrico aplicado.
Amostra F de RbBr:Cu⁺.

Cristal	Amostra	$T_m(^{\circ}K)$	$H(\text{meV})$	$\tau_0(\text{seg})$	$N(\text{cm}^{-3})$	(eÅ)
RbCl	A	67.3 ± 1.4	231 ± 27	$\sim 10^{-15}$	4.4×10^{17}	1.21
	B	66.5 ± 1.5	216 ± 22	$\sim 10^{-15}$	5.0×10^{17}	1.23
V. medio		66.9 ± 1.5	224 ± 25			1.22 ± 0.01

RbBr	E	90.6 ± 1.8	291 ± 20	$\sim 10^{-15}$	6.6×10^{16}	1.78
	F	88.9 ± 0.9	289 ± 16	$\sim 10^{-15}$	9.1×10^{16}	1.77
	G	91.6 ± 1.4	331 ± 13	$\sim 10^{-15}$	3.0×10^{17}	1.26
V. medio		90.4 ± 1.5	304 ± 30			1.60 ± 0.30

RbI	M	90.6 ± 0.7	226 ± 7	$\sim 10^{-14}$	1.5×10^{17}	1.40 ± 0.10
-----	---	----------------	-------------	-----------------	----------------------	-----------------

NaI	N	43.0 ± 0.2	154 ± 15	$\sim 10^{-15}$	—	—
-----	---	----------------	--------------	-----------------	---	---

Tabela 8.- Resultados das medidas de ITC em amostras de RbCl, RbBr, RbI e NaI dopados com Cu^+ .

e que o dipolo ficaria congelado abaixo de 30°K .

Para determinar se realmente o íon de Ag^+ se comporta como estava previsto, fizemos medidas de ITC, com o espectro de temperatura desde ambiente até a temperatura de He líquido. Detectando pela primeira vez com este tipo de técnica, a relaxação por ativação térmica à temperatura de 20°K . Na figura 31 apresentamos a curva experimental de ITC e a calculada em função dos parâmetros encontrados na experiência, para o que foi usado os resultados do gráfico da figura 32 que dão a energia de ativação e a constante de tempo τ_0 . Nesta figura 32, o tempo de relaxação para altas temperaturas encontra-se com maior erro, já que corresponde à cauda da banda de ITC. Porém tem-se obtido, em outras medidas, resultados em que não se apresenta a variação observada antes.

A amostra usada tinha uma concentração (obtida por absorção atômica):

$$N = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-13}; \text{ espessura } 1.2 \text{ mm}; \text{ área dos elétrodos } 1.0 \text{ cm}^2.$$

Das várias corridas experimentais, obtivemos os seguintes valores médios:

$$H = 53 \pm 12 \text{ meV}$$

$$T_m = 23.4 \pm 1.1^{\circ}\text{K}$$

$$\tau_0 \sim 10^{-12} \text{ seg.}$$

$$\mu = 0.64 \pm 0.06 \text{ eÅ}$$

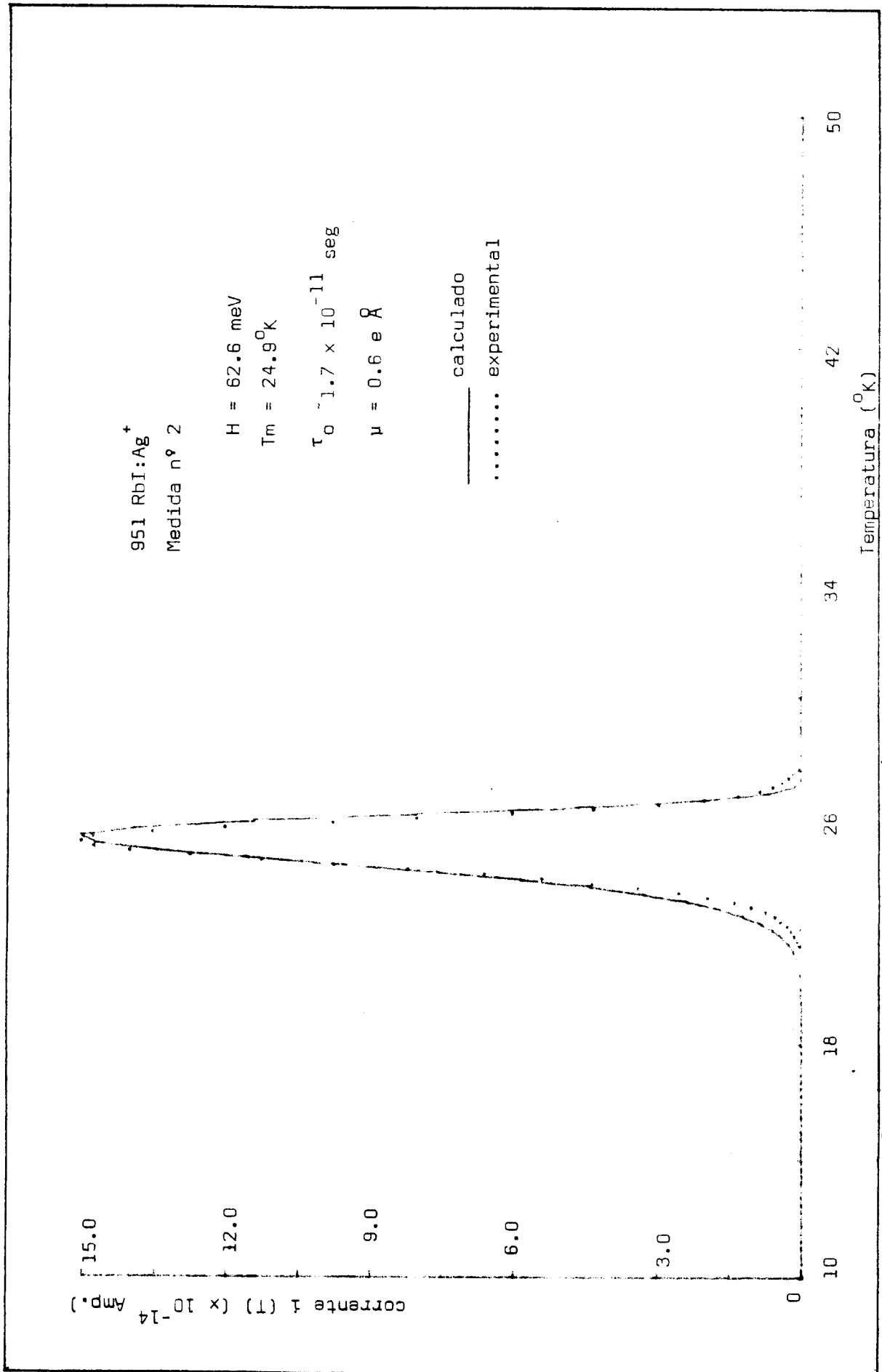


Fig. 31 - Banda de ITC do RbI:Ag⁺

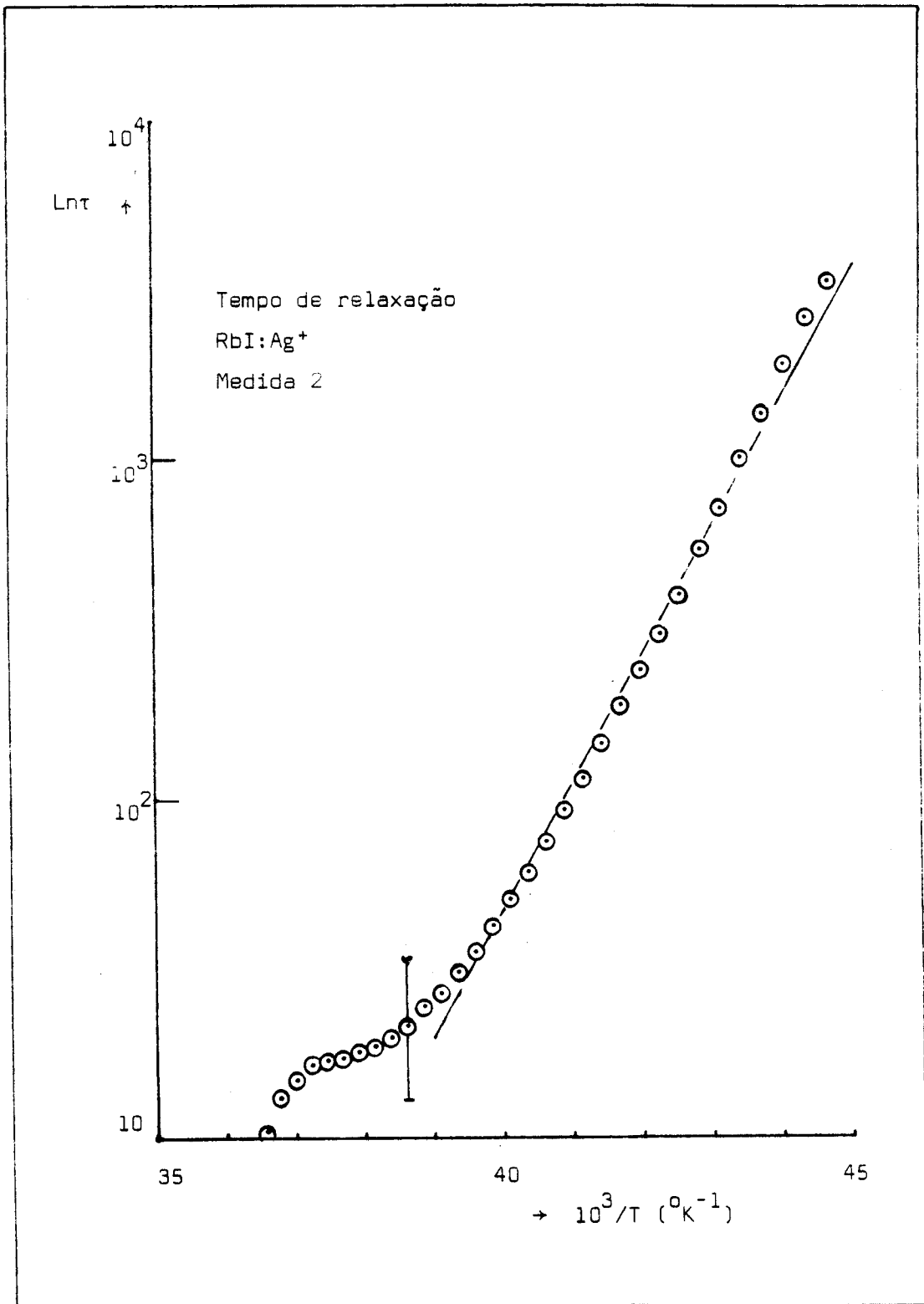


Fig. 32 - Tempo de relaxação em função da temperatura do RbI:Ag⁺.

V.3.- ÍON DE Cu^+ EM CRISTAIS MISTOS DE $\text{KI}+\% \text{KCl}$ E $\text{KCl}+\% \text{KI}$.-

V.3.1.- ABSORÇÃO ÓTICA.-

i) $\text{KI}+\% \text{KCl}$.- As medidas de absorção ótica visaram a observação de alguma perturbação na banda de absorção do íon de Cu^+ no cristal puro, i.e. a perturbação da banda de absorção seja no caso do KI na presença de íons de Cl^- como no caso de KCl na presença de íons de I^- . Com isto em mente, poderíamos estudar o mecanismo de relaxação e a perturbação da simetria do dipolo nesses sistemas, e porque não, achar analogia com centros \bar{F} perturbados. Neste caso seriam os centros \bar{F}_A , onde o centro \bar{F} fica perturbado pela presença de um íon vizinho mais próximo que não é do mesmo tipo que o íon majoritário que forma o cristal (alioíon). Outro motivo foi de que íons divalentes como Ca^{++} nos mesmos cristais mistos se difundem para posições em que ficam presas, sendo que estas posições possuem como vizinho mais próximo um alioíon⁽¹⁰⁶⁾.

Na fig. 33 apresentamos a banda de absorção ótica da transição $3d^{10}-3d^94s$ do íon de Cu^+ em $\text{KI}+1\% \text{KCl}$ e em KI a diversas temperaturas. Analisando a área integrada da banda de absorção ésta permanece relativamente a mesma para as diferentes temperaturas. Isto nos dá um indício de que o íon de Cu^+ no cristal misto fica provavelmente \bar{F}_C , seguindo o modelo da dependência da força do oscilador com a temperatura da fig. 11. Seguindo a fig. 33, observamos que ao invés de se ter uma banda como no caso da matriz pura de KI , obtemos duas, as quais ficam nítidamente separadas a baixas temperaturas, mesmo a tem-

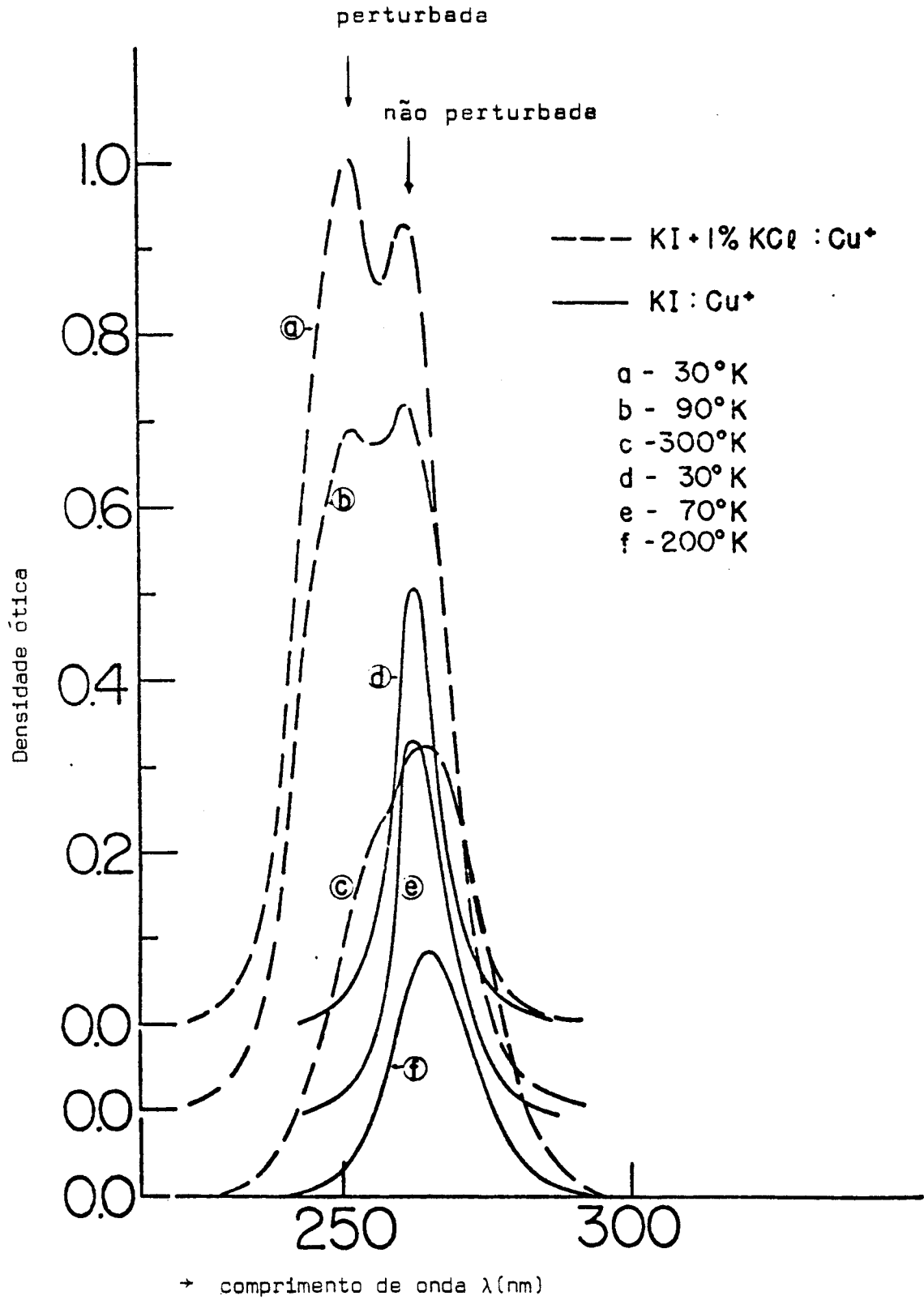


Fig. 33 - Banda de absorção ótica do ion de Cu⁺ em KI e em KI+1%KCl.

peratura ambiente percebe-se um alargamento da banda.

Assim, denominamos como a banda não perturbada aquela que continua na mesma posição quando do caso da matriz pura, i. e. em 260 nm. Enquanto que a banda perturbada é aquela que fica do lado de mais alta energia em 248 nm.

Os cristais mistos de KI+%KCl, são transparentes como os de KI puro, mas após vários meses guardados em ambiente seco, ficam opacos e policristalinos devido a uma transição de fase, por esta razão as experiências foram feitas com amostras novas. Também observamos o deslocamento da banda perturbada em direção da alta energia, em sete meses se desloca de 250 nm para 238 nm, ficando mais tarde completamente opaco.

ii) KCl+%KI.- Similarmente apresentamos, a banda de absorção na figura 34, do caso oposto que é o íon de Cu^+ em KCl e KCl+2%KI. Observamos também a banda perturbada, que é mais intensa, em 248 nm, e a banda não perturbada em 260 nm. Também foi analisada a área integrada da banda de absorção, fazendo indicar que o íon de Cu^+ fica em posição FC (dentro de um erro experimental).

Com estes resultados, tentamos observar a relaxação dos dipolos elétricos com a técnica de ITC.

V.3.2.- ITC.-

i) KI+%KCl: Cu^+ .- Como resultado das medidas de ITC, obtemos um processo termicamente ativado. Na figura 35, as duas bandas de ITC do KI+2%KCl: Cu^+ nos indicam dois processos de relaxação, sendo uma denominada não perturbada (a) e a outra perturbada (b). Quando temos a matriz pura, somente

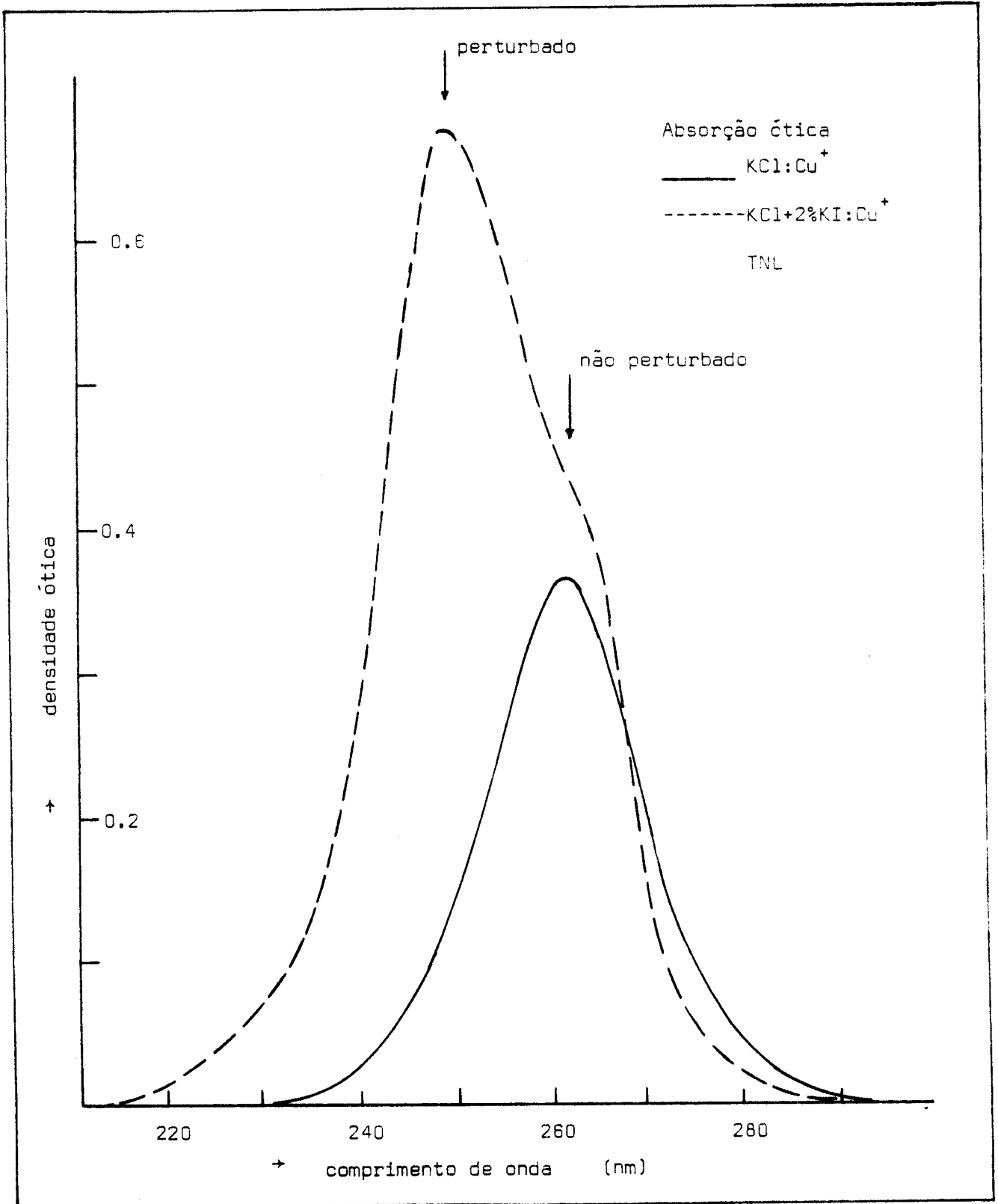


Fig. 34 - Banda de absorção ótica do ion de Cu^+ em KCl e $\text{KCl}+2\%\text{KI}$.
Medida a TNL

aparece uma banda que é o caso do KI:Cu⁺, que possui uma banda de ITC na temperatura de 84°K(31).

A curva de traço contínuo, corresponde à curva de ITC calculada em base às duas bandas de ITC independentes, onde os parâmetros foram determinados da mesma maneira como nos casos anteriores do íon de Cu⁺ em matrizes puras, i.e. fazendo uso dos gráficos da figura 36. Os resultados obtidos estão dados pelos seguintes valores:

pico	H(meV)	τ_0 (seg)	Tm (°K)
não perturbado (a)	197 \pm 10	$\sim 10^{-12}$	74
perturbado (b)	202 \pm 10	$\sim 10^{-14}$	64

Dado que não foi possível determinar através da absorção ótica a concentração de Cu⁺ tanto no pico perturbado como no não perturbado, não determinamos a magnitude do momento de dipolo elétrico em ambas situações.

A existência das duas bandas de ITC coincide com o aparecimento da banda perturbada no espectro de absorção ótica (ver figura 33), com o que poderíamos tentar observar alguma correlação de identificação que nos indique realmente que as bandas de ITC com as de absorção ótica se correspondem mutuamente. Assim, traçamos a experiência de dicroísmo induzido por aplicação de pressão uniaxial. Com este tipo de experiência, determinamos a simetria dos defeitos e também observamos o tempo de relaxação ótico dos dipolos, identificando a sequência do "congelamento" dos dipolos elasto-oticamente (dicroísmo induzido por pressão u-

ITC KI+2%KCl:Cu⁺

	H (meV)	τ_0 (sec)	T_m (°K)
a - não perturb.	197	$\sim 4.5 \times 10^{-12}$	74
b - perturbado	202	$\sim 1.0 \times 10^{-14}$	64

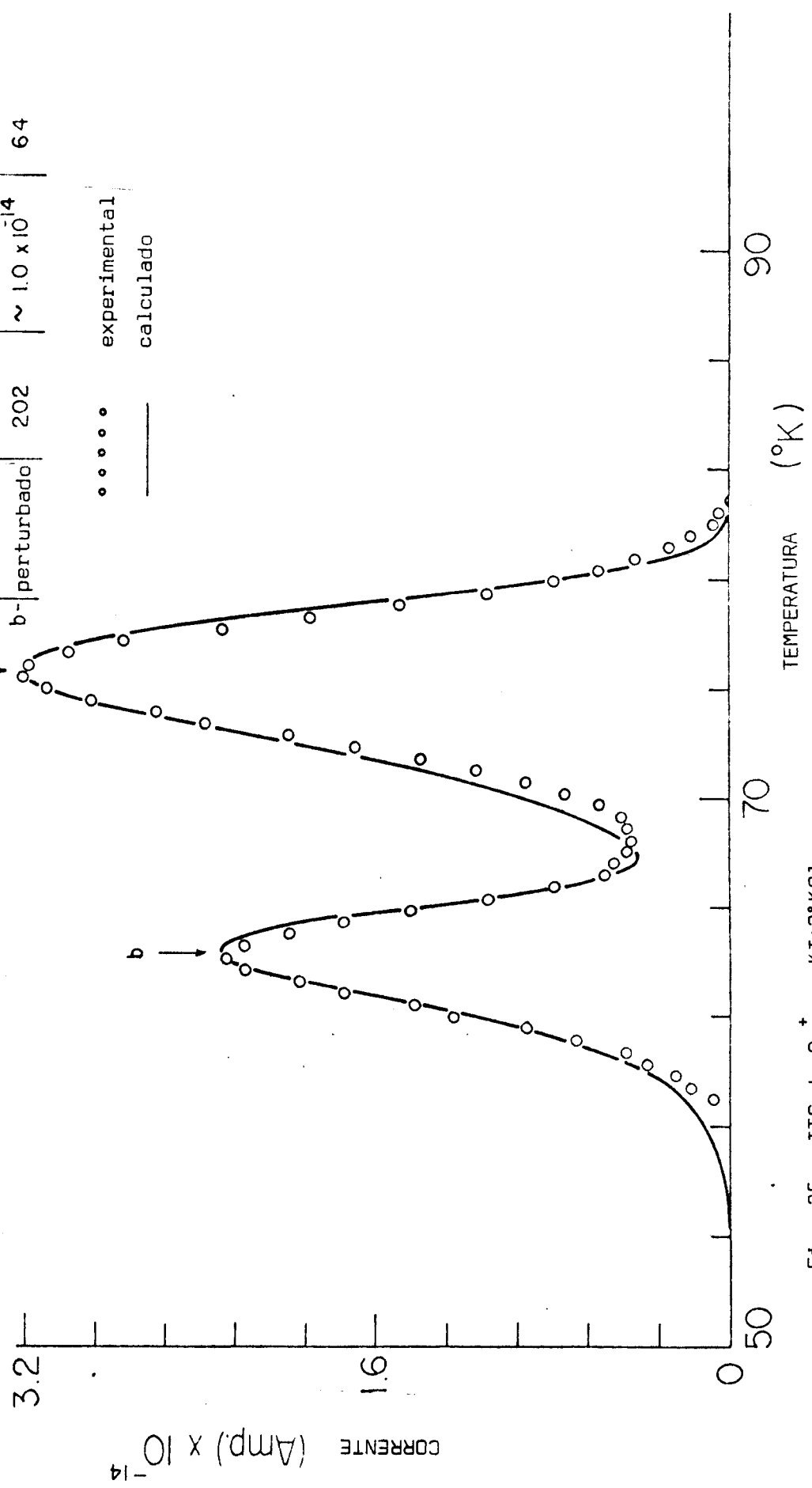


Fig. 35 - ITC do Cu⁺ em KI+2%KCl

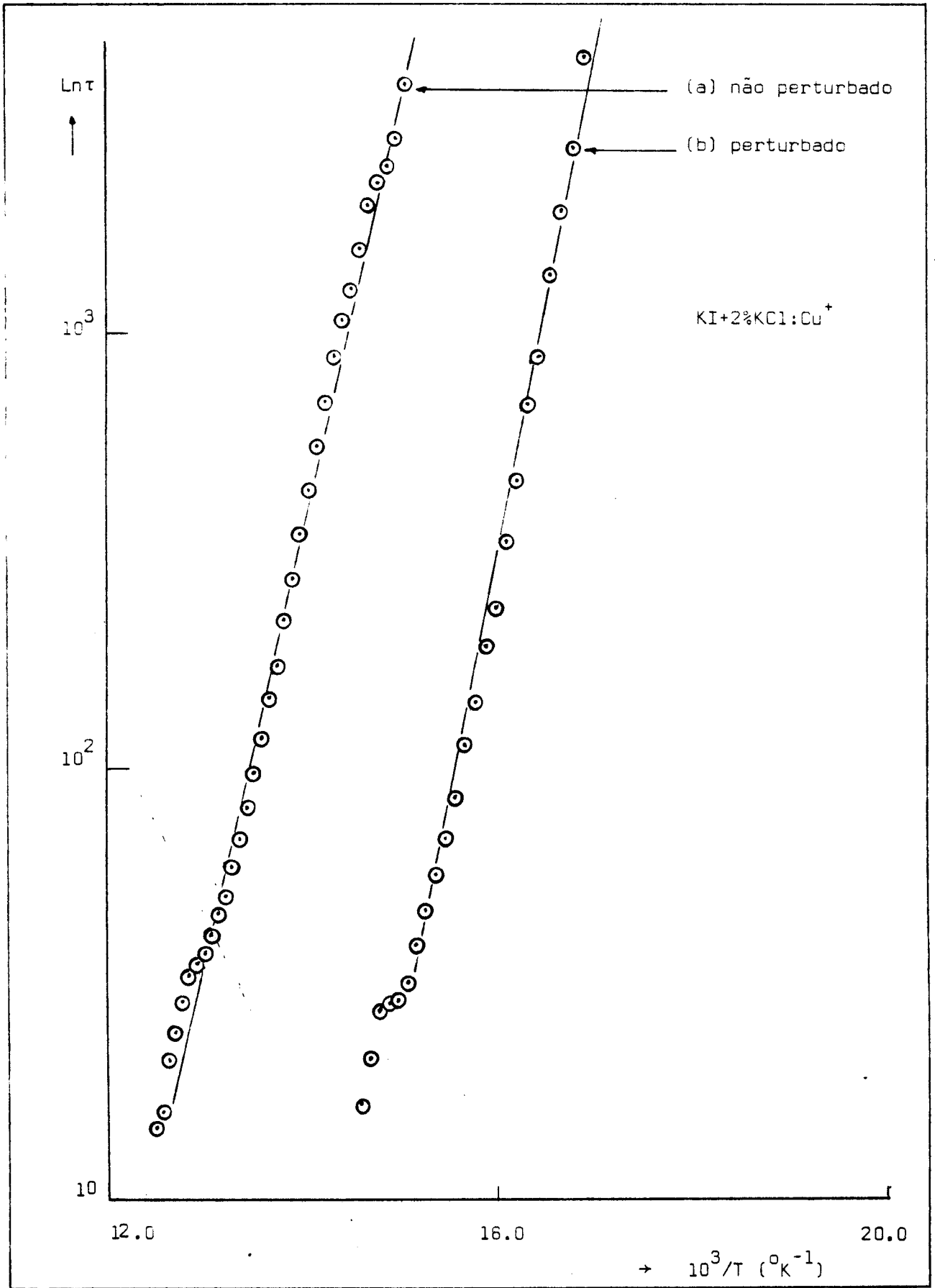


Fig. 36 - Tempo de relaxação do KI+2%KCl:Cu⁺, mesma amostra da figura 35.

niaxial), com a sequência de "congelamento" dos dipolos eletricamente (ITC).

ii) $KCl:Cu^+$.- Não detetamos nenhuma outra banda de ITC que não aquela do caso de $KCl:Cu^+$, i.e. apesar de existir uma banda de ITC muito pequena na posição da temperatura que corresponderia à $KCl:Cu^+$, não aparece a correspondente "perturbada" da banda ótica no intervalo de temperaturas medido de 10 a $300^{\circ}K$. O que provavelmente significa que os íons de Cu^+ devem ter ficado presos ou "congelados" em posição profundamente FC.

V.3.3.- DICROISMO INDUZIDO POR APLICAÇÃO DE PRESSÃO UNIAXIAL.-

i) $KI:Cu^+$.- Para testar nosso sistema de medidas, feito basicamente com um espectrofotômetro Cary-17 e um criostato da Janis (ver apêndice D), usamos um cristal de $KI:Cu^+$. A única informação que tínhamos sobre esta amostra era de que o íon de Cu^+ fica FC, por resultados de medidas de ITC⁽³¹⁾, mas a simetria do sistema em que o íon de Cu^+ se assenta era desconhecido.

Com uma temperatura pré-fixada, procedemos a fazer uma varredura da banda de absorção ótica ponto por ponto, e em cada ponto registramos a mudança de absorção ótica com luz polarizada tanto perpendicular como paralelo à direção de aplicação da pressão uniaxial. Tal como registramos na fig. 37 onde para a temperatura de $80^{\circ}K$ e no comprimento de onda de 261 nm, a apli-

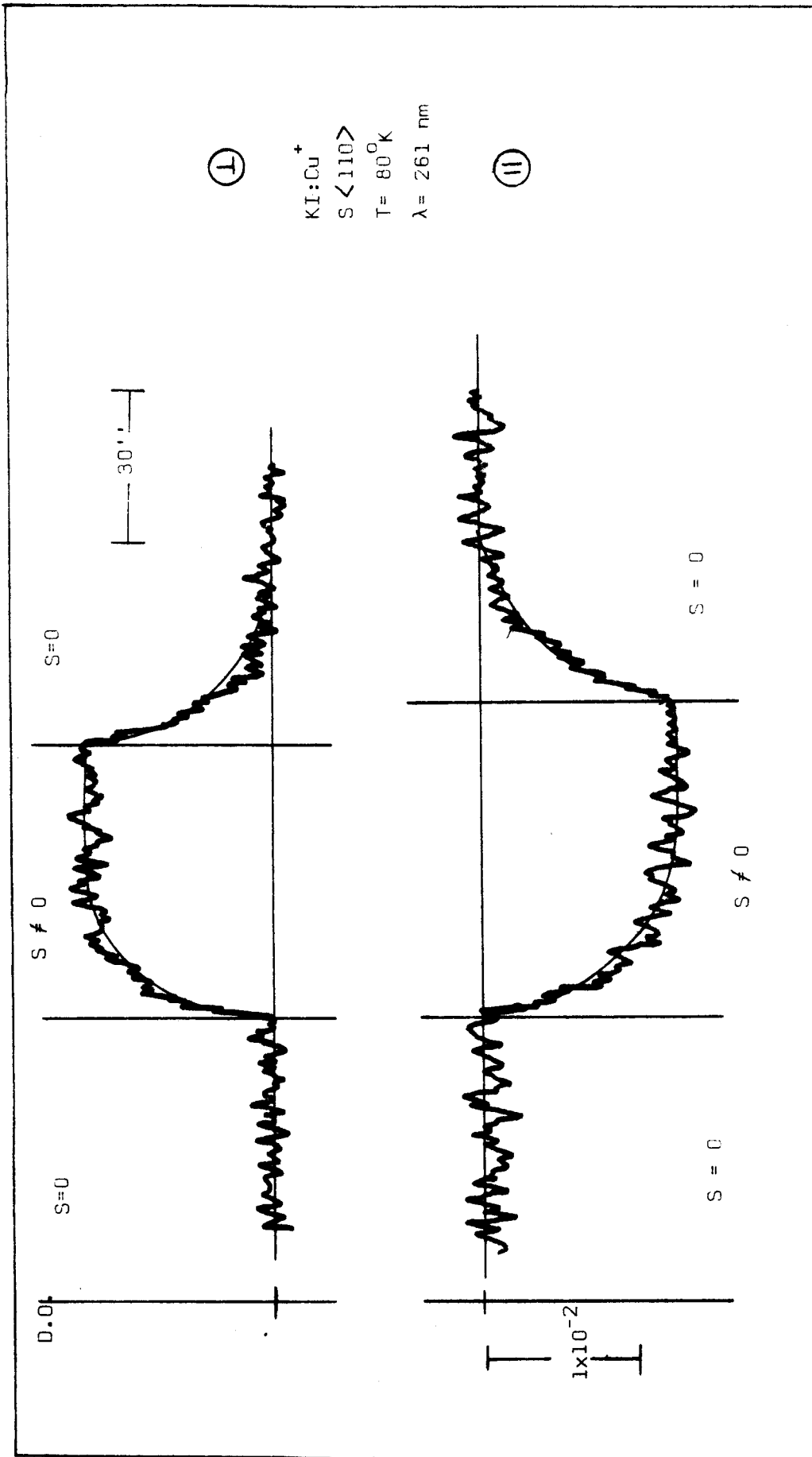


Fig. 37 - Relaxação ótica do ion de Cu⁺ em KI, S <110> - 25 kg/cm².
Luz <001>

cação de pressão uniaxial na direção $\langle 110 \rangle$ (da ordem de 25 kg/cm^2) provoca um incremento da densidade ótica com a luz polarizada perpendicular à pressão e diminui com a luz polarizada paralelamente à pressão. Observamos também a relaxação da densidade ótica em função do tempo. Para isso, deve-se ter no sistema de aplicação de pressão um "liga" e "desliga" da pressão, em que o tempo de relaxação dos dipolos é muito maior que o tempo de relaxação dos registros R1 e R2 (apêndice D, fig. D.1) para entrada e saída ("liga" e "desliga") do gás que dá a pressão uniaxial.

Fazendo o mesmo para outros comprimentos de onda, levantamos o gráfico dado na fig. 40 (a), onde temos a mudança de densidade ótica da banda do Cu^+ no KI para varias temperaturas. Para temperaturas um pouco abaixo de 80°K não observamos dicroísmo algum. Isto significa que os dipolos, abaixo dessa temperatura, ficam congelados sem poderem se reorientar sob a aplicação da pressão uniaxial (tempo de relaxação muito grande).

Aplicando a pressão uniaxial na direção $\langle 100 \rangle$ não detectamos dicroísmo algum na banda de absorção do Cu^+ para diversas temperaturas, indicando-nos que o íon de Cu^+ na matriz de KI fica em posição FC e que a simetria do sistema é trigonal $\langle 111 \rangle$, sendo isto o resultado da análise feita por comparação com o que era de se esperar dos cálculos da tabela 5 e figuras 17 e 18.

ii) $\text{KI} + \% \text{KCl} : \text{Cu}^+$. - Neste caso tentamos obter a sequência do congelamento dos dipolos analisando a relaxação ótica das duas bandas de absorção do íon de Cu^+ perturbado e não perturbado.

As curvas de relaxação ótica aparecem nas figuras 38 e 39 que correspondem às bandas não perturbada e perturbada, respectivamente, com a pressão uniaxial aplicada na direção $\langle 110 \rangle$ da ordem de 25 kg/cm^2 . E na figura 40 (b) apresentamos a mudança de densidade ótica para várias temperaturas, observando o seguinte:

- 1.- Para temperaturas acima de 80°K , temos dicroísmo em ambas bandas, e no gráfico não estão traçados os pontos correspondentes a comprimentos de ondas situadas entre as bandas, já que a relaxação ótica fica um pouco confusa. Pelo que o estudo do "congelamento" dos dipolos é feito em pontos do lado de mais baixa energia da banda não perturbada e em pontos do lado de mais alta energia da banda perturbada.
- 2.- Para temperaturas abaixo de 80°K , a banda não perturbada (260 nm) não apresenta mais dicroísmo induzido. O que quer dizer que a banda não perturbada corresponde justamente à banda de ITC não perturbada em 74°K (banda (a) da fig. 35).
- 3.- Para temperaturas entre 80 e 50°K ainda conseguimos observar dicroísmo ótico da banda perturbada em 246 nm, mas abaixo de 50°K o dicroísmo desaparece. Isto significa que esta banda ótica perturbada corresponde justamente à banda de ITC

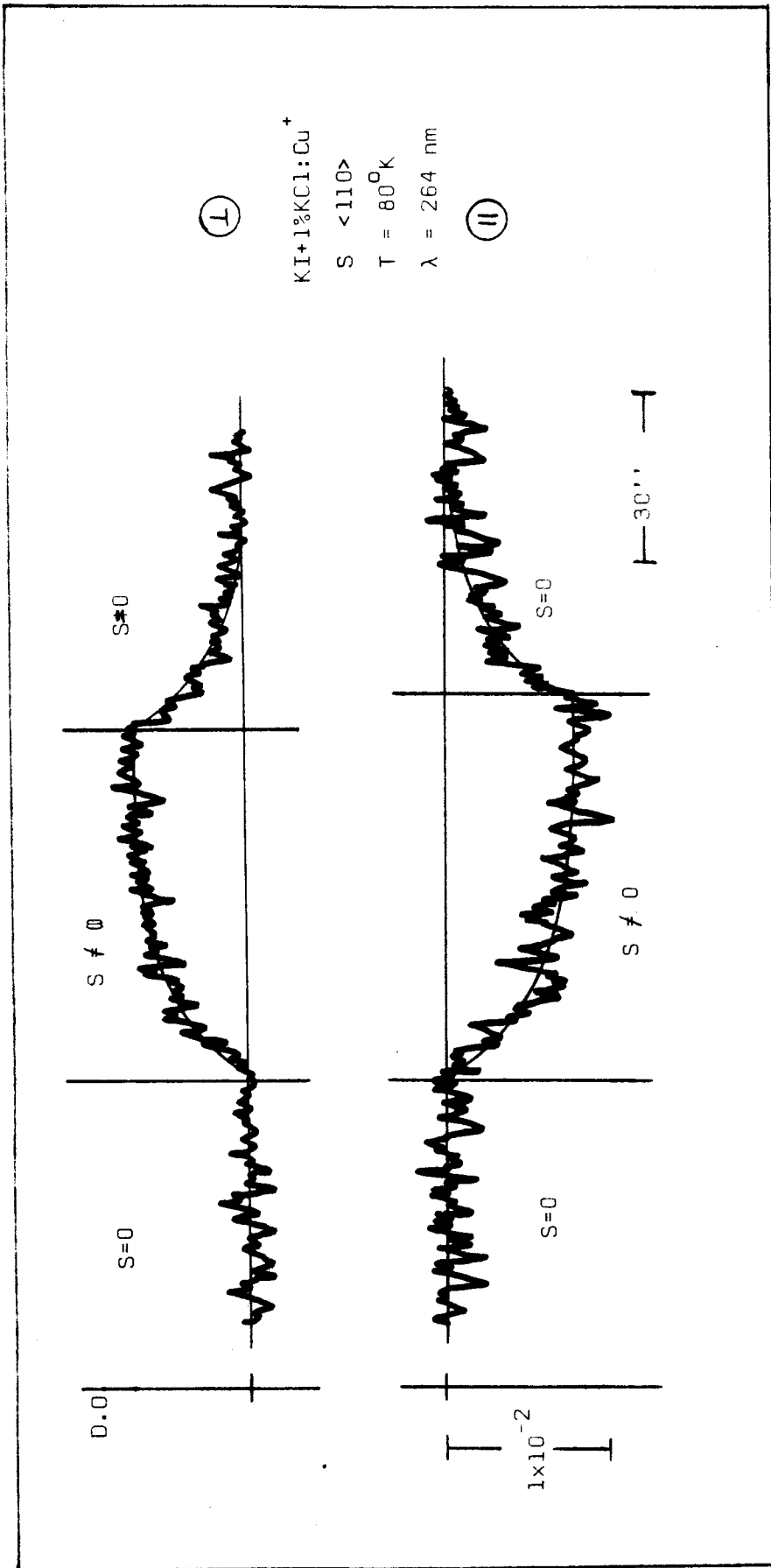


Fig. 38 - Relaxação ótica do ion de Cu⁺ em KI+1%KCl:Cu⁺
S <110> ~ 25Kg/cm². Banda não perturbada.

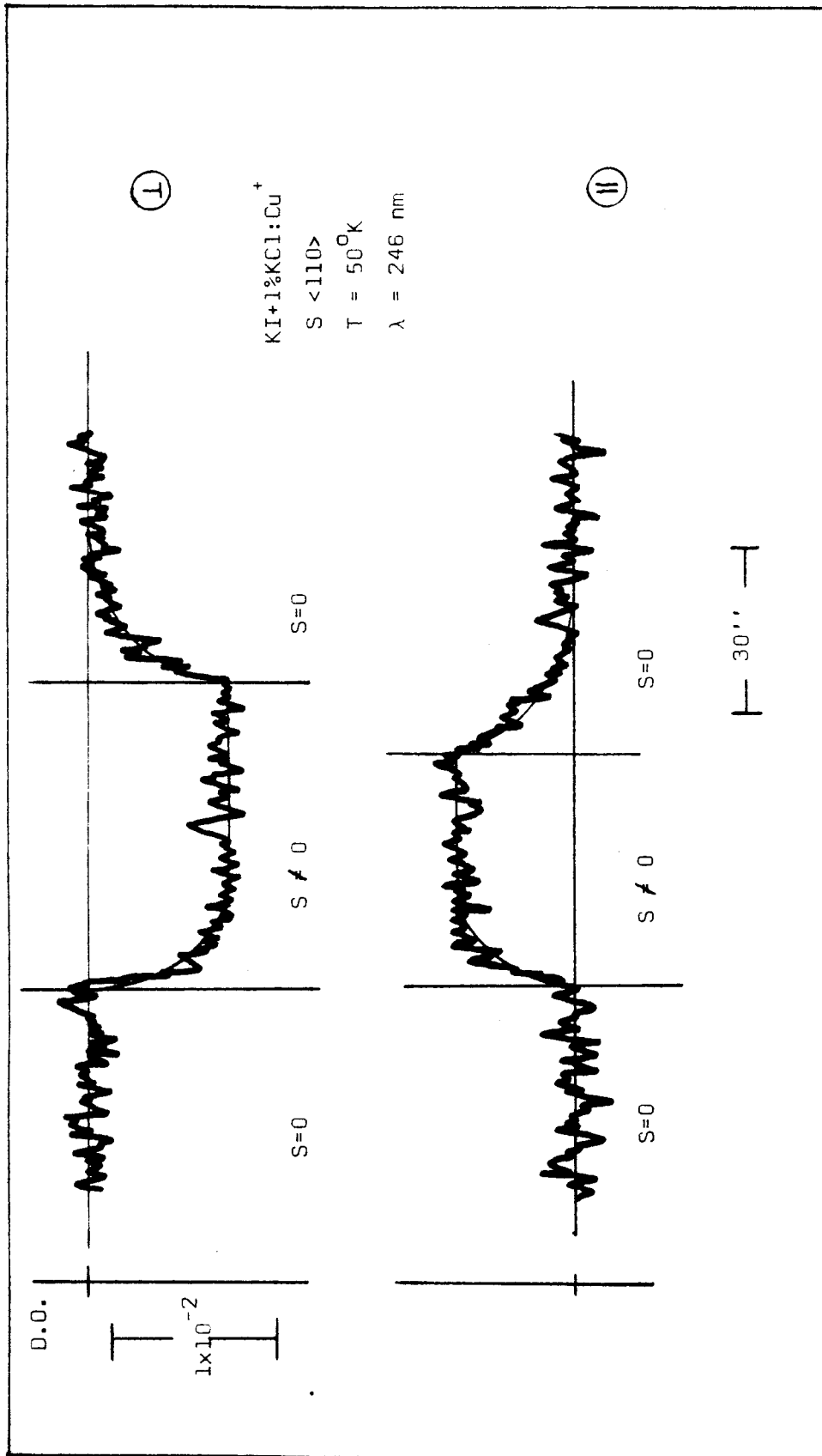


Fig. 39 - RELAXAÇÃO ÓTICA DO ION DE Cu^+ EM $\text{KI}+1\%\text{KCl}:\text{Cu}^+$
 $S \langle 110 \rangle \sim 25\text{ Kg/cm}^2$. Luz $\langle 001 \rangle$.

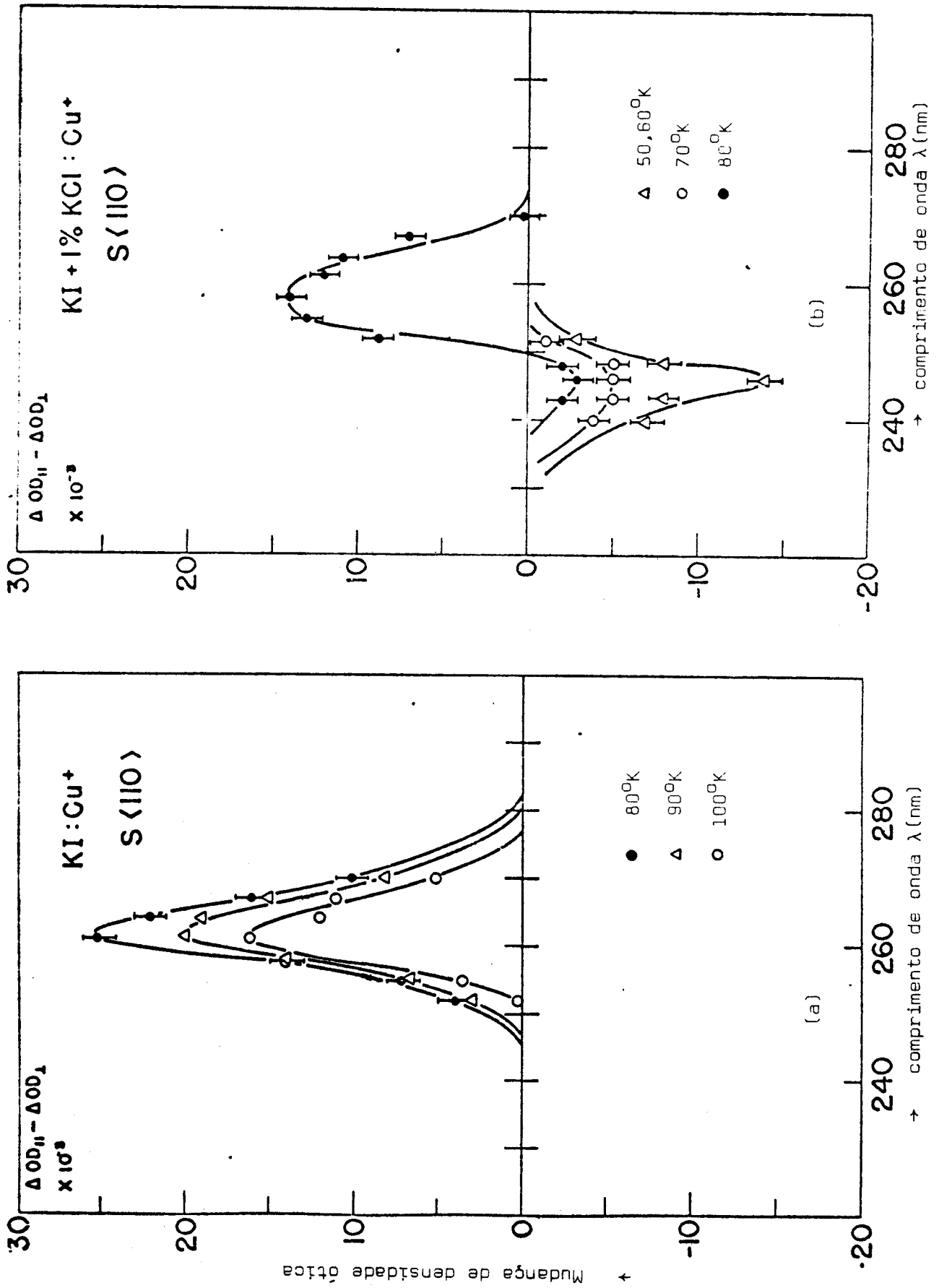


Fig. 40 - Mudança de densidade óptica do ion de Cu⁺ em (a) KI, (b) KI+1%KCl. Pressão S [110] ~ 25 kg/cm². Propagação da luz [001].

perturbada em 64°K (banda (b) da figura 35).

Quando aplicamos pressão uniaxial na direção $\langle 100 \rangle$, chegamos a observar dicroísmo induzido unicamente na banda perturbada (246 nm) mas não na banda não perturbada (260 nm), isto à temperatura de 100°K como mostramos na fig. 41. Com isto podemos dizer que a banda não perturbada obedece a um sistema de dipolos que se assentam em multiposos de potencial com configuração de equilíbrio nas direções $\langle 111 \rangle$. A possibilidade de que a banda perturbada obedeça a um modelo de defeito $\langle 100 \rangle$ fica descartado pela mudança de absorção ótica que deveria-se esperar segundo o esquema da figura 17 para o caso de aplicação de pressão na direção $\langle 110 \rangle$, i.e. se for um defeito $\langle 100 \rangle$, a mudança de absorção tanto paralela como perpendicular levaria o mesmo sentido, o que não acontece conforme a nossa medida de relaxação ótica da figura 39. Isto nos conduz a que o íon de Cu^+ perturbado fica num sistema $\langle 110 \rangle$, fato interessante, posto que estamos detetando a mudança de simetria do sistema em que fica o íon de Cu^+ numa matriz pura, $\text{KI}-\langle 111 \rangle$, para uma matriz perturbada por íons de Cl^- , $\text{KI}+\% \text{KCl}-\langle 110 \rangle$.

As mudanças de absorção ótica, dão também informação referente à simetria de transição. Para os centros não perturbados $\langle 111 \rangle$, temos $f_{\pi} > f_{\sigma}$ e para os centros perturbados $\langle 110 \rangle$, temos $f_{\pi} < f_{\sigma}$.

iii) $\text{KCl}+\% \text{KI}:\text{Cu}^+$.- Com este tipo de cristal misto não

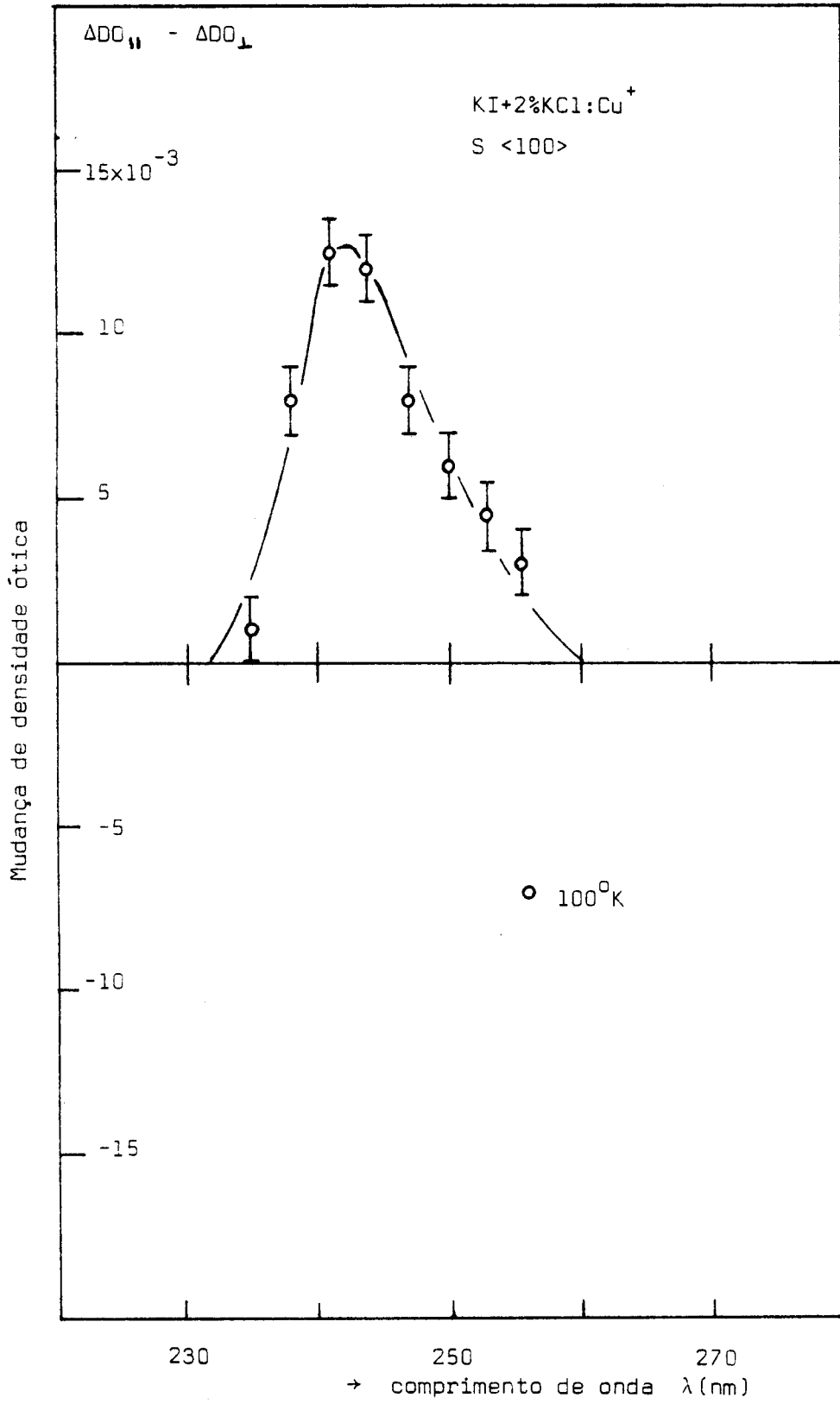


Fig. 41 - Mudança de densidade ótica em KI+2%KCl:Cu⁺
S <100> ~25 Kg/cm²

foi detetado nenhum dicroísmo ótico na banda de absorção ótica perturbada, comprovando que o íon de Cu^+ fica preso numa posição FC, e que neste caso a presença dos íons de I^- serviriam como armadilhas eficazes para capturar os íons de Cu^+ .

VI. RESULTADOS II

VI.1.- ÍONS DE H^- E D^- PERTURBADOS POR ÍONS DE ${}^6Li^+$ E ${}^7Li^+$ EM MATRICES DE KCl.

Na procura de obter maior informação sobre o efeito FC com outras impurezas monoatômicas em cristais iônicos, tentamos observar a perturbação do modo localizado do íon de H^- e do íon de D^- (centros U) pela presença de íons de ${}^6Li^+$ ou ${}^7Li^+$. Onde o centro U no KCl, cuja vibração localizada é triplemente degenerada devido à simetria cúbica O_h do cristal e passa a ter simetria C_{4v} na presença do íon de Li^+ , levantando a degenerescência, isto se o Li^+ ficar em centro substitucional.

Os cristais foram crescidos pelo método já mencionado no capítulo III, e a difusão de H e D é feita com prévia coligação editiva em vapor de K seguindo o método assim descrito na referência (107). As amostras preparadas tanto no Departamento de Física da Universidade de Utah como aquelas preparadas em nosso laboratório deram idênticos resultados. As amostras foram pré-aquecidas à temperatura de $600^{\circ}C$ por um intervalo de tempo de 1', e resfriados imediatamente para evitar a formação de aglomerados. As medidas foram feitas usando um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer 180 e um criostato da Janis 6 DT modificado para usar janelas de CsI e aplicar pressão uniaxial, sendo que a amostra fica imersa no líquido criogênico, como encontra-se descrito nos apêndices B e C.

Então, com o mesmo objetivo, quando do caso do íon de Cu^+ em cristais mistos, pretendíamos chegar à perturbação simi-

lar à do centro $F_A^{(88)}$, e também observar o efeito isotópico nos modos localizados do H^- e do D^- . Com um outro sistema para aplicar pressão uniaxial, diferente daquele usado nas medidas de absorção ótica no UV, pretendíamos realizar experiências similares aos que aparecem no capítulo anterior, i.e. observar dicroísmo induzido por aplicação de pressão uniaxial, e a relaxação ótica pela reorientação dos defeitos.

Nos gráficos das figuras 42 e 43 mostramos a perturbação das vibrações localizados dos íons de H^- e de D^- , respectivamente. Com ambos gráficos, verificamos o comportamento isotópico do hidrogênio na posição em que se dão as vibrações localizadas do H^- e do D^- :

$$\frac{\nu_{H^-}}{\nu_{D^-}} = \sqrt{2} \dots\dots\dots (22).$$

Também observamos que a perturbação do Li^+ dá lugar a que apareçam três bandas do lado de alta energia da banda de H^- e duas bandas também do lado da alta energia da banda do D^- .

A aplicação de pressão uniaxial e THL da ordem de até 30 kg/cm^2 não apresenta dicroísmo em todas as bandas.

A troca de isótopos de lítio não leva a nenhum deslocamento ou desdobramento das bandas perturbadas com a resolução do aparelho usada que foi da ordem de 1.0 cm^{-1} na região acima de 500 cm^{-1} e da ordem de 2.0 cm^{-1} até 300 cm^{-1} do espectro, e

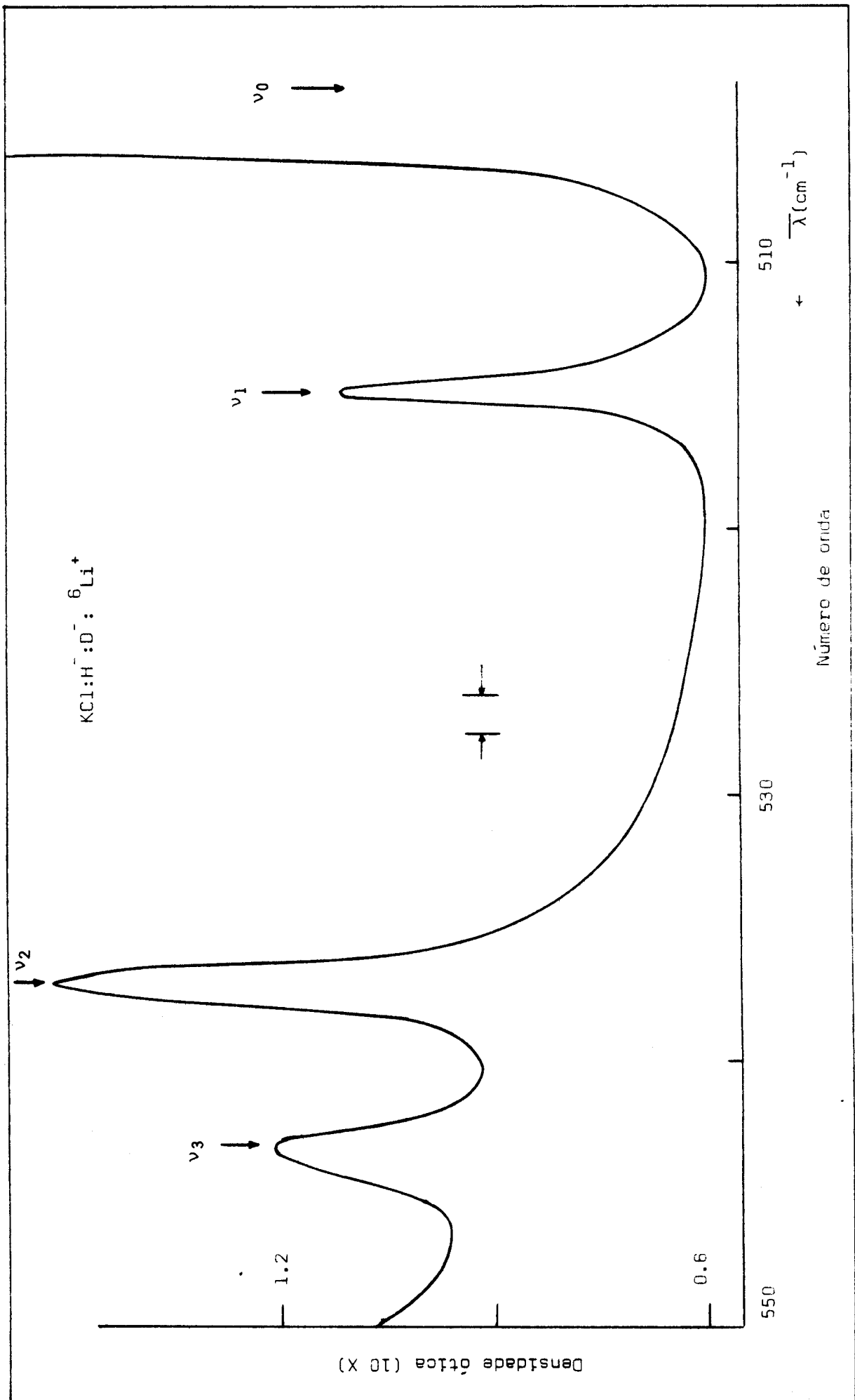


Fig. 42 - Absorção ótica do ion de H^- , perturbado por ions de ${}^6\text{Li}^+$ em KCl. Medido a THL.

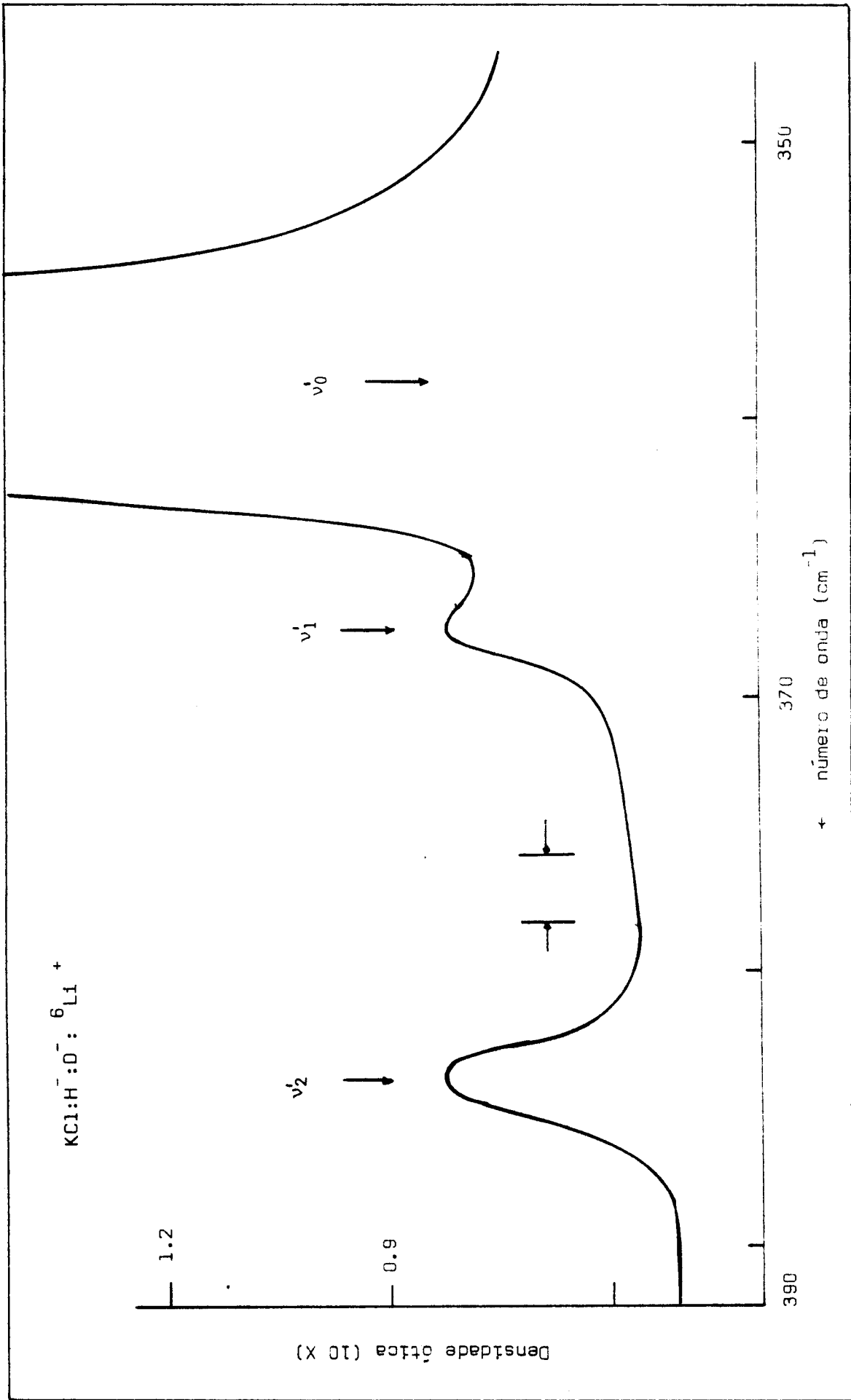


Fig. 43 - Absorção ótica do ion de D⁻, perturbado por ions de ⁶Li⁺ em KCl. Medido a THL.

tentamos a observação até chegar temperaturas de 2^oK. Isto foi feito com amostras contendo aproximadamente a mesma concentração de H⁻ e D⁻, onde num caso dopado com ⁶Li⁺ e em outro caso com ⁷Li⁺.

Considerando outros resultados referentes à perturbação dos centros U por alioíons⁽¹⁰⁸⁾, podemos compara-los com o caso do centro U perturbado por íons de Na⁺ em matrizes de KCl. A substituição do íon de K⁺ por um de Na⁺, faz aparecer três novas bandas ao redor daquela do H⁻ ($\nu_0 = 503 \text{ cm}^{-1}$). Estas três bandas ficam situadas em $\nu_a = 534 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_b = 432 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_c = 489 \text{ cm}^{-1}$. Este caso é similar ao nosso, em que o cátion é substituído por um alioíon de menor massa e menor raio iônico. As bandas ν_a e ν_b são atribuídas ao desdobramento de ν_0 (que é triplemente degenerado), onde ν_a corresponde à banda de maior intensidade (duplamente degenerado) e ν_b de menor intensidade (não degenerado), sendo a relação de intensidades de 2:1. Quanto à banda ν_c , é atribuída à interação com íons da segunda camada (a interação é menor, e a observação se dá para concentrações altas de alioíons). Este comportamento do centro U também é observado em RbCl:K⁺ (108).

Observando a tabela 9, podemos fazer uma análise dos resultados, referentes às áreas integradas das bandas (intensidade) como também à posição onde estão.

AMOSTRA: KCl:H⁻:D⁻:⁶Li⁺

Centro	Frequência (cm ⁻¹)	Área (u.a.)
H ⁻	$\nu_0 = 502$	
	$\nu_1 = 514$	471
	$\nu_2 = 536$	759
	$\nu_3 = 542$	344
D ⁻	ν_0^1 358	
	ν_1^1 368	190
	ν_2^1 384	351

Tabela 9.- Posição e área das bandas das vibrações localizadas dos centros p perturbados por íons de Li⁺ em KCl.

VI.1.1.- PERTURBAÇÃO DO H⁻.-

i) Se o íon de Li⁺ fica em centro substitucional como vizinho do íon H⁻, dever-se-ia observar a transição de uma simetria O_h para C_{4v}, dando lugar ao levantamento da degenerescência do estado fundamental em dois novos estados (um simples, que vem da perturbação paralela ao eixo Li⁺ - H⁻, e outro duplamente degenerado que vem do plano perpendicular ao eixo). Porém nossas medidas apresentam três bandas do lado de mais alta energia da banda do H⁻ ($\nu_0 = 502$ cm⁻¹).

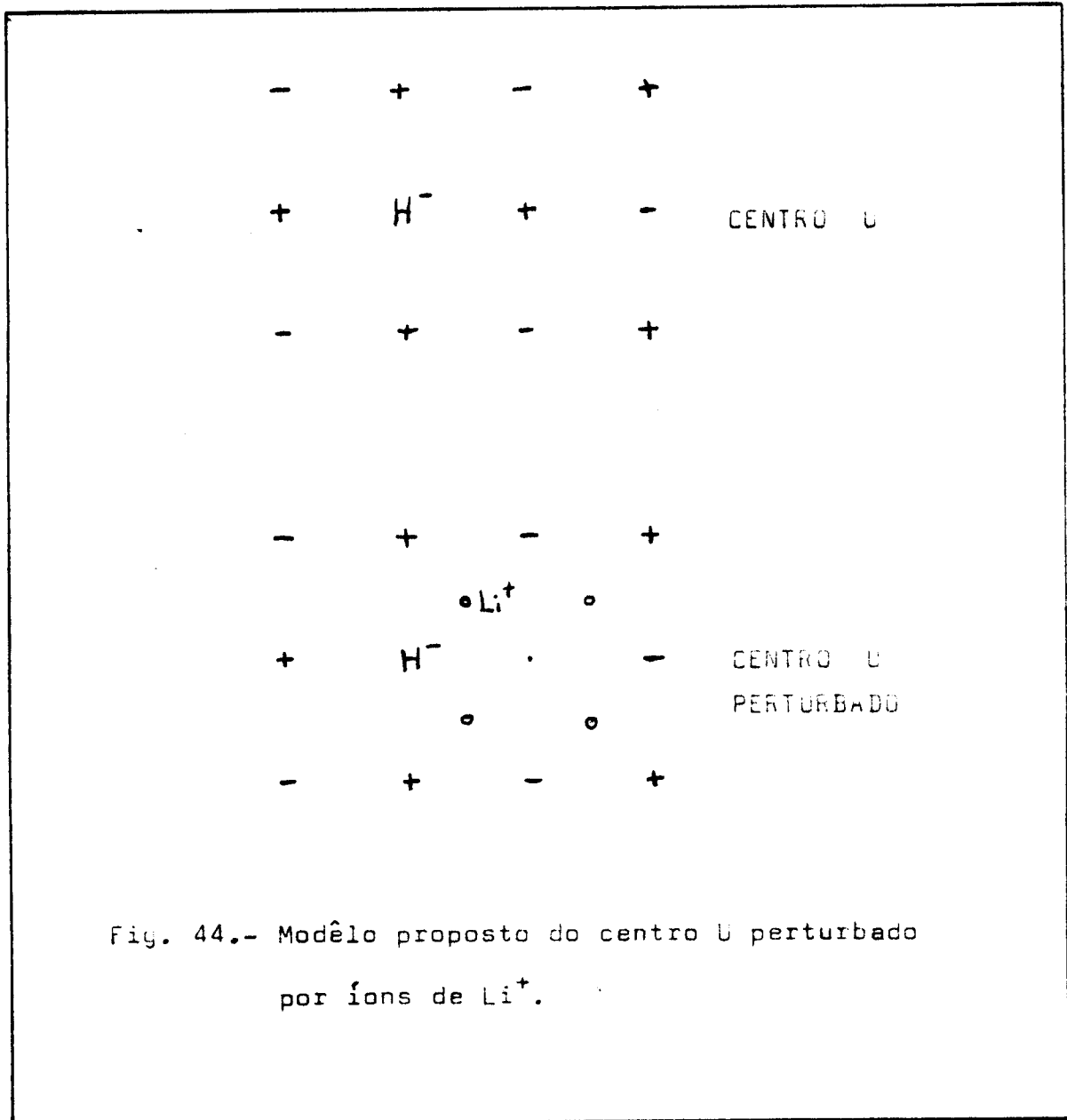
Estas três bandas estão situadas em $\nu_1 = 514$ cm⁻¹,

$$\nu_2 = 536 \text{ cm}^{-1} \text{ e } \nu_3 = 542 \text{ cm}^{-1}.$$

ii) Este desdobramento em três novas bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 coincide com a transição de uma simetria O_h para C_{2v} que levanta completamente o estado fundamental triplemente degenerado. Isto pode significar que o íon de Li^+ está numa orientação $\langle 110 \rangle$ em posição FC. Porém, o desdobramento em três novas bandas pode coincidir com outra simetria diferente à de C_{2v} .

iii) A observação de que a soma das áreas das bandas ν_2 e ν_3 , é aproximadamente o dobro daquela correspondente a ν_1 , leva à consideração de que ν_2 e ν_3 possam corresponder a um desdobramento da perturbação no plano perpendicular ao eixo $H^- - Li^+$. Esta observação também dá um indício de que o íon de Li^+ está numa posição FC.

iv) A posição das bandas podem ser explicadas da seguinte maneira. O deslocamento das bandas para o lado de alta energia pode vir da contração da rede ao redor do par $H^- - Li^+$. Esta contração pode-se representar numa redução do tamanho da caixa de potencial em que se encontram, causando o desdobramento e deslocamento para alta energia. A interação é mais fraca ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ (estado não degenerado, ν_1) e mais forte na direção perpendicular (estado duplamente degenerado, ν_2 e ν_3). Daí que $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$.



v) Na temperatura onde foram efetuadas as medidas (~2⁰K) a meia largura do centro U não perturbado é menor do que 0,01 cm⁻¹. Uma observação interessante é que a meia largura do modo localizado devido ao íon D⁻ pode alcançar valores ≈ dez vezes maiores do que aquela devido ao íon H⁻.

Nas bandas devido a centros H⁻ perturbados encontramos larguras maiores do que 2 cm⁻¹. Esse aumento atribuímos à presença do íon Li⁺. Notamos entretanto que esse alargamento nada

tem a ver com o tunelamento do íon Li^+ porque não encontramos nenhum efeito isotópico usando ${}^6\text{Li}^+$ ou ${}^7\text{Li}^+$.

VI.1.2.- PERTURBAÇÃO DO D^- .-

i) Neste caso aparecem duas bandas, $\nu_1^1 = 368 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_2^1 = 384 \text{ cm}^{-1}$, do lado de maior energia da banda do D^- ($\nu_0^1 = 358 \text{ cm}^{-1}$). A relação entre as áreas das bandas ν_2^1 e ν_1^1 estão aproximadamente na relação 2:1. Isto é um indicio de que a banda ν_2^1 seja duplamente degenerada e a banda ν_1^1 seja não degenerada.

Esta observação faz crer que como no caso da transição da simetria C_h para C_{4v} , o íon de Li^+ esteja em centro substitucional.

ii) Outro indicio de que as bandas ν_1^1 e ν_2^1 correspondem à perturbação devido ao íon de Li^+ , é a correlação isotópica que pode ser observada com as frequências fundamentais do H^- e D^- :

$$\frac{\nu_0}{\nu_0^1} = 1.40$$

$$\frac{\nu_1}{\nu_1^1} = 1.40 \dots\dots\dots(23)$$

$$\frac{\text{posição média de } \nu_2 \text{ e } \nu_3}{\nu_2^1} = 1.40$$

iii) O porqué de que não observamos um possível desdobramento em ν_2^1 , pode ser devido ao fato do alargamento da banda do D^- (que é muito mais larga que do H^-). Também é provável que seja por causa da baixa resolução do instrumento nessa região do IV.

Não tomamos em consideração a comparação com a banda ν_c , do caso do centro D perturbado por íons de Na^+ , que é atribuído à interação com íons da segunda camada. Isto com base nas baixas concentrações de Li^+ comparadas com aquelas de Na^+ usadas na referência 108.

Concluimos por tanto que os espectros observados correspondem à interação do íon Li^+ com o modo localizado dos íons H^- e D^- . Que nessa interação o íon de Li^+ acha-se em posição fora de centro com simetria que a experiência não permite detalhar.

VII. CONCLUSÕES

VII.1.- ÍON DE Cu^+ E DE Ag^+ EM POSIÇÃO FC EM CRISTAIS PUROS.-

Foi comprovado, ótica e eletricamente, que o íon de Cu^+ fica em posição FC nos cristais estudados de RbCl , RbBr , RbI e NaI . Igualmente o íon de Ag^+ fica em posição FC em cristais de RbI . Na tabela 10, fazemos um resumo de nossos resultados com referência às propriedades do íon de Cu^+ nos halogenetos alcalinos estudados, onde a é o parâmetro da rede, correspondente à distância interiônica entre íons mais próximos; indicamos a simetria em que o dipolo se reorienta, a energia de ativação, a magnitude do dipolo elétrico (não corrigido) e a posição das bandas de IRC e óticas.

Com isto obtemos o gráfico da figura 45, que representa a dependência do tamanho do dipolo com o parâmetro da rede, onde observamos que a sequência de incremento do dipolo na família dos halogenetos de potássio segue com o incremento do parâmetro da rede, mas não acontecendo o mesmo com a família dos halogenetos de rubídio, particularmente no caso do RbI .

No gráfico de figura 46, temos a posição das bandas de IRC em função do parâmetro da rede, também o comportamento da temperatura de congelamento dos dipolos segue a mesma sequência para a família dos halogenetos de potássio mas não na família dos halogenetos de rubídio. Levantamos a hipótese de que o íon de Cu^+ em RbI se situe numa outra configuração diferente do RbCl e do RbBr . Requer-se-ia maiores experiências no sentido de determinar a simetria do íon de Cu^+ nesses cristais para ter

Cristal	a(Å)	Simetria	H (meV)	Tm(°K)	μ (eÅ)	λ_{\max} (nm)
KCl	3.14	<111>	177	60	1.49	260
KBr	3.30	-	196	72	1.92	260
KI	3.52	<111>	232	84	2.60	265
RbCl	3.27	-	231	67	1.22	260
RbBr	3.42	-	310	90.5	1.60	265
RbI	3.67	-	226	90.6	1.40	272
NaI	3.23	-	154	43	-	256
KI+%KCl	<3.52	a) <111>	197	64	-	260
		b) <110>	202	74	-	250
KCl+%KI	>3.14	a) -	-	-	-	260
		b) -	-	-	-	248

Tabela 10.- Resumo de resultados de presente trabalhos e outros de Cu^+ em halogenetos alcalinos.

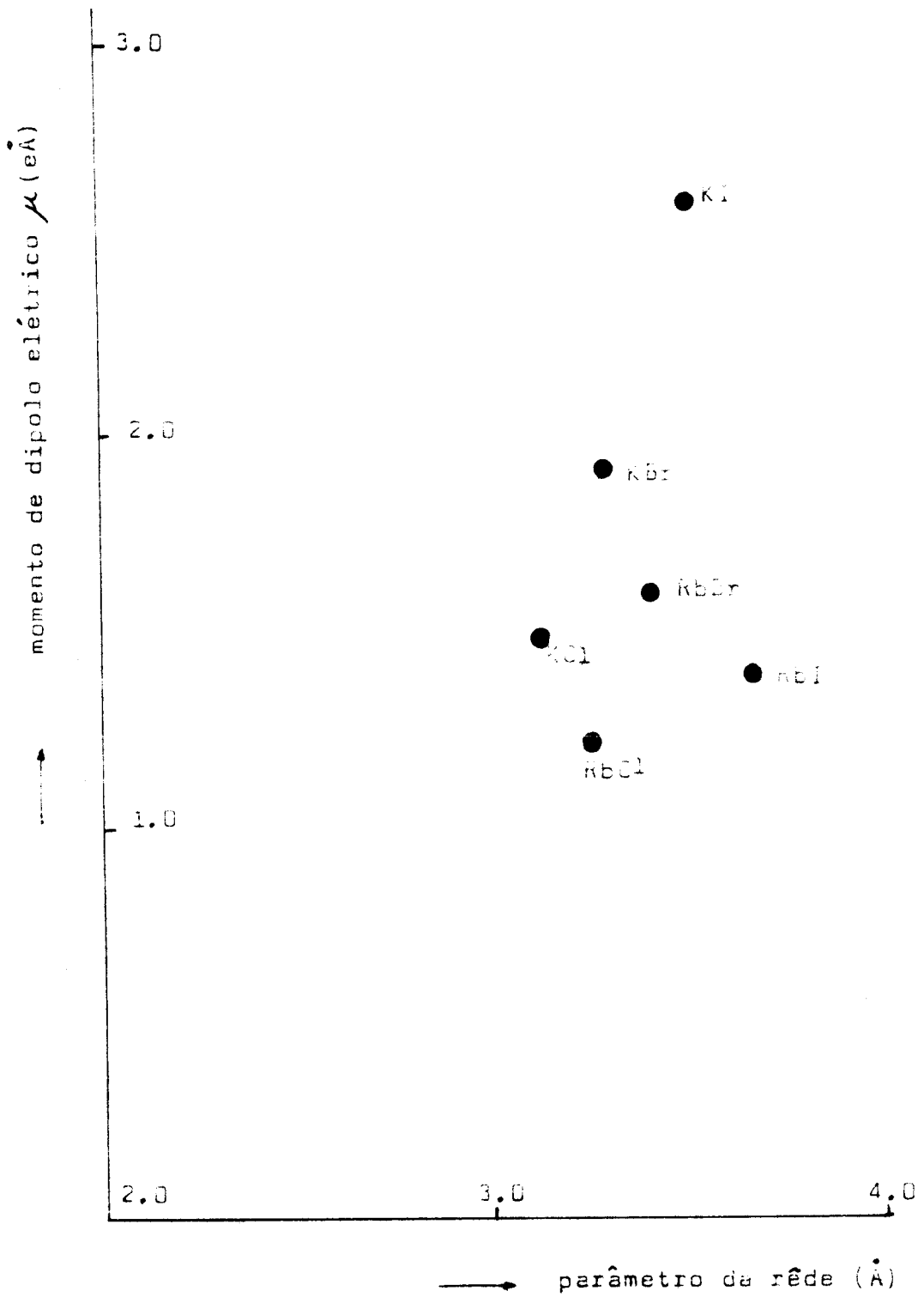


Fig. 45.- Gráfico de momentos dipolo elétrico (não corrigido) do íon de Cu^+ em função do parâmetro da rede.

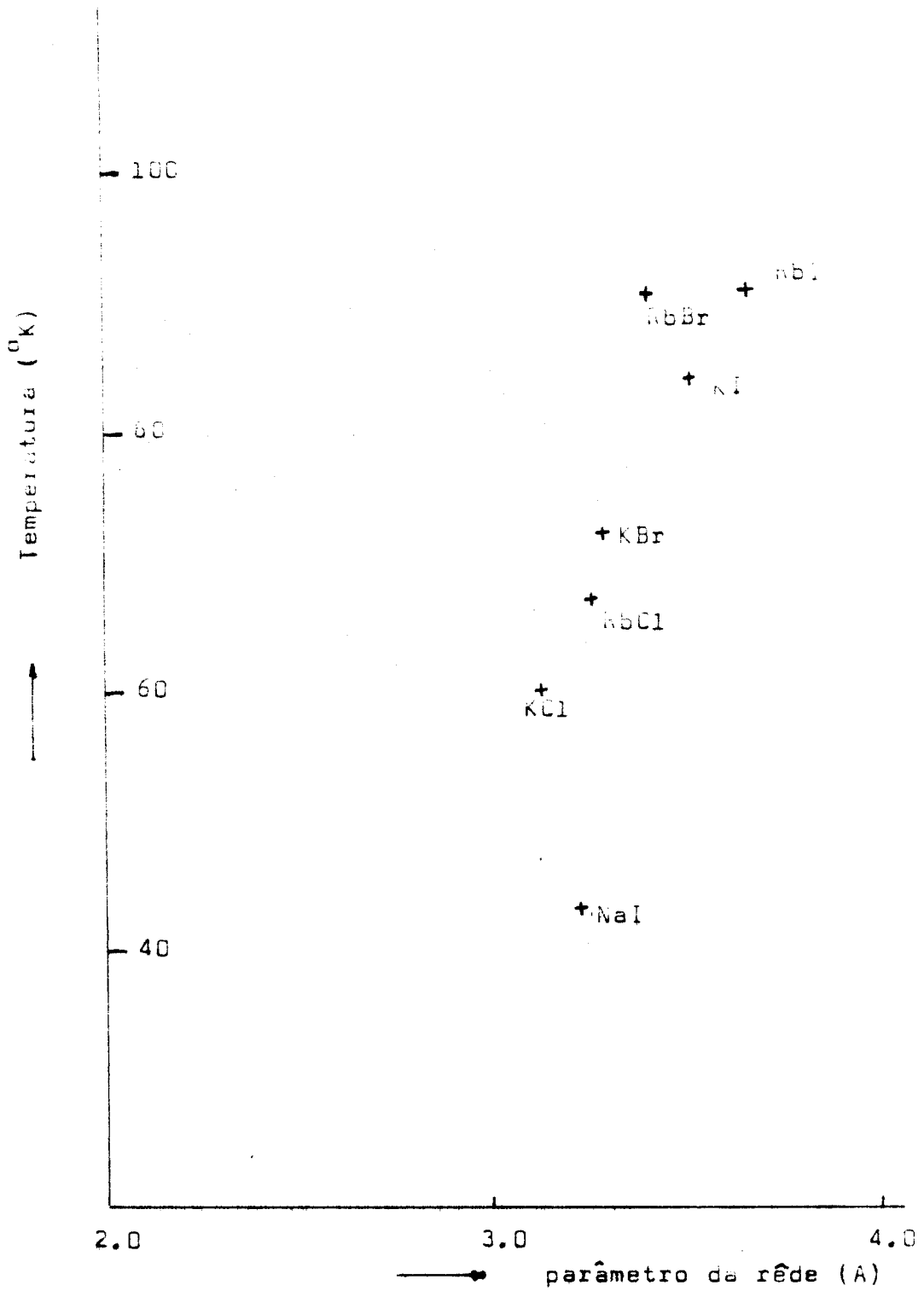


Fig. 46.- Posição das bandas de ITC em função do parâmetro da rede, dos dipolos de Cu^+ em halogenetos alcalinos.

outros argumentos que justifiquem o comportamento do íon de Cu^+ em cristais de RbI.

VII.1.1.- COMPORTAMENTO DO ÍON DE Cu^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS.-

Resumindo os resultados, determinados experimentalmente de vários trabalhos, observamos as tendências do comportamento FC do íon de Cu^+ em vários halogenetos alcalinos:

incremento da polarizabilidade iônica

	Cl^- (1.81Å)	Br^- (1.95Å)	I^- (2.16Å)	
Na^+ (0.95Å)	EC	levemente FC	FC	Cu^+ (0.96Å)
K^+ (1.33Å)	FC	FC	FC	
Rb^+ (1.48Å)	FC	FC	FC	

Tabela 11.- Os números entre parênteses indicam a magnitude do raio iônico.

Considerando que o efeito FC acontece por causa da diminuição do potencial repulsivo (menor raio iônico da impureza) e do aumento do potencial atrativo (polarizabilidade dos íons

vizinhos), i.e. o íon impureza se desloca fora do lugar substitucional até encontrar a força repulsiva que a fará ficar numa configuração de equilíbrio. Observamos que o incremento da polarizabilidade iônica dos anions em matrizes de halogenetos de potássio⁽³¹⁾, faz com que se obtenha também um incremento do efeito FC (energia de ativação térmica, dipolo elétrico) como era de se esperar. Mas não acontece o mesmo fato quando o íon de Cu^+ fica em matrizes de halogenetos de rubídio. Aqui observamos uma quebra na sequência do incremento do efeito FC (ver na tabela 10, o resumo dos resultados).

Se bem que para o caso do íon de Cu^+ em halogenetos de potássio, a simetria da configuração de equilíbrio que é na $\langle 111 \rangle$ não muda com anions de Cl^- para I^- . Acreditamos que provavelmente o íon de Cu^+ em RbI mude para uma outra configuração de equilíbrio, que não é aquela que está dando a sequência do incremento do efeito FC de RbCl para RbBr. Fato análogo acontece com íons de OH^- em halogenetos de potássio, onde o íon de OH^- se situa numa configuração $\langle 100 \rangle$ em KCl e KBr, mudando para a configuração $\langle 110 \rangle$ em KI⁽⁵⁾. O mesmo ocorre com o íon de OH^- em NaCl que fica numa configuração $\langle 100 \rangle$ e passa para $\langle 110 \rangle$ no NaBr⁽⁵⁾.

Inclusive o comportamento do íon de Li^+ em KCl e KBr dá uma quebra na sequência do aumento do efeito FC com o aumento da polarizabilidade de Cl^- para Br^- , que passa de uma configuração de equilíbrio $\langle 111 \rangle$ no KCl para $\langle 110 \rangle$ no KBr⁽²⁹⁾. O tamanho do dipolo elétrico do íon de Li^+ em KCl é de 1.16 eÅ, enquanto que no KBr é de 0.95 eÅ.

Concluimos que a variação sistemática da polarizabilidade dos anions de $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$, aumenta o efeito FC até certo ponto, mas a intensidade do efeito pode mudar quando da transição para outra configuração de equilíbrio, como provavelmente acontece com íons de Cu^+ em halogenetos de Rb. Para comprovar esta conclusão, precisar-se-ia efetuar experiências que determinem a simetria da configuração de equilíbrio do íon de Cu^+ nos halogenetos de rubídio.

Este tipo de comportamento dos íons FC tipo monoatômico, de mudar de configuração de equilíbrio dentro de uma família de halogenetos alcalinos, pode ser motivo para efetuar cálculos teóricos referente a esse comportamento. Com este tipo de cálculo poderíamos determinar efetivamente o quanto que participa a polarizabilidade iônica no efeito FC.

VII.1.2.- COMPORTAMENTO DO ÍON DE Ag^+ EM HALOGENETOS ALCALINOS.-

O íon de Ag^+ possui um raio iônico de $\sim 1.26 \text{ \AA}$, enquanto que do K^+ é $\sim 1.33 \text{ \AA}$. É provável que o íon de Ag^+ também possa ficar FC em matrizes de halogenetos de potássio, onde já foi comprovado experimentalmente que o íon de Ag^+ fica em centro substitucional no KCl (5). A probabilidade de que o íon de Ag^+ fique levemente FC seria em KBr e KI como no caso do íon de Cu^+ em halogenetos de sódio, onde os raios iônicos tanto do íon de Cu^+ como do íon de Na^+ são praticamente iguais (ver tabela 12).

incremento da polarizabilidade iônica →

	Cl ⁻ (1.81Å)	Br ⁻ (1.95Å)	I ⁻ (2.16Å)	
Na ⁺ (0.95Å)	?	?	?	
K ⁺ (1.33Å)	EC	?	?	Ag ⁺ (1.26Å)
Rb ⁺ (1.48Å)	FC reorientação por tunelamento	FC	FC clássico	

Tabela 12.- Comportamento do íon de Ag⁺ em halogenetos alcalinos.

O íon de Ag⁺ nos halogenetos de rubídio fica FC, com uma simetria da configuração de equilíbrio <110> no RbCl e RbBr, sendo que em ambos sistemas a reorientação dos dipolos acontece por tunelamento⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾. Passando logo para um comportamento clássico de reorientação por ativação térmica no RbI, onde a simetria da configuração de equilíbrio não foi determinada. Também nesse sistema o efeito FC acompanha a sequência do incremento da polarizabilidade iônica do Cl⁻ → Br⁻, a sequência para o I⁻ fica na dependência da determinação de simetria.

tria da configuração de equilíbrio no RbI.

temos então dois tipos de mudança da simetria da configuração de equilíbrio em que se situa o íon impureza em posição FC.

1) A primeira é aquela em que relativamente independe da contração da rede cristalina (efeitos de pressão hidrostática), em que o efeito FC aumenta com o aumento da polarizabilidade dos anions ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$) até certo ponto em que muda para outra simetria da configuração de equilíbrio. Exemplos: $\text{KCl}:\text{Li}^+$ que fica na $\langle 111 \rangle$ passa para $\langle 110 \rangle$ no $\text{KBr}:\text{Li}^+$. Estamos propondo um comportamento análogo para o caso do íon de Cu^+ na família dos halogenetos de rubídio.

2) A outra corresponde ao caso em que a contração da rede cristalina é feita localmente como acontece no sistema de íons de Cu^+ em cristais mistos de $\text{KI} + \% \text{KCl}$.

VII.2.- ÍON DE Cu^+ EM CRISTAIS MISTOS.-

$\text{KI} + \% \text{KCl}$.- O íon de Cu^+ fica em posição FC, assentando-se, em duas configurações, a não perturbada com simetria $\langle 111 \rangle$ e a perturbada $\langle 110 \rangle$. Atribuimos a não perturbada à situação do íon de Cu^+ em matriz de KI puro e a perturbada à situação em que um dos íons vizinhos mais próximos é substituído por um íon

de Cl^- , como aparece na figura 47.

A introdução de alioíons de Cl^- , que é de menor raio iônico, faz com que o parâmetro da rede se comprima, com o que diminui a energia de ativação (ver tabela 10). Isto é análogo à experiência de aplicar pressão hidrostática num cristal puro, em que a medida que se vai comprimindo o cristal, é possível fazer uma transição do íon de Cu^+ , passando de uma configuração FC a uma configuração em centro substitucional⁽¹⁰⁴⁾. Os resultados também concordam com o comportamento da energia de ativação do íon de Cu^+ na família de halogenetos de potássio, em que a medida que diminui o parâmetro da rede, a energia de ativação também (ver tabela 10).

Nossas experiências não permitem determinar em que planos α , β ou γ o íon de Cu^+ fica na configuração $\langle 110 \rangle$ perturbado. Aparentemente deve ficar no grupo representado pelo plano γ , que deve apresentar um efeito FC mais profundo por causa da maior polarizabilidade do íon de I^- .

Concluimos que o íon de Cu^+ transiciona de uma configuração $\langle 111 \rangle$ para $\langle 110 \rangle$, concordando com o modelo do íon de Li^+ em KCl calculado por W.D. Wilson et al⁽⁶⁰⁾.

Neste modelo foi calculado as curvas de potencial, da maneira como o íon de Li^+ as vê na sua transição entre as oito posições de equilíbrio em que fica no KCl. Acontece que, segundo este modelo, existe um vale entre as posições de equilíbrio $\langle 111 \rangle$, e passam por posições que ficam na $\langle 110 \rangle$ (ver figura 48). Isto quer dizer que para o caso do íon de Cu^+ que se reorienta por ativação térmica entre as oito posições equivalente. $\langle 111 \rangle$ no KI,

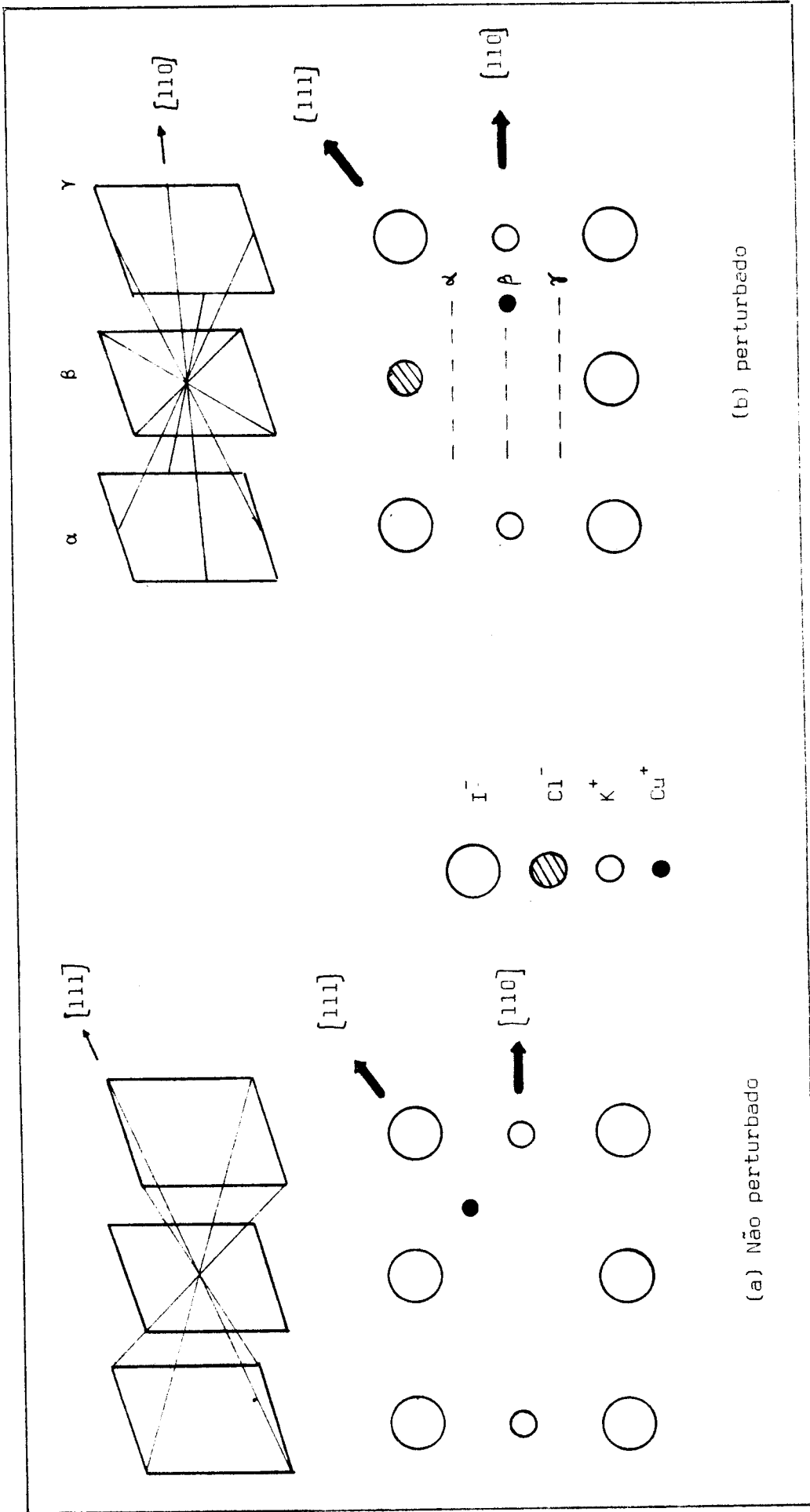


Fig. 47.- Configuração de equilíbrio do ion de Cu^+ em cristal misto de KI_xKCl , visto no plano (110) .
 Nossas experiências não permitem determinar em que posições α β γ fica o ion de Cu^+ .

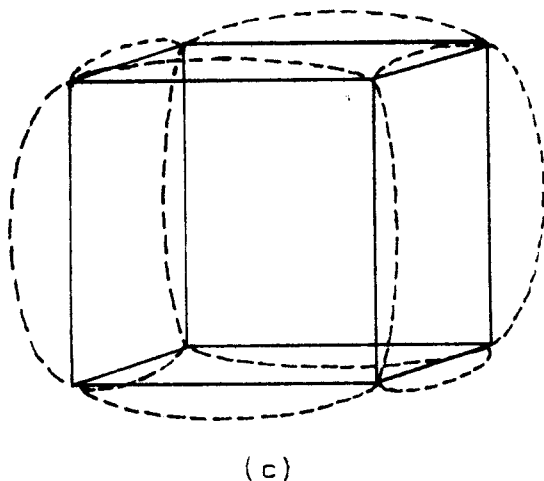
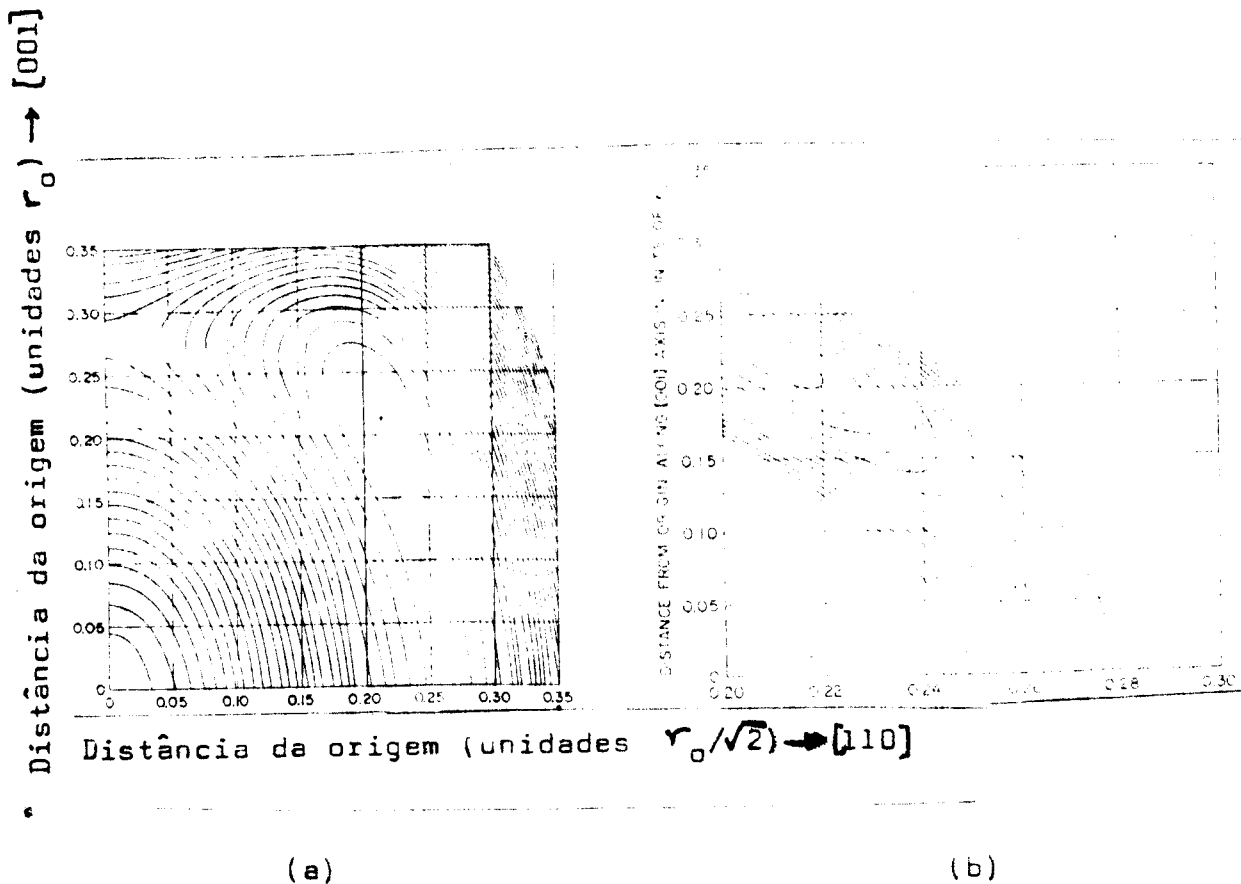


Fig. 48.- (a) e (b) curvas de potencial no plano (100) do íon de Li^+ em $\text{KCl}^{(60)}$. (r_0 , parâmetro da rede). (c) transição entre as 8 posições equivalentes $\langle 111 \rangle$ através das direções $\langle 110 \rangle$.

passam através da direção $\langle 110 \rangle$ como caminho para chegar à outra posição equivalente. Mas quando da introdução de um íon de Cl^- , a posição de potencial mínimo muda para a orientação $\langle 110 \rangle$. Outros cálculos teóricos mais recentes feitos por C.N.A. Catlow et al⁽¹⁰⁹⁾ fazem prever a transição de um íon FC para uma posição em centro substitucional quando a rede cristalina é contraída. Inclusive com experiências recentes, foi possível observar a transição do potencial FC para o potencial em centro, usando pressão hidrostática sobre as amostras⁽²⁶⁾.

KCl+%KI.- A banda de absorção ótica do íon de Cu^+ , correspondente à perturbada em 248 nm, é maior que da banda não perturbada em 260 nm. Isto acontece mesmo quando tomamos os devidos cuidados para distribuir uniformemente os íons de Cu^+ dentro do cristal por pré-aquecimento das amostras a temperaturas próximas ao ponto de fusão do cristal e resfriados em pouco tempo. Concluimos que os íons de Cu^+ ficam mais na posição perturbada, em que os íons de I^- ficam como armadilhas eficientes para os capturar. Em vista de que não detetamos nenhuma relaxação de ITC, perturbado num intervalo de 10 a 300°K presumimos que o íon de Cu^+ fica profundamente FC.

VII.3.- ÍONS DE H^- E D^- PERTURBADOS POR ÍONS DE Li^+ .-

As bandas perturbadas dos modos localizados dos centros U de H^- e de D^- conduzem às conclusões já mencionadas no capítulo VI.

Porém, concluimos que é necessário outros tipos de expe

riências para a detecção do provável efeito FC do Li^+ que perturba o centro U, para o que sugerimos a realização de medidas óticas no infravermelho distante onde o Li^+ apresenta modos ressonantes de vibração que seriam estudados em base a outros resultados anteriores⁽²¹⁾. Passaríamos a detetar a perturbação do modo ressonante do Li^+ pela presença dos centros U, onde a aplicação de campos externos dará uma maior consistência aos resultados.

VIII. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS, TRABALHOS EM ANDAMENTO E SUGESTÕES

VIII.1.- CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS.-

- 1- Força do oscilador da transição eletrônica $3d^{10} - 3d^9 4s$ do íon de Cu^+ em $RbCl$, $RbBr$ e RbI .
- 2- Momento dipolar elétrico, não corrigido, do íon de Cu^+ em posição FC em $RbCl$, $RbBr$, RbI e NaI .
- 3- Evidência de relaxação clássica detetada por técnica de ITC ao redor de $20^{\circ}K$.
- 4- Momento dipolar elétrico, não corrigido, do íon de Ag^+ em posição FC em RbI .
- 5- Energia de ativação do íon de Cu^+ em $RbCl$, $RbBr$, RbI , NaI e cristais mistos de $KI+xKCl$.
- 6- Energia de ativação do íon de Ag^+ em RbI .
- 7- Determinação experimental da simetria do multipoço de potencial em que o íon de Cu^+ fica em equilíbrio em cristais de KI e de $KI+xKCl$.
- 8- Tempo de relaxação do íon de Cu^+ em $RbCl$, $RbBr$, RbI , NaI , $KI+xKCl$ e do íon de Ag^+ em RbI .
- 9- Observação do comportamento da energia de ativação, momento dipolar elétrico e temperatura de congelamento dos dipolos, de íons de Cu^+ em $RbCl$, $RbBr$, RbI , $KI+xKCl$, em função do parâmetro da rede.
- 10- Construção de janelas óticas de CsI , para observação de absorção ótica no infravermelho até 200 cm^{-1} , em criostato de imersão. Temperatura atingida de $2^{\circ}K$.

- 11- Observação do comportamento das bandas perturbadas dos modos localizados dos centros U, de H^- e D^- , por íons de ${}^6Li^+$ e ${}^7Li^+$ em cristais de KCl.
- 12- Observação comparativa do íon de Cu^+ em halogenetos de rubídio com o íon de Li^+ em KCl e KBr.

VIII.2.- TRABALHOS EM ANDAMENTO E SUGESTÕES.-

- Comportamento do íon de Ag^+ em cristais mistos de $KI+xKCl$, estão em andamento e os resultados prévios indicam um comportamento FC.
- Estudo de efeitos cooperativos deste tipo de EPE, formação de dímeros de Ag^+ ou Cu^+ , com certa projeção para o comportamento de superionidade em cristais iônicos. Esta sugestão é feita com base às propriedades dos cristais com condutividade superiônica (62) análogas aos dos íons em posição FC em cristais iônicos.
- Estudar o efeito FC do íon de Cu^+ e Li^+ perturbados por alioíons, nos diversos cristais iônicos estudados, usando técnicas de espectroscopia no infravermelho distante. Encontra-se em estágio de construção um espectrofotômetro transformada de Fourier rápido (FFT) no intervalo do infravermelho distante.
- Realizar experiências com aplicação simultânea de cam

pos elétricos e pressões uniaxiais para levantar a degenerescência dos estados de equilíbrio em que ficam os íons FC.

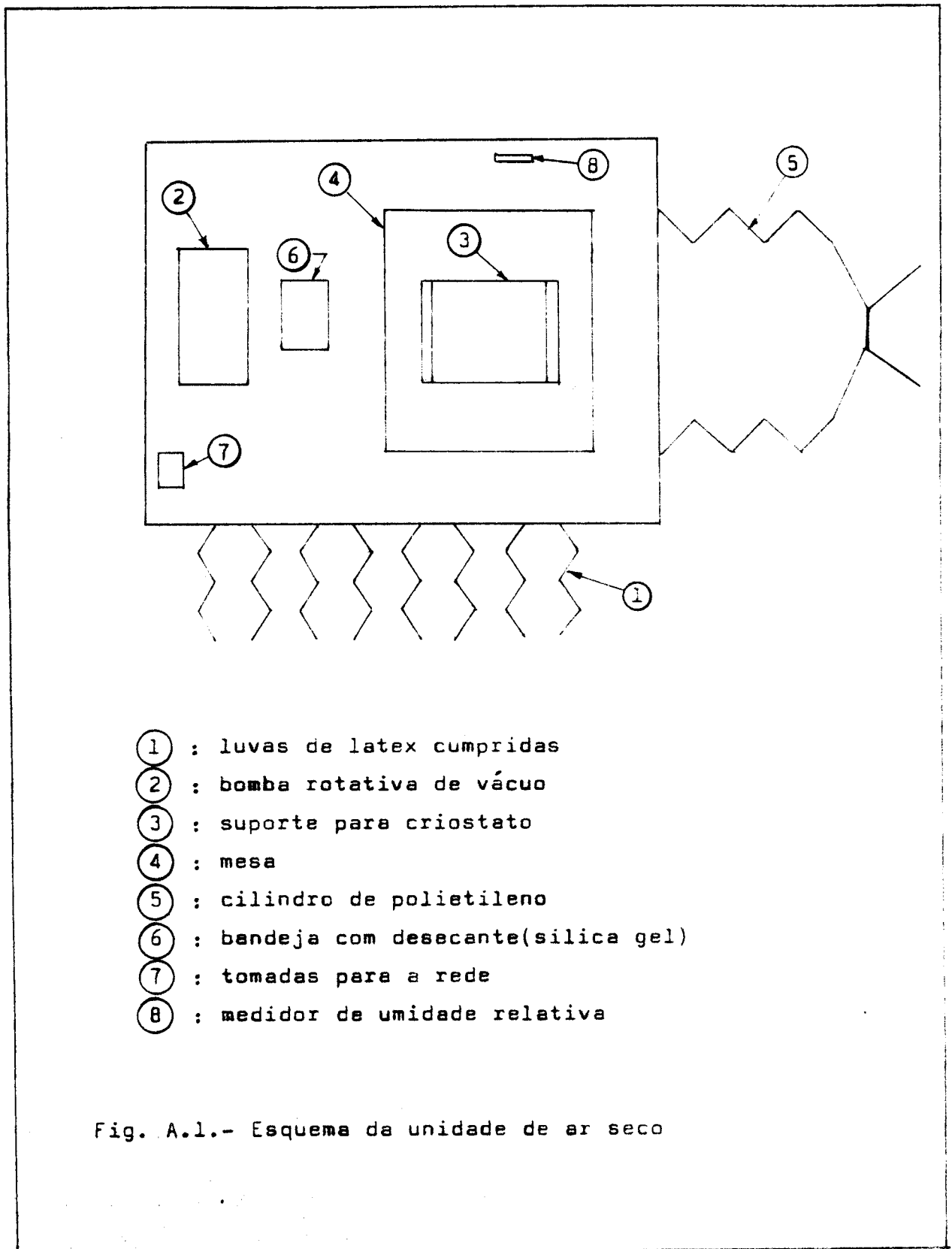
- Experiências de tempo de relaxação de estados excitados em defeitos FC que apresentem absorção ótica para observar a viabilidade de serem usados em laser de corantes.
- Medidas da simetria do íon de Cu^+ em halogenetos de rubídio.
- O comportamento relevante do íon de Ag^+ em cristais superiônicos, obriga um maior estudo com referência à conversão de íon em Ag^0 e Ag^{++} em cristais iônicos. Onde o Ag^{++} por ser de menor raio iônico ($\sim 0.9\text{Å}$) pode ficar FC no KCl⁽¹¹³⁾. O mesmo poderia acontecer com a conversão do Cu^+ em Cu^0 e Cu^{++} (0.72Å).

A P Ê N D I C E A

A- UNIDADE DE AR SECO.-

Esta unidade foi feita para trabalhar com amostras muito higroscópicas, como em nosso caso em que usamos o NaI que quando exposto num meio ambiente acima de 60% de umidade relativa a amostra fica com a superfície opaca ou melada em menos de 30 segundos, enquanto que com a unidade de ar seco atinge-se uma umidade relativa da ordem de 15% o suficiente para poder trabalhar com tranquilidade de que a amostra não ficará opaca no intervalo do preparo da amostra.

Na figura A.1 mostramos esquematicamente os componentes da unidade de ar seco. A estrutura consta de uma base metálica e paredes de lucite transparente, facilitando a visão para o manuseio dos componentes a serem usados dentro da unidade. Inicialmente o criostato é introduzido através de um cilindro de polietileno (5) que serve de entre-pôsto entre o meio ambiente e a unidade, logo é colocada sobre o suporte do criostato (3) de maneira que o criostato fica deitado. As amostras e demais acessórios para a clivagem são introduzidos da mesma maneira, e colocadas sobre a mesa (4) enquanto é controlado a umidade relativa purgando a unidade com nitrogênio gasoso. A amostra clivada sobre a mesa (4) é introduzida dentro de um tubo de pirax no qual é feito vácuo com a bomba mecânica (2) e retirada da unidade de ar seco para aquecer a amostra até perto do ponto de fusão por cinco a dez minutos e logo depois de resfriar rapidamente é introduzido



- ① : luvas de latex cumpridas
- ② : bomba rotativa de vácuo
- ③ : suporte para criostato
- ④ : mesa
- ⑤ : cilindro de polietileno
- ⑥ : bandeja com desecante(silica gel)
- ⑦ : tomadas para a rede
- ⑧ : medidor de umidade relativa

Fig. A.1.- Esquema da unidade de ar seco

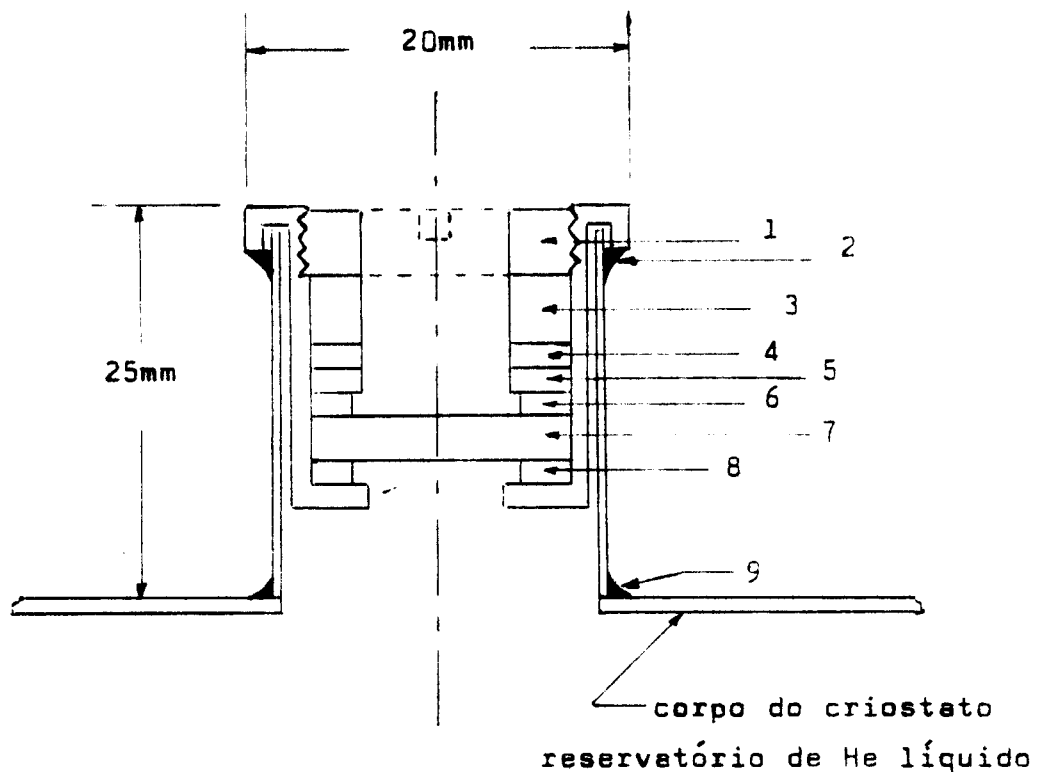
de novo na unidade onde a amostra é retirada do tubo de cirex e é feita a preparação dos eletrodos de amostra. Uma vez montada a amostra no criostato, é feito o vácuo no criostato com a bomba mecânica (2). Desta forma se evitou o contato da amostra com um ambiente acima de 15% de umidade relativa, esta umidade relativa é atingida em um lapso de tempo de aproximadamente uma hora.

A P Ê N D I C E B

B- JANELAS DE CsI PARA CRIOSTATO DE IMERSÃO.-

Tendo em vista que para a região do espectro IV, abaixo de 700 cm^{-1} as janelas de Irtran do criostato de imersão não transmitem, foi preciso construir um novo suporte para janelas de CsI, o qual devido às propriedades dos materiais envolvidos no sistema, estes não podiam ser colados como no caso das janelas de Irtran. Foram pesquisadas diferentes materiais diferentes tipos de suportes, dos quais obtivemos os melhores resultados com o apresentado na figura B.1., este tipo de suporte é parecido àquele lado na referência (89) do qual fizemos algumas modificações de acordo com nossas necessidades. Com este tipo de janelas de CsI, a transmissão vai até um $\sim 10\%$ em 100 cm^{-1} .

As janelas de CsI foram feitas cortando-se de um cristal crescido no laboratório de crescimento de cristais do departamento de Física da Universidade de Utah. Após cortados em discos, foram lixados dando-se as superfícies um acabamento de grau ótico, iniciando o polimento com lixas 200, 400 e 600, após ter uma superfície mais ou menos lisa, o acabamento ótico é atingido sobre uma superfície de camurça plana, onde a janela inicialmente vá sobre uma pequena mistura do próprio sal da janela com água destilada, após de alguns movimentos circulares da janela sobre a parte úmida da camurça, desloca-se imediatamente depois sobre a parte seca, este processo é realizado várias vezes até se atingir o grau ótico desejado.



- 1: porca com fenda de aço inox
- 2: solda de liga de estanho
- 3: arruela de pressão de aço inox
- 4: arruela simple de aço inox
- 5: arruela de PTFE (teflon)
- 6: arruela de índio
- 7: janela de CsI
- 8: arruela de índio
- 9: solda de liga de prata

Fig. B.1.- Sistema de suporte para janela de CsI em criostato de imersão.

As arruelas de In foram feitas fundindo arame de In (99,99% de pureza), ésta é derramada sobre uma superfície plana e amassada logo até se atingir uma espessura de 1 mm, e para ter as arruelas utilizamos um par de vazadores.

Uma vez limpo o suporte (desengraxado, usando os meios conhecidos e terminando a limpeza com água destilada), colocamos uma arruela de In 8 , logo a seguir a janela de CsI 7 de aproximadamente 2 mm de espessura, depois outra arruela de In 6 e de PTFE 5 , e a continuação as arruelas simples e de pressão 4 e 3 , por último é colocada a porca 1 que pressiona todas as outras peças.

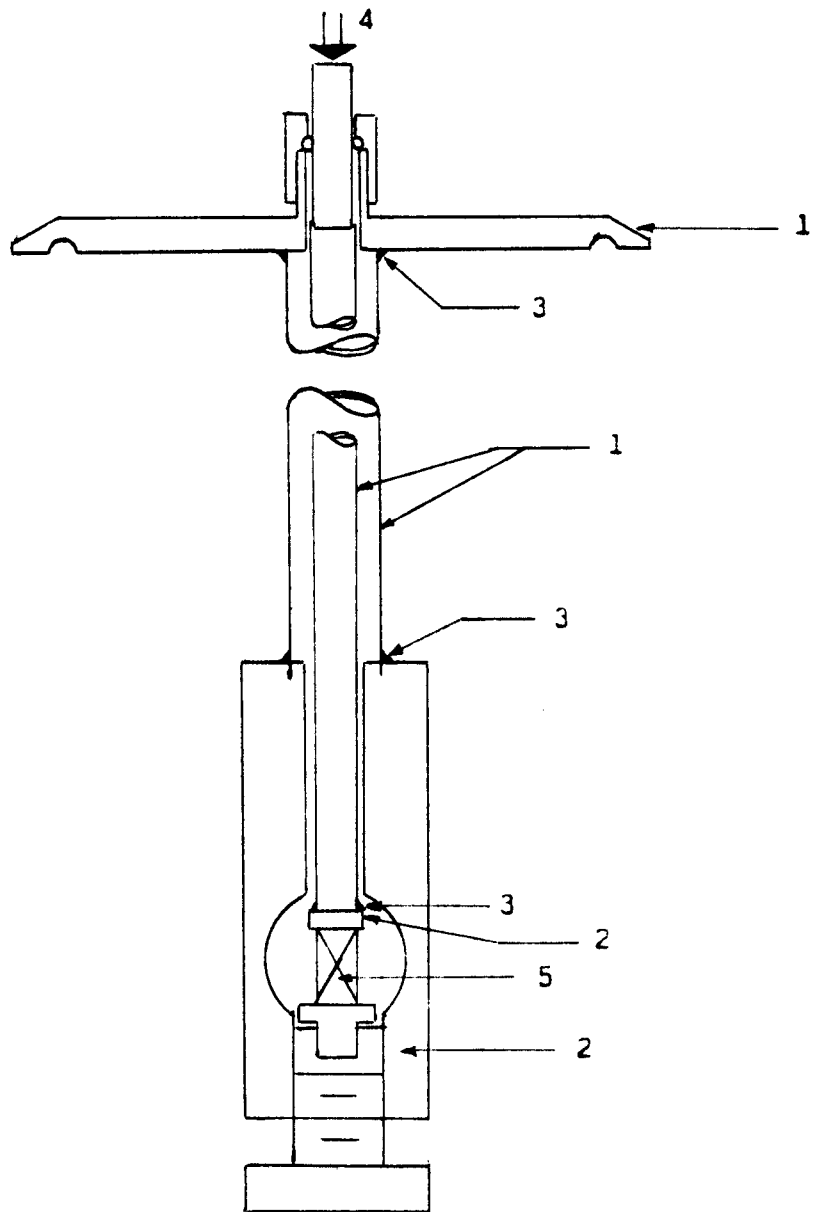
Com este tipo de criostato Janis mod. 6 DT e o sistema de bombeamento do laboratório, foi atingida a temperatura de 2°K. (91)

Este sistema foi usado para realizar experiências de espectroscópia no IV tanto no presente trabalho como em outros. (90)

A P Ê N D I C E C

C- SISTEMA PARA APLICAÇÃO DE PRESSÃO UNIAXIAL SOBRE AMOSTRAS EM CRIOSTATO DE IMERSÃO.-

Para aplicação de pressão uniaxial nas amostras foi usado um criostato de imersão da Janis modelo 6 DT. A parte da cada do criostato foi modificada para colocar outro tipo de janela ótica, neste caso janelas de CSI como é mostrado no apêndice B. O esquema deste sistema está mostrado na figura C.1. A pressão aplicada sobre o cristal está determinada pelo peso colocado em 4 e a seção do cristal. A determinação de pressão pode ser feita também com algum transdutor calibrado, e em vez de colocar pesos como pressão poderia ser colocado pressão de gás, estas melhorias estão previstas para o futuro.



- 1: flange e tubos de aço inox
- 2: suporte da amostra de cobre
- 3: soldas de lige de prata
- 4: pesos conhecidos
- 5: amostra

Fig. C.1.- Sistema para aplicar pressão uniaxial sobre amostra em criostato de imersão. Somente é mostrada a parte onde o sistema fica imerso no He líquido. Ver a referência (103) para as outras partes do criostato.

A P Ê N D I C E D

D- APLICAÇÃO DE PRESSÃO UNIAXIAL COM O CRIOSTATO JANIS-8DT.

A realização deste apêndice é feito em razão à falta de informações mais apropriadas sobre a utilização do sistema de pressão uniaxial sobre amostras. Pretendemos que sirva de base para o uso do referido sistema. Seguindo a notação das figuras do apêndice:

i).- AMOSTRA: 17 é esta é cortada nas dimensões aproximadas de 10X10X5 mm, aquecida até próximo à temperatura de fusão do sal por um intervalo de 5 - 10 minutos e resfriadas à temperatura ambiente. Logo é envolta em folha de indio na região de aplicação da pressão e colocada no suporte da amostra que é atingido removendo a abraçadeira 21 (ver figuras) e retirando a parte superior que segura tal abraçadeira.

ii).- RESFRIAMENTO: Recolocada e posicionada o suporte da amostra, procedemos a resfriar o criostato. Inicialmente o volume do reservatório para He líquido do criostato é purgado usando He gasoso, tomar cuidado que esteja bem purgado por umas duas ou três vezes, o uso de gás contaminado pode prejudicar o uso apropriado da válvula 15 (como veremos mais adiante). Feito isto, procede-se a encher com nitrogênio líquido o reservatório correspondente, em que a medida que fôr descendo a temperatura deve-se abrir e fechar de vez em quando a torneira da válvula 15 para evitar o

congelamento de algum material que possa ter ficado por contaminação na válvula, este procedimento é muito importante até se atingir temperaturas de nitrogênio líquido, após do qual esse tipo de problema diminui. O processo de resfriamento pode ser feito introduzindo vapor de He transferido do suprimento de He líquido, o vapor uma vez dentro do reservatório de He líquido do criostato é bombeado através de uma bomba rotativa de vácuo ligada à saída 7, desta maneira o vapor de He circula pela sequência de 15 → 16 → 20 → 17 → 7. O tempo que demora para atingir a temperatura de nitrogênio líquido na primeira corrida pode levar uma a duas horas, e para se atingir He líquido, requer-se mais uma hora. Para as corridas posteriores, com o criostato cheio, a descida da temperatura leva menos tempo. Sempre deve-se evitar uma descida de temperatura rápida para não quebrar a cola que segura as janelas do criostato.

O He que sai da bomba rotativa é conduzida à linha de recuperação. Atingida temperaturas abaixo de nitrogênio líquido, pode-se transferir He líquido, evitando-se assim o possível choque térmico sobre a amostra e a estrutura do criostato e o gasto excessivo do líquido criogênico. O contrôle da temperatura está mencionado na secção III.2.2.

iii).- APLICAÇÃO DE PRESSÃO: Injetamos pressão de gás (proveniente, e. g. cilindro de gás de nitrogênio com manômetro regulável de 0 - 15 kg/cm² de saída) através do conector 1. A pressão exercida é detetada pelo transdutor de quartzo 3, cujo sinal é amplificado e medido por um amplificador de duplo modo Kistler

modelo 504 D3, onde o valor do sinal amplificado se encontra calibrado em função da pressão. A entrada e saída do gás é feito com as duas válvulas R1 e R2.

iv).- TRÔCA DE AMÔSTRA COM O CRIOSTATO FRIO: Neste ponto é preciso fechar a válvula 15 e aquecer a amôstra a retirar, até a temperatura de 0°C. Liberando a abraçadeira 21 atingimos o suporte da amôstra, e imediatamente o lugar da abraçadeira 21 é tampado com folha de papel de alumínio para evitar a entrada de ar. Trocada a amôstra, novamente o suporte é introduzido e descido lentamente até acertar na posição respectiva. Antes de abrir a válvula 15 é feito um vácuo de limpeza com a bomba rotativa através de 7, e continua-se a descer a temperatura da amôstra da maneira usual.

v).- TRÔCA DE JANELAS 18: Eventualmente a cola das janelas fica envelhecida pela reciclagem da temperatura que sofre com o uso do sistema, isto provoca a vazão de He super fluído. Outras vezes pode ser a quebra da cola por descida brusca da temperatura. Para trocar as janelas, a cola é retirada aquecendo-a. Limpa-se até tirar todo vestígio de cola e termina-se com acetona e água destilada. A cola usada pra colocar as janelas, limpadas previamente, é um epoxy RP-106, REN-WELD da Ren Plastics (Ciba-Geigy). É recomendável o aquecimento durante a colagem tanto do suporte da janela como do epoxy para retirar as bolhas de ar que vem da mistura do epoxy, o endurecimento da cola pode durar alguns dias, após dos quais é possível usar o criostato.

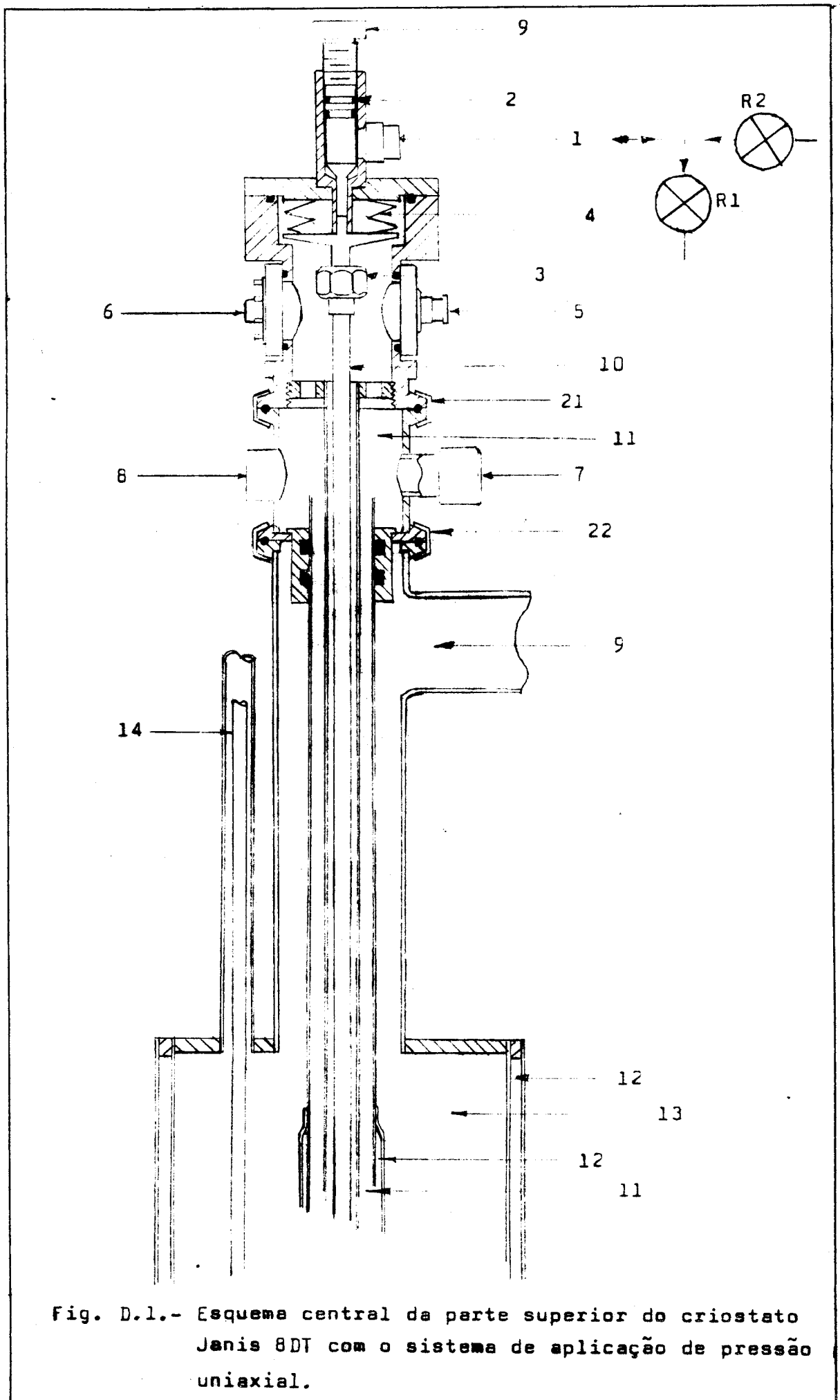


Fig. D.1.- Esquema central da parte superior do criostato Janis 8DT com o sistema de aplicação de pressão uniaxial.

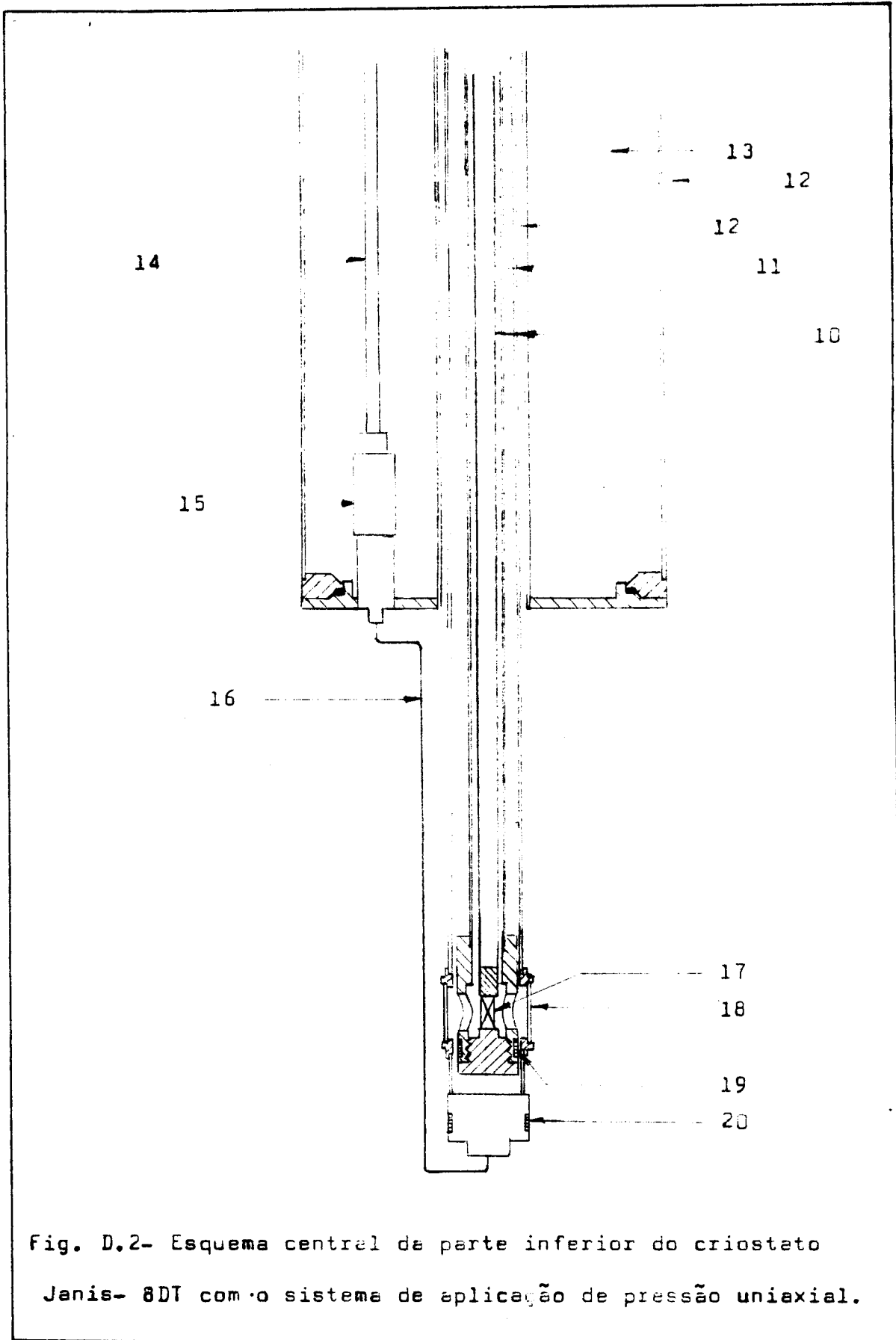


Fig. D.2- Esquema central da parte inferior do criostato Janis- 8DT com o sistema de aplicação de pressão uniaxial.

DESCR I Ç Ã O D A S F I G. D 1 E D 2

- (1) entrada/saída de gás para aplicar pressão.
- (2) anel de vedação.
- (3) transdutor de quartzo para medir pressão uniaxial.
- (4) fole (sanfona).
- (5) conector BNC para o transdutor de quartzo.
- (6) conector octal para os sensores de platina e germânio.
- (7) saída para vácuo primario (até 10^{-3} mm de Hg).
- (8) válvula de segurança.
- (9) saída para vapor de He, eventualmente aberto ou fechado.
- (10) tubo de ligação entre o transdutor e a amostra 17 .
- (11) vácuo primário.
- (12) alto vácuo de isolamento (até 10^{-6} mm Hg).
- (13) reservatório de He líquido.
- (14) tubo de transmissão entre a torneira e a válvula. 15 .
- (15) válvula para passagem fina do He líquido para câmara da amostra.
- (16) tubo capilar para condução do He líquido à câmara da amostra.
- (17) amostra.
- (18) janela de quartzo suprasil.
- (19) resistência de aquecimento da amostra.
- (20) resistência de aquecimento do He líquido que vá para a amostra. (100Ω , tipo fio resistivo, 20 V. max.)
- (21) abraçadeira superior.
- (22) abraçadeira inferior.

A P Ê N D I C E E

E- PROGRAMAS PARA ITC:-

Foram feitos um conjunto de programas para processar os dados referente à banda de ITC. Este conjunto consta de dois programas, escritos em linguagem da calculadora HP-9820A da Hewlett Packard.

A).- O programa A executa a integração da banda de ITC usando o método trapezoidal, grafica o $\ln \tau$ contra $1000/T$, realiza o ajuste da reta que se aproxima aos pontos de valores $\ln \tau$ e $1000/T$ pelo método de mínimos quadrados⁽⁹⁵⁾. Obtendo-se como resultado final do programa, o valor da energia de ativação H , a constante de tempo τ_0 e o coeficiente indicador do ajuste da reta.

Antes de usar o programa A, requer-se ter os dados ordenados da seguinte forma:-

- i) Saber a equação do aquecimento linear em função do tempo, i.e. $T=bt+c$, onde T é a temperatura, b a velocidade de aquecimento, t o tempo e c o valor de $T>T(0)$. O tempo $t=0$ é escolhido arbitrariamente.
- ii) Os dados experimentais da corrente $i(t)$ da banda de ITC devem estar ordenados em intervalos de tempo constantes Δt . Ver figura (E.1.). Começando a integração desde um valor do tempo t_1 até $t=0$.

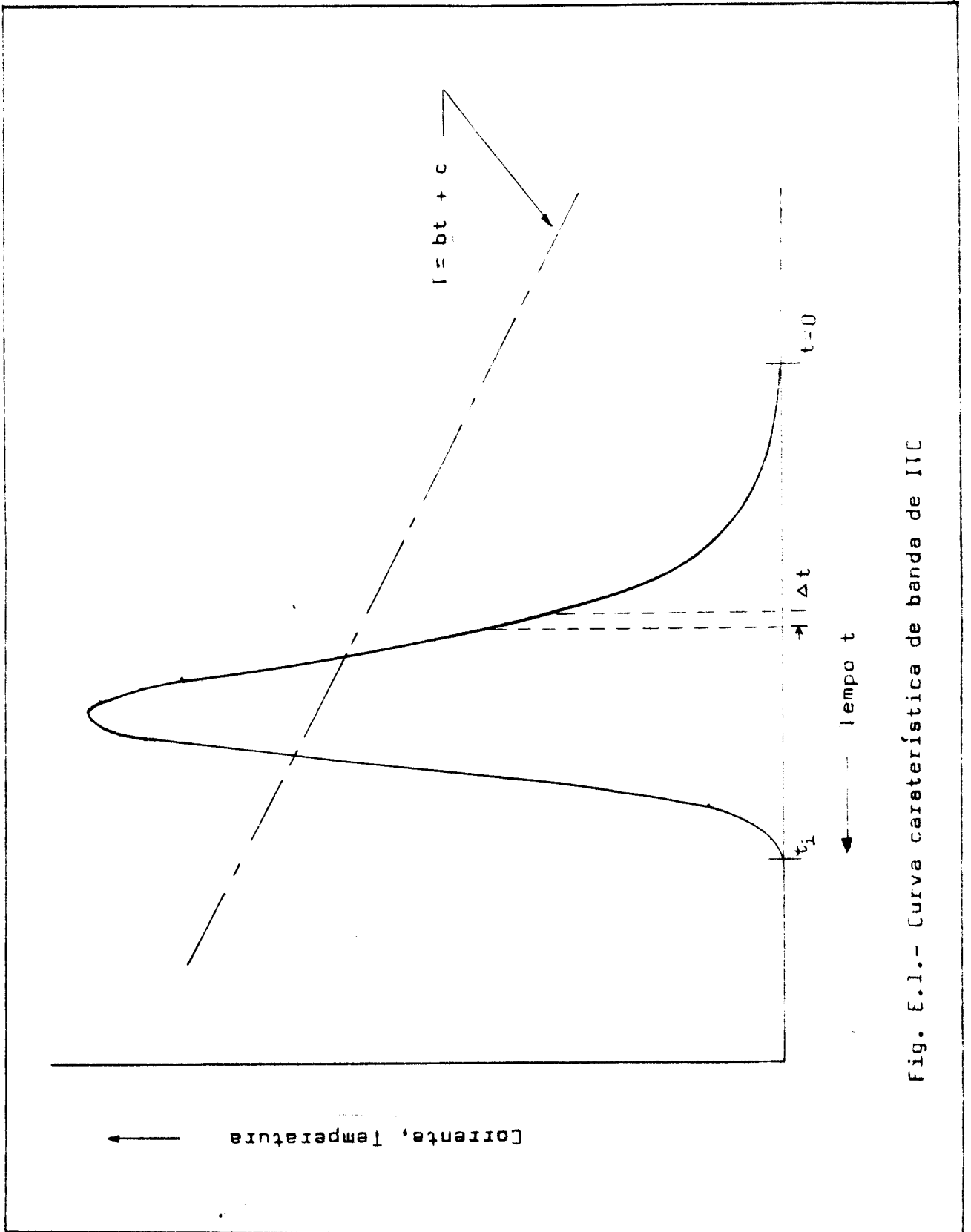


Fig. E.1.- Curva característica de banda de IIC

ENTRADA DE DADOS:-

- "XMIN?" valor mínimo de $1000/T$ para o gráfico.
- "XMAX?" valor máximo de $1000/T$ para o gráfico.
- "RATE B?" velocidade de aquecimento da amostra, b.
- "C?" constante c da equação $T=bt+c$.
- "TEMPO 0?" tempo inicial para integração.
- "DTEMPO?" tempo t para integração.
- "CORR0?" corrente inicial do primeiro ponto.
- "CORR1?" corrente em pontos sucessivos.

O intervalo de $\ln \tau$ está prefixado entre $\ln 10$ - $\ln 10^4$ na linha 3 :
do programa.

Para último dado, continuar a apertar a tecla "RUN PROGRAM", Saída:

- Gráfico de $\ln \tau$ contra $1000/T$.
- Impressão, ponto por ponto de:
 - "CORR" = $i(T)$, corrente
 - "TAU" = (T) , tempo de relaxação
 - "T" = T, temperatura
- " $1000/T$ " = $1000/T$
- Impressão final de:
 - "R" = coeficiente de ajuste da curva.
 - "H" = H, energia de ativação.
 - "TAU0" = τ_0 , constante de tempo.

PROGRAMA A

```
8:
INTEGRACAO DE I
TC, GRAFICO LN TA
U VS 1000/T, AJUS
TE POR REGRE. LI
N. "T"
1:
CFG 13;0→H;PRT "
CORR";PRT "TAU";
PRT "T";PRT "100
0/T"
2:
0→RA; IF A≤15;A+1
→A; JMP 0
3:
ENT "XMIN?",R8,"
XMAX?",R9;LN 10→
R10;LN 10000→R11
4:
SCL R8,R9,R10,R1
1;AXE R8,R10,(R9
-R8)/10,(R11-R10
)/3
5:
ENT "RATE B?",B,
"C?",C,"TEMPO0?",
R12,"DTEMPO?",R
13
6:
ENT "CORR0?",R14
;R14*R13/2→R16;1
→A
7:
ENT "CORR1?",R15
;IF FLG 13=1;
GTO "37"
8:
(R14+R15)*R13/2+
R16→R16;R16/R15→
Y
9:
PRT R15,Y,B*R12+
C,1000/(B*R12+C)
;SPC 1
10:
1000/(B*R12+C)→X
;R12-R13→R12
```

```
11:
PLT X, LN Y;PEN T
12:
R15→R14;R0+1→R8;
IF R0≤02;GTO 7
13:
LN Y+R1→R1;X+R2→
R2;DSP "A=",A
14:
LN Y*LN Y+R3→R3;
X*X+R4→R4;X*LN Y
→R5→R5
15:
A+1→A;GTO 7
16:
"37";A-1→A;R1/A→
R1;R2/A→R2
17:
R4-A*R2*R2→R6;R3
-A*R1*R1→R7
18:
"R";SPC 4;PRT "R
=", (R5-A*R1*R2)/
(R6+R7)
19:
"H";PRT "H=",.00
616*(R5-A*R1*R2)
/R6
20:
"TAU";PRT "TAU0=
",EXP (R1-R2*(R5
-A*R1*R2)/R6)
21:
GTO 0
22:
END
R325
```

REGISTROS USADOS NA MEMÓRIA

- A contador de pontos do gráfico, total de pontos n.
- B velocidade de aquisição v.
- C constante c da equação $T=bt+c$.
- X $1000/T$.
- Y integração/ $i(T)=\ln T$.
- Z
- C contador auxiliar.
- 1 $\sum_i (\ln Y_i)$.
- 2 $\sum_i (1000/T_i)$.
- 3 $\sum_i (\ln Y_i)^2$.
- 4 $\sum_i (1000/T_i)^2$.
- 5 $\sum_i (1000/T_i)(\ln Y_i)$.
- 6 $\sum_i (1000/T_i)^2 - n(\frac{1}{n} \sum_i (1000/T_i))^2$.
- 7 $\sum_i (\ln Y_i)^2 - n(\frac{1}{n} \sum_i (\ln Y_i))^2$.
- 8 "XMIN".
- 9 "XMAX".
- 10 $Y_{\min} = \ln 10$.
- 11 $Y_{\max} = \ln 10^4$.
- 12 "TEMPO Ø".
- 13 "DTEMPO" = Δt .
- 14 "CORRØ".
- 15 "CORR1".
- 16 valor de integração.

FLAGS USADOS-

número 13

B).- Enquanto ao programa B, introduzimos os resultados obtidos do programa A, ou seja a energia de ativação H e a constante de tempo τ_0 . O programa B executa o cálculo da corrente de ITC dada pela equação (12), a integral que aparece como expoente nessa equação é simplificada pelo desenvolvimento em série, assim indicada na referência (96). Para graficar a equação (12) o programa calcula o máximo e o mínimo da banda de ITC no intervalo prefixado da temperatura, modificando para isso o programa "General Function Plot" da Hewlett Packard⁽⁹⁷⁾. Grafica também a banda de ITC experimental normalizada à equação (12). Eventualmente pode-se mudar o programa para realizar o cálculo para bandas de ITC que aparecem com dois picos, como é o caso dos cristais mistos.

A continuação apresentamos os programas B1 (banda de ITC com um pico) e B2 (bandas de ITC com dois picos).

PROGRAMA B1 (um pico)

ENTRADA DE DADOS:-

- "H?" H , energia de ativação.
- "B?" b , velocidade de aquecimento.
- "TAU?" τ_0 , constante de tempo.
- "XMIN?" T_{\min} , valor mínimo da temperatura a graficar.
- "XMAX?" T_{\max} , valor máximo da temperatura a graficar.
- "N. OF P.?" número de pontos a graficar.
- "YMIN?" valor mínimo da corrente a graficar.

Em caso de se desconhecer o valor mínimo, deixar que continue o programa para calcular-lo pressionando a tecla "RUN PROGRAM".

"YMAX?" valor máximo da corrente a graficar.

"AXES?" para traçar os eixos do gráfico, pressionar a tecla "RUN PROGRAM".

1 e pressionar a tecla "RUN PROGRAM", para que o programa não trace os eixos e vá à origem do programa.

A partir daqui começa a entrada de dados para o gráfico da banda de ITC experimental.

"TEMPO δ ?" tempo inicial em que começa a banda de ITC.

"DTEMPO?" incremento de tempo t para os pontos a seguir.

"C?" c , constante da equação $T = bt + c$.

"YPICO?" valor máximo da corrente de ITC, para efeito de normalização.

"CURR?" valor da corrente à temperatura T .

Saída:-

— Gráfico $i(T)$ da equação (12).

— Gráfico $i(T)$ da experiência.

Subrotinas:-

— "F", é o cálculo da função representada pela equação (12).

— "SÉRIE", é o cálculo da integral que vá como expoente na equação (12).

PROGRAMA B1 (um pico)

```
0:
ENT "H?",R3,"B?"
,R4,"TAU?",R5,"X
MIN?",R0,"XMAX?"
,R1,"N. OF P.?",
R2;FLT 5+
1:
SFG 14;CFG 13;
ENT "YMIN?",B;
GTO +1;IF FLG 13
=0;ENT "YMAX?",A
;JMP 7+
2:
R0→X;(R1-R0)/R2→
Z;GSB "F"+
3:
Y→A+B;GTO +4+
4:
GSB "F"+
5:
IF Y>A;Y→A+
6:
IF Y<B;Y→B+
7:
IF (X+Z→X)≤R1;
GTO -3+
8:
SCL R0,R1,B,A;
PRT "      XMIN"
,"      XMAX",R0
,R1;SPC 1+
9:
PRT "      YMIN"
,"      YMAX",B,
A;SPC 8+
10:
R0→X;(R1-R0)/R2→
Z+
11:
GSB "F"+
12:
PLT X,Y;IF (X+Z→
X)≤R1;GTO -1+
13:
PEN ;CFG 13;ENT
"AXES?",Z;IF
FLG 13=0;GTO 0+
14:
SCL 0,10,0,10;
AXE 0,0,1,1+
15:
FLT 2+
16:
B→C;-.1→X;IF ((A
-B)/10→Z)≤1E2;
FXD 0;IF Z≤9;
FXD 3;IF Z≤1E-2;
FLT 1+
17:
IF (1+X→X)≤10;
LTR .1,X,111;
PLT C+Z→C;GTO +0
+
18:
LTR 6,9,211+
19:
PLT "RANGE OF Y"
;PLT B;PLT " TO"
;PLT A+
20:
FLT ;-.1→X;R0→C;
IF ((R1-R0)/10→Z
)≤1E2;FXD 0;IF Z
≤9;FXD 3;IF Z≤1E
-2;FLT 1+
21:
IF (1+X→X)≤10;
LTR X,.1,112;
PLT C+Z→C;GTO +0
+
22:
LTR 6,9.5,211+
23:
PLT "RANGE OF X"
;PLT R0;PLT " TO"
;PLT R1+
24:
"GRAFICO EXPERIM
ENTAL";SCL R0,R1
,B,A+
25:
ENT "TEMPO0?",R1
2,"DTEMPO?",R13,
"C?",R15,"YPICO?"
,R16;CFG 13+
26:
ENT "CORR?",Y;
IF FLG 13=1;PEN
;PRT "FIM DO PRO
GRAMA";SPC 2;
GTO 0+
27:
PLT R4→R12+R15,Y
*A/R16;R12-R13→R
12;GTO -1+
28:
"F"+
29:
+
30:
+
31:
R3/(8.616E-5*X)→
R6;R3/(8.616E-5*
R4→R5)→R7;0→R9→R
10+
32:
EXP (-R6)→R8;
GSB "SERIE"+
33:
EXP (-R6+R7→R10)
→Y;RET 1+
34:
"SERIE"+
35:
1→R11+
36:
R9+1→R9;(-1)↑R9*
R8/R6↑(R9+1)*R9*
R11+R10→R10+
37:
IF R9=5;RET 1+
38:
R9→R11+R11;GTO -
2+
39:
END 1+
R283
```

REGISTROS USADOS NA MEMÓRIA

- A Y_{max} , valor máximo da corrente $i(T)$ da equação (12).
- B Y_{min} , valor mínimo da corrente $i(T)$ da equação (12).
- C valor da numeração nos eixos coordenados do gráfico.
- X T, Temperatura.
- Y $i(T)$.
- Z temporário.
- 0 T_{min} , valor mínimo da temperatura a graficar.
- 1 T_{max} , valor máximo da temperatura a graficar.
- 2 número de pontos.
- 3 H, energia de ativação.
- 4 b, velocidade de aquecimento.
- 5 τ_0 , constante de tempo.
- 6 $s=H/kT$.
- 7 $B=H/kb_0$.
- 8 e^{-s} .
- 9 contador j.
- 10 série $\sum_{j=1}^5 (-1)^j j! e^{-s}/s^{j+1}$
- 11 j!
- 12 "TEMPO \emptyset ?".
- 13 "DTEMPO?".
- 14
- 15 c, da equação $T=bt+c$.
- 16 "YPICO?" valor máximo da corrente de ITC experimental.

FLAGS usados:

número 13 e número 14

PROGRAMA B2 (dois picos).

Requer-se antes, que tenha-se calculado os valores da energia de ativação H_p e a constante de tempo τ_{op} dos dois picos usando o programa A. Também é necessário ter-se calculado antes pelo programa B1 os valores da corrente mínima e máxima dos dois picos para efeitos de normalização aos dados experimentais. Para manter a mesma proporção entre os dois picos deve-se corrigir o fator que aparece no segundo termo da linha 33. A entrada de cada do segundo pico, i.e. a energia de ativação H_p e a constante de tempo τ_{op} são introduzidos na memória nos registros R12 e R13 respectivamente.

O processo de entrada de dados é o mesmo que do programa anterior B1 e utilizamos os registros R12 e R17 temporariamente em comum, i.e.:

REGISTROS USADOS NA MEMÓRIA

eventualmente usado como

12 "TEMPER Z?", H_p energia de ativação do segundo pico.

13 "DTEMP" , τ_{op} constante de tempo do segundo pico.

14 $s_p = H_p/kT.$

15 c $B_p = H_p/kb\tau_{op}.$

16 "YPICU" , $e^{-s_p}.$

17 série $\sum_{j=1}^5 (-1)^j j!^{-s_p/s_p^{j+1}}$

Na saída teremos o gráfico representado pela soma de du-

as bandas de ITC tanto calculado como da curva experimental.

As subrotinas usadas, também sofrem uma mudança:

"F", calcula a soma de duas equações (12).

"SÉRIE", calcula duas séries correspondentes às integrações que vem da soma de duas equações (12).

PROGRAMA B2 (dois picos)

```

0:
ENT "H?", R3, "B?"
R4, "TAU?", R5, "X
MIN?", R0, "XMAX?"
R1, "N, OF P.?",
R2; FLT 5F
1:
GFG 14; CFG 13;
ENT "YMIN?", B;
GTO +1; IF FLG 13
=0; ENT "YMAX?", A
; JMP 7F
2:
R0+X; (R1-R0)/R2+
Z; GSB "F" F
3:
Y+A+B; GTO +4F
4:
GSB "F" F
5:
IF Y>A; Y→A F
6:
IF Y<B; Y→B F
7:
IF (X+Z+X)≤R1;
GTO -3F
8:
SCL R0, R1, B, A;
PRT " XMIN"
" XMAX", R0
, R1; SPC F
9:
PRT " YMIN"
" YMAX", B;
A; SPC BF
10:
R0+X; (R1-R0)/R2+
ZF
11:
GSB "F" F
12:
PLT X, Y; IF (X+Z+
X)≤R1; GTO -1F
13:
PEN ; CFG 13; ENT
"AMES?", Z; IF
FLG 13=0; GTO 0F
14:
SCL 0, 10, 0, 10;
AXE 0, 0, 1, 1F
15:
FLT 2F
16:
B→C; -1→X; IF (CA
-B)/10→Z)≤1E2;
FXD 0; IF Z≤9;
FXD 3; IF Z≤1E-2;
FLT F
17:
IF (1+X+X)≤10;
LTR .1, X, 111;
PLT C+Z→C; GTO +0
F
18:
LTR 6, 9, 211F
19:
PLT "RANGE OF Y"
; PLT B; PLT " TO"
; PLT A F
20:
FLT ; -1→X; R0→C;
IF ((R1-R0)/10→Z
)≤1E2; IF X) IF Z
≤9; FXD 3; IF Z≤1E
-2; FLT F
21:
IF (1+X+X)≤10;
LTR X, .1, 112;
PLT C+Z→C; GTO +0
F
22:
LTR 6, 9, 5, 211F
23:
PLT "RANGE OF X"
; PLT R0; PLT " TO"
; PLT R1 F
24:
"GRAFICO EXPERIM
ENTAL"; SCL R0, R1
, B; A F
25:
ENT "TEMPOB?", R1
; "DTEMPO?", R13,
"CP?", R15, "YPI00?"
, R16; CFG 13F
26:
ENT "CORR?", Y;
IF FLG 13=1; PEN
; PRT "FIM DO PRO
GRAMA"; SPC 2;
GTO 0F
27:
PLT R4+R12+R15, Y
+X/R16; R12-R13→R
12; PEN ; GTO -1F
28:
" F" F
29:
R12/(8.616E-5+X)→
R14; R12/(8.616E
-5+R4+R13)→R15; 0
→R17 F
30:
F
31:
R3/18.616E-5+X)→
R6; R3/(8.616E-5+
R4+R5)→R7; 0→R9→R
10 F
32:
EXP (-R6)→R8;
EXP (-R14)→R16;
GSB "SERIE" F
33:
EXP (-R6+R7+R10)
+2.30413E02+EXP
(-R14+R15+R17)→Y
; RET F
34:
"SERIE" F
35:
1→R17 F
36:
R9+1→R9; (-1)→R9+
R9; R6+1→R6+1; R9+
R11+R10→R10 F
37:
(-1)→R9+R16+R14+
R9+1+R3+R11+R1
7→R17 F
38:
IF R9=0; RET F
39:
R9+R11→R11; GTO -
3F
40:
END F
R265.

```

R E F E R Ê N C I A S

- (1) P. Suptitz e J. Teltow, Phys. Stat. Sol. 23, 9 (1967).
- (2) P.D. Townsend, Nature 258, 293 (1975).
- (3) F.C. Baumann, J.P. Harrison, R.O. Pohl e W.D. Seward, Phys. Rev. 159, 691 (1967).
- (4) V. Narayanamurti e R.O. Pohl, Rev. Mod. Phys. 42, 201 (1970).
- (5) F. Bridges, CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 5, 1 (1975).
- (6) W. Kanzig, H.R. Hart e S. Roberts, Phys. Rev. Letters 13, 543 (1964).
- (7) U. Kuhn e F. Luty, Sol. St. Commun. 2, 281 (1964).
- (8) M.F. Deigen e M.D. Glinchuk, Sov. Phys. -Usp. 17, 691 (1975).
- (9) A.F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. A153, 601 (1963).
- (10) R.V. Jimenez e F. Luty, Phys. Rev. B 12, 1531 (1975).
- (11) N.E. Byer e H.S. Sack, J. Phys. Chem. Solidas 29, 677 (1968).
- (12) J.A. Jordão, A. Sakamoto e M.F. de Souza(a ser publicado em Phys. Stat. Sol. (b)).
- (13) J.A.I. Diaz Góngora, tese doutoramento, Dpto. Física, Univ. of Utah (1975).
- (14) S. Kapphan e F. Luty, Phys. Rev. B 6, 1537 (1972).
- (15) R. Sittig, Phys. Stat. Sol. 34, K 189 (1969).
- (16) W. Dultz, Proceedings of the International Conference on Phonons, Rennes (1971), pag. 337. Ed. Flammarion.
- (17) S. Hoshino, J. Phys. Soc. Japan 12, 315 (1957).
- (18) K. Füssgaenger, Phys. Stat. Sol. 34, 157 (1969), ibid, Phys. Stat. Sol. 36, 645 (1969).

- (19) E. Kratzig, T. Timusk e W. Martienssen, Phys. Stat. Sol. 10, 709 (1965).
- (20) R.L. Bateman e W.J. Van Sciver, Phys. Stat. Sol. (b) 46, 779 (1971).
- (21) A.S. Barker Jr. e A.J. Sievers, Rev. Mod. Phys. 47, Suppl. N° 2, S 1 (1975).
- (22) F. Rosenberguer e F. Luty, Solid State Commun. 7, 983 (1969).
- (23) T. Matsuyama, M. Saidoh e N. Itoh, J. Phys. Soc. Japan 39, 1486 (1975).
- (24) D. Blumenstock, R. Osswald e H.C. Wolf, Z. Physik 231, 333 (1970), *ibid*, Phys. Stat. Sol. (b) 46, 217 (1971).
- (25) R. Osswald e H.C. Wolf, Phys. Stat. Sol. (b) 50, K93 (1972).
- (26) T.L. Estle e Y.G. Games, Bull. Am. Phys. Soc. 14, 346 (1969).
- (27) F. Bridges, Bull. Am. Phys. Soc. 19, 328 (1974).
- (28) F. Bridges e R.J. Russel, Bull. Am. Phys. Soc. 21, 265 (1976).
- (29) F. Bridges e R.J. Russel, Solid State Commun. 21, 1011 (1977).
- (30) S. Kapphan e F. Luty, Solid State Commun. 6, 907 (1968).
- (31) M. Siu Li, M.F. de Sousa e F. Luty Phys. Rev. B 7, 4677 (1973).
- (32) R.J. Rollefson, Phys. Rev. B 5, 3235 (1972).
- (33) J.P. Harrison, P.P. Peressini e R.O. Pohl, Phys. Rev. 171, 1037 (1968).
- (34) A.J. Sievers, Bull. Am. Phys. Soc. 19, 662 (1974).
- (35) A.M. Kahan, M. Patterson e A.J. Sievers, Phys. Rev. B 14, 5422 (1976).
- (36) U. Holland e F. Luty, "Local phase transition from off-to on center defects under pressure, studied with optical and

- dielectric techniques", International Conference on Low Lying Lattice vibrational modes and their relationship to superconductivity and ferroelectricity. San Juan, Puerto Rico (1975).
- (37) D.M. Irwin e R.H. Cotts, Phys. Rev. B 4, 235 (1971).
- (38) H. Ohkura, Y. Mori, M. Matsuoka, T. Watanabe e A. Satch, Prog. Theor. Phys. Suppl. 57, 68 (1975).
- (39) Y. Mori, tese doutoramento, Dept. Appl. Phys., Osaka City University (1977).
- (40) A.J. Sievers, Elementary Excitations in Solids, ed. A.A. Maradudin e G.F. Nordelli, Plenum, New York p. 193 (1969).
- (41) R.D. Kirby, A.E. Hughes e A.J. Sievers Phys. Rev. B 2, 481 (1970).
- (42) M. Piccirilli e G. Spinolo Phys. Rev. B 4, 1339 (1971).
- (43) S.A. Mack e W.J. Van Sciver Phys. Stat. Sol. (b) 46, 193 (1971).
- (44) H. Burkard e G. Panzig, Appl. Phys. Letters 27, 423 (1975).
- (45) H. Negerle, Proc. of 16th Congress of AMPERE, Academy Romania, Bucharest (1971) p. 235.
- (46) M. Ikeya, Proc. of 16th Congress of AMPERE, Academy Romania, Bucharest (1971) p. 270.
- (47) P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov e N.I. Mel'nikov Sov. Phys. - Solid State 14, 1876 (1973).
- (48) P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov, N.I. Mel'nikov e N.G. Romanov, Sov. Phys. - Solid State 14, 1842 (1973).
- (49) L.S. Sochava, Yu.N. Tolparov e N.N. Kovalev, Sov. Phys. So-

- lid State 13, 1219 (1971).
- (50) M. Ikeya, Int. Conf. on Colour Centers in Ionic Crystals, England, 1971, D-59.
- (51) J. Duran, J. Badoz e S. Pauthier-Camier, J. de Phys. 32, 973 (1971).
- (52) J. Wahl e F. Luty, Int. Conf. on Colour Centers in Ionic Crystals, Sendai (1974), Abstract 92.
- (53) R. Alig e A.T. Fiory, J. Phys. Chem. Solids 36, 695 (1975).
- (54) U. Kuhn e F. Luty, Solid State Commun. 4, 31 (1965).
- (55) D.J. Channin, V. Narayanamurti e R.O. Pohl, Phys. Rev. Letters 22, 524 (1969).
- T.R. Larson e R.H. Silsbee, Phys. Rev. B 6, 3927 (1972).
- (56) W.M. Gouban, J. Low Temp. Phys. 14, 529 (1974).
- (57) O.F. Schirmer, K.A. Muller, Phys. Rev. B 7, 2986 (1973).
- (58) F. Luty, J. de Phys. Suppl. C9, 49 (1973).
- (59) P.G. Varanov, Yu.P. Veshchunov, R.A. Zhitnikov e N.G. Romanov, Sov. Phys. Solid State 17, 1633 (1976).
- (60) W.D. Wilson, R.D. Hatcher, G.J. Dienes e R. Smoluchowski, Phys. Rev. 161, 888 (1967).
- (61) H. Bayeler (comunicação privada).
- (62) B.A. Huberman, Commen. Sol. St. Phys. VII, 75 (1976).
- (63) R.J. Quigley, T.P. Das, Phys. Rev. 164, 1185 (1967).
- (64) S.P. Bowen, M. Gomez, J.A. Krumhansl, J.A.D. Matthew, Phys. Rev. Letters 16, 1105 (1966).
- (65) S. Kapphan, tese doutoramento, Dept. Physics, University of Utah (1970).

- (66) G. Lombardo e R.O. Pohl, Phys. Rev. Letters 15, 291 (1965).
- (67) J.B. Hartmann e T.F. McNelly, Rev. Sci. Instrum. 48, 1072 (1977).
- (68) R. Pirc, B. Zeks e P. Gosar, J. Phys. Chem. Solids 27, 1219 (1966).
- (69) B.G. Dick e D. Strauch, Phys. Rev. B 2, 2200 (1970).
- (70) B.G. Dick, Phys. Stat. Sol. 29, 587 (1968).
- (71) S. Kapphan e F. Luty, Sol. St. Commun. 8, 349 (1970).
- (72) Ver por exemplo: W.M. Franklin em Diffusion in Solids, capítulo 1. Editado por A.S. Nowick e J.J. Burton, Editora Academic Press (1975).
- (73) U. Holland e F. Luty, Int. Conf. on Defects in Insul. Crystals. Gatlinburg, Tennessee. p. 180 (1977).
- (74) W.D. Wilson, R.D. Hatcher, R. Smoluchowski, G.J. Dienes Phys. Rev. 184, 844 (1969).
- (75) G.J. Dienes, Commen. Sol. St. Phys. I, 81 (1968).
- (76) R. Smoluchowski, Cólloque Ampère XV, p. 120, (1969). North Holland, Amsterdam.
- (77) R. Sittig, Tese doutoramento. Frankfurt (1970).
- (78) Ver por exemplo:-
- G.A. Gehring e K.A. Gehring, Rep. Prog. Phys. 38, 1 (1975).
 - R. Englman, em "The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals", Cap. 3, p. 19. Ed. J. Wiley (1972).
- (79) N.N. Kristofel' e G.S. Zavt, Sov. Phys. - Solid State 9, 1246 (1967).
- (80) M.D. Glinchuk, M.F. Deigen e A.A. Karmazin, Sov. Phys. -

- Solid State 15, 1355 (1974).
- (81) B.G. Dick, Phys. Rev. 145, 609 (1966).
- (82) Ver por exemplo:-
- A.M. Stoneham
"Theory of Defects in Solids", p. 46. Ed. Oxford University Press (1975).
 - W. Cochran
"The Dynamics of Atoms in Crystals", p. 92. Ed. Edward Arnold (1973).
- (83) W.G. Kleppmann, J. Phys. C 9, 2285 (1976).
- (84) C.R.A. Catlow, J. Corish, K.M. Diller, P.W.M. Jacobs, M.J. Norgett, B.M.C. Parker
- Int. Conference on Defects in Insulat. Crystals. Gatlinburg, Tennessee. p. 73 (1977).
- (85) H.U. Beyeler, Phys. Stat. Sol. (b) 52, 419 (1972).
- (86) Ver por exemplo:-
- E. Merzbacher em "Quantum Mechanics" p. 65. Ed. J. Wiley (1970), Segunda Edição.
- (87) M. Gomez, S.P. Bowen, J.A. Krumhansl, Phys. Rev. 153, 1009 (1967).
- (88) F. Luty em "Physics of Color Centers" terceiro capítulo, Editor W.B. Fowler, Editora Academic Press (1968).
- (89) F.E. Hoare, L.C. Jackson, N. Kurti; "Experimental Cryophysics. Editora Butterworth p. 308 (1961).
- (90) Castro, J.C.; Basso, H.C.; Souza, M. de., Phys. Stat. Sol. (b) 77, 685 (1976).
- (91) Siu Li, M.; Souza, M. de. XXVIII Reunião Anual da SBPC, ref.

- 358-2.1. - (1976).
- (92) O circuito eletrônico está arquivado na oficina de eletrônica como fonte H.V. AC/DC-MAXIMO, 16 KV(DC) e 14 KV(AC) a 350 Hz.
- (93) Powell, Bunch e Carruccini, *Cryo*, 1, 139 (1961).
- White, G.K. em "Experimental Techniques in Low Temperature Physics", Ed. Oxford. pag. 371 (1967).
- (94) C. Bucci, R. Cappelletti, R. Fieschi, G. Guidi e L. Pirola. *Supp. al nuovo Cimento* IV, 607 (1966).
- (95) Foi traduzido o programa "Linear Regression and Correlation Coefficient" da Hewlett Packard, Part. Nº 09100-70803, para a linguagem da calculadora HP-9820A.
- (96) Cowell, T.A.T. and Woods, J., *Brit. J. Appl. Phys.* 18, 1045 (1967).
- (97) Biblioteca de programas de Hewlett Packard: "General Function Plot". Model 20, MATH PAC, III-7. Calculadora HP-9820A.
- (98) P. Debye, em "Polar Molecules" p. 27 Ed. Dover (1929).
- (99) A.S. Nowick e W. R. Heller, *Adv. Phys.* 12, 251 (1963).
A.S. Nowick e B.S. Berry, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids", capt. 8, p. 176. Ed. Academic Press (1972).
- (100) A.A. Kaplyanskii, *Opt. Spectrosp. (USSR)* 16, 329 (1964).
- (101) J.F. Nye, em "Physical Properties of Crystals" Ed. Oxford University Press (1957).
- (102) Burleigh Instruments, Inc.
Burleigh Park, Fishers, NY 14453, USA.
- (103) Janis Research Company

22 Spencer Street, Stoneham, Mass., USA.

- (104) U. Holland - tese doutoramento. Dept. Física, Univ. of Utah (1976).
- (105) R.V. Jimenez e F. Luty
Internat. Conf. on Color Centers, Sendai, Japan (1974)
G137.
- (106) S.C. Zilio e M.F. de Souza, Phys. Stat. Sol. (b) 80, 597 (1977).
- (107) R. Robert, tese doutoramento. Dept. Física - IFQSC-USP (1974).
- (108) W. Barth e B. Fritz, Phys. Stat. Sol. 19, 515 (1967).
D.N. Mirlin e I.I. Reshina, Sov. Phys. - Solid State 8, 116 (1966).
- (109) C.R.A. Catlow, K.M. Diller, M.J. Norgett, J. Corish, B.M. C. Parker, P.W.M. Jacobs, Phys. Rev. Abstracts 9, 7 (1978).
- (110) L.F. Mollenauer e D.H. Olson, J. Appl. Physics 46, 3109 (1975).
- (111) R. Fieschi, G.F. Nardelli e N. Terzi, Phys. Letters 12, 290 (1964).
- (112) J. Wahl, U. Holland e E.S. Koteles, "Dielectric study of mobile ions in a superionic conductor", Int. Conf. on defects in Insul. Crystals. Gatlinburg, Tennessee. p. 457. (1977).
- (113) C.J. Delbecq, D.L. Dexter e P.H. Yuster, Phys. Rev. Abstracts 9, 7 (1978).