

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

" ESTUDO DE PRECIPITADOS EM CRISTAIS DE CLORETO DE SÓDIO
COM IMPUREZAS DIVALENTES "

JOSÉ EUCLIDES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR PROF. JOSÉ EVANGELISTA DE CARVALHO MOREIRA

Trabalho apresentado ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará para a obten-
ção do título de Mestre em Física.

Fortaleza, Julho de 1981

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O47e Oliveira, José Euclides de.
Estudo de precipitados em cristais de cloreto de sódio com impurezas divalentes / José Euclides de Oliveira. – 1981.
50 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1981.

Orientação: Prof. Dr. José Evangelista de Carvalho Moreira.

1. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD 530

"ESTUDO DE PRECIPITADOS EM CRISTAIS DE CLORETO DE SÓDIO
COM IMPUREZAS DIVALENTES"

José Euclides de Oliveira

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

José Evangelista de Carvalho Moreira- (UFC)
Orientador

Milton Ferreira de Souza - São Carlos-(USP)

Francisco Alcides Germano (UFC)

Aprovada em, 17 de Julho de 1981.

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

Agradeço:

- Ao professor José Evangelista C. Moreira pela dedicada e valiosa orientação.

- Ao Professor Milton Ferreira de Souza pelas sugestões e fornecimento das amostras.

- Ao Campelo pelo constante incentivo.

- Aos Professores Julão Auto Neto

Francisco Alcides Germano

Lindberg Lima Gonçalves

Orville Day

- Ao Professor Haroldo Ponte, Chefe do Departamento de Física.

- Ao Hélio pela ajuda no manuseio da aparelhagem de ITC e discussões sobre o assunto.

- Aos colegas Josué, Erivan e Antonio José pela acolhida que me deram durante a minha permanência em Campinas (SP).

- Aos funcionários: Antônio Barros, Vera, Romeu, Barreto, Milton e Fátima.

Enfim, quero deixar aqui meus sinceros agradecimentos a s colegas que, de uma forma ou de outra, prestaram inestimável laboração durante a realização deste trabalho.

A minha família.

Í N D I C E

RESUMO	01
CAPÍTULO I INTRODUÇÃO	
a) Precipitados em halogenetos alcalinos com impurezas divalentes	02
b) Espalhamento Raman	04
c) Correntes Termo-íonicas	06
CAPÍTULO II - SUPERESTRUTURAS EM HALOGENETOS ALCALINOS E TEORIA DOS GRUPOS	
a) Superestruturas em halogenetos alcalinos	12
b) Teoria dos grupos	13
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
a) Amostras	22
b) Raman	22
c) ITC	24
CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
a) Raman	27
b) ITC	28
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO	
a) Raman	37
b) ITC	41
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS	48

R E S U M O

Neste trabalho foi feito um estudo sobre as fases precipitadas em cristais de NaCl, dopados com impurezas divalentes, principalmente o chumbo, através da correlação entre os resultados fornecidos pela Espectroscopia Raman e a técnica das correntes termo-iônicas (ITC). O objetivo deste estudo é caracterizar a simetria dos defeitos responsáveis pelos eventos Raman e apresentar um modelo tentativo para os mecanismos de relaxação observados nas medidas de ITC.

Os espectros Raman a 25K comprovaram a existência da fase de Suzuki - $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{NaCl}$ - em cristais de $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$. Quatro linhas bem definidas foram detectadas em 137 cm^{-1} (E_g), 155 e 166 cm^{-1} (T_{2g}), 188 cm^{-1} (A_{1g}). Neste mesmo sistema, as medidas de ITC forneceram três bandas principais em 268K, 208K e 174 K, para amostras sem tratamento térmico ou envelhecidas a 200°C por vários dias. Esses resultados foram correlacionados a outros, obtidos em cristais de $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ e $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$, permitindo algumas conclusões acerca deste último sistema.

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

a) PRECIPITAÇÃO EM HALOGENETOS ALCALINOS COM IMPUREZAS DIVALENTES.

Sólidos dielétricos, entre eles os halogenetos alcalinos, têm sido extensivamente estudados, teórica e experimentalmente, sob as mais variadas condições. Esse interesse tem sido motivado pela simplicidade de sua estrutura, facilidade de se crescerem grandes monocristais pelos métodos de Bridgman e Czochralski e pela possibilidade da utilização de várias técnicas complementares na análise da simetria dos defeitos e determinação dos parâmetros cinéticos relacionados com os fenômenos observados. Recentemente, o estudo das imperfeições foi estendido a outras classes de cristais iônicos - em parte devido ao interesse em sua aplicação na tecnologia.

Entre os defeitos mais conhecidos, destacam-se, por exemplo, os que são criados pela introdução de impurezas divalentes em halogenetos alcalinos. Íons divalentes colocados substitucionalmente na rede destes cristais, durante o processo de crescimento, induzem a criação de um número igual de vacâncias positivas para que a neutralidade elétrica seja mantida. O resultado da atração eletrostática, em baixas temperaturas, existente entre o excesso de carga positiva do íon divalente e a carga negativa virtual da vacância é a formação de um complexo impureza-vacância (IV) que possui características dipolares. Sucessivos pulos da vacância em torno da impureza e a troca de posição entre a impureza e a vacância -

cia promovem o mecanismo necessário à mobilidade desses complexos através da matriz hospedeira (Mecanismo de difusão de Johnson). As interações dipolares tendem a agregá-los em forma que dependem da impureza, da sua quantidade, da matriz e do tipo de tratamento térmico utilizado.

Cook e Dryden | 1 | estudaram a cinética de agregação de cátions divalentes em NaCl e KCl, usando medidas de absorção dielétrica. A conclusão a que chegaram causou uma certa surpresa e várias questões ficaram sem resposta. Durante o primeiro estágio de agregação, a razão de desaparecimento de dipolos é proporcional à terceira potência da concentração de dipolos. Subseqüentes investigações confirmaram essas primeiras observações. Em virtude da pequena probabilidade para a formação de trímeros, um mecanismo de dois passos foi sugerido por Capelletti e De Benedetti | 2 | para explicar a cinética do primeiro estágio de agregação: a) a formação de dímeros pela interação entre dois dipolos I-V; b) em seguida, esses dímeros interagem com outros dipolos para a formação de trímeros. Na seqüência do processo de agregação, no qual o sistema se encaminha para uma configuração estável, esses agregados podem se tornar bastante grandes, de modo que podemos tratá-los como uma fase separada dentro da matriz.

Um trabalho detalhado sobre essas fases precipitadas foi realizado por Suzuki | 3 |, que usou difração de raios X para analisar cristais de halogenetos alcalinos dopados com diversas impurezas divalentes. Suzuki constatou que a simetria da fase segregada pode ser muito dessemelhante para diferentes halogenetos alcalinos e diferentes íons divalentes. No caso do NaCl: Ca⁺⁺, ele atribuiu à fase segregada uma estrutura similar à do CaCl₂ | 4 |. Por outro lado, para o NaCl: Cd⁺⁺, Suzuki propôs uma superestrutura metaestável do tipo CdCl₂. 6 NaCl, | 5 | pertencente ao gr -

espacial 0_h^5 . Esta superestrutura $MX_2 \cdot 6 AX$, onde A é o metal alcalino, X o halogeneto e M a impureza divalente, tem sido observada em outros sistemas [6].

Duffey e Lúty [7] investigaram a superestrutura $CdCl_2 \cdot 6 NaCl$ por meio do Espalhamento Raman, constatando uma perfeita concordância dos espectros polarizados com as previsões da teoria de grupos. Esta técnica também foi utilizada por Lilley e outros [8] para estudar as superestruturas $CdCl_2 \cdot 6 NaCl$ e $MnCl_2 \cdot 6 NaCl$. No entanto, apenas três dos quatro modos normais de vibração, previstos pela teoria de grupos, foram detectados pelos autores.

A técnica das correntes termo-iônicas (ITC) também vem sendo empregada com a finalidade de identificar os mecanismos responsáveis pelos vários processos de relaxação, induzidos pela presença de fases precipitadas, em matrizes de simetria cúbica [9, 10, 11].

Neste trabalho, a espectroscopia Raman e a técnica de ITC, que serão descritas sucintamente nos itens b e c deste capítulo, foram usadas para caracterizar a natureza das fases segregadas em cristais de NaCl dopados com $PbCl_2$. Os resultados obtidos evidenciaram a presença da fase metaestável de Suzuki, $PbCl_2 \cdot 6 NaCl$, nesses cristais, quando envelhecidos artificialmente a $200^\circ C$ ou sem nenhum tratamento térmico. Esses resultados foram correlacionados com outros, obtidos em cristais de $NaCl: Cd^{++}$ e $NaCl: Ca^{++}$, permitindo algumas conclusões acerca deste último sistema.

) - ESPALHAMENTO RAMAN

A relação $\hbar \omega_{i \rightarrow k} + E_k = E_n + \hbar \omega_s$ foi deduzida por Sme. a de considerações quantum-teóricas em 1923. Raman [12] cons a...

a mudança na frequência da radiação espalhada, após interação com meios materiais, no caso vapores orgânicos, em 1928, usando a luz do Sol (trabalhando independentemente na Rússia, Mandelstam e Landsberg descobriram o mesmo efeito em quartz). Recentemente, com o advento de poderosas fontes de luz monocromáticas e espectrômetros de alta resolução, a espectroscopia Raman tornou-se um dos métodos experimentais mais importantes na obtenção de informações sobre a Física das excitações elementares. Entre os diversos tipos de Espalhamento Raman (ER), por excitações elementares, dar-se-a ênfase exclusivamente ao ER por fônons.

Um evento elementar de 1ª ordem envolve a destruição de um fóton de frequência ω_i , a criação de um fóton de frequência ω_s e a criação (Espalhamento Stokes) ou a destruição (Espalhamento anti-Stokes) de um fônnon de frequência ω . Neste processo, a energia e o vetor de onda são conservados.

O processo dominante num evento Raman de 1ª ordem pode ser explicado em termos da interação da radiação com a rede, levando-se em consideração que esta interação pode ser tratada como uma perturbação dependente do tempo nos estados vibracionais do sistema, ainda que nenhuma alteração ocorra nos seus estados eletrônicos (transições virtuais). A figura 1 mostra, em notação corrente, como essa interação acontece.



Figura 1

O ER de 2^a ordem é o resultado da participação simultânea de dois fônons num mesmo evento, como na figura 2, onde fônons de frequências ω_1 e ω_2 são criados.

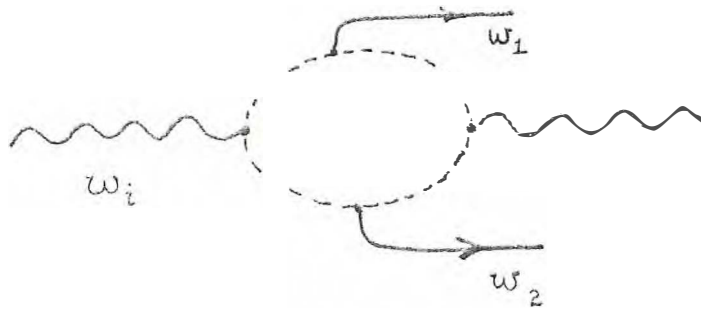


Figura 2

Em um cristal cúbico do tipo NaCl, o ER de 1^a ordem não é permitido por razões de simetria, pois todos os íons ocupam centros de inversão. Quando um cátion divalente é introduzido substitucionalmente na rede, ocorre uma quebra dessa simetria. Portanto, o ER de primeira ordem pode ser agora permitido nas proximidades do complexo impureza vacância.

c) - CORRENTES TERMO-IÔNICAS (ITC)

A técnica das correntes termo-iônicas foi proposta por Bucci e Fieschi | 13 | com o propósito de estudar a relaxação de dipolos que não interagem em sólidos dielétricos. Desde então, esse método vem sendo aplicado aos mais variados casos, contribuindo dessa maneira para um melhor entendimento de alguns fenômenos que envolvem movimento de defeitos pontiformes. Recentes trabalhos teóricos e experimentais | 14, 15 | têm levado em consideração a interação entre os dipolos. Isso tem produzido uma correção nos parâmetros H_0 e τ_0 para valores mais próximos da realidade. No entanto, para pequenas concentrações de impurezas

(até 0,11%) | 15 |, a influência dos parâmetros de interação tem sido desprezível. Em linhas gerais, o método consiste nas seguintes etapas:

- a) resfria-se a amostra até uma temperatura T_p , na qual existe a maior probabilidade de alinhamento dos dipolos elétricos (I-V) quando se aplica um campo elétrico;
- b) aplica-se um campo elétrico à amostra durante um tempo $t_p \gg \tau(T_p) = \tau_0 \exp | H_0 / kT_p |$, onde τ é o tempo de relaxação do dipolo e H_0 é a energia de reorientação;
- c) em seguida a amostra é resfriada (mantendo-se o campo elétrico ligado) a uma temperatura T_0 , onde τ é muito grande em relação ao tempo necessário à realização da experiência;
- d) o campo elétrico é então desligado e a amostra mantida a T_0 para permitir que a polarização rápida (elétrica e atômica) decaia isotermicamente;
- e) após esse tempo, a amostra é aquecida a uma razão constante, e conseqüentemente haverá o desalinhamento dos dipolos por ativação térmica. A corrente de despolarização ocasionada por esse desalinhamento é então registrada. Essa corrente aumenta exponencialmente até atingir um máximo e, então, caí zero, conforme figura 3

Nos primeiros artigos de ITC, Bucci, Fieschi e Guidi | 16 | apresentaram, além de uma descrição da parte experimental, aspectos teóricos da nova técnica. O objetivo deste trabalho não é detalhar o processo pelo qual se obtêm as relações entre as grandezas envolvidas no fenômeno, pois ele já foi amplamente discutido por vários autores | 17 |. No entanto, para que se tenha uma visão melhor do ITC, será apresentado um resumo das principais características dessas fórmulas. A polarização remanescente na amostra durante o aquecimento é dada por:

$$P = P_0 - \tau_0 \left[\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^{T_c} \left(e^{-\frac{H_0}{kT'}} \right) dT' \right] \quad (I)$$

onde P_0 é a polarização inicial da amostra; b , a taxa de aquecimento (constante); τ_0 , o inverso de ω_0 (número de vezes que a vacância tenta pular a barreira de energia de altura H_0 por unidade de tempo); k e T são, respectivamente, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

Derivando-se a equação I em relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{dP}{dt} = -\tau_0 \left[\frac{1}{b\tau_0} \left(-\frac{H_0}{kT'} \right) \right] \quad (II)$$

que \bar{e} a densidade de corrente de despolarização.

Usando-se o processo normal para o cálculo de máximos e mínimos de uma função, obtêm-se da equação II o valor da temperatura para o qual a corrente de despolarização atinge um máximo:

$$L = \frac{B H_0 T(T_m)}{\quad} \quad (III)$$

Existem várias maneiras de determinar os parâmetros H_0 , τ_0 e N (número de dipolos), relacionados com o movimento de dipolos IV numa matriz cúbica. Um dos métodos faz uso da área sob a curva da corrente de despolarização, podendo ser assim justificado:

$$E_2(T_2) \\ \int J(T) dT \\ \cdot e_1(T_1)$$

Após a integração tem-se:

$$A \frac{E_2(T_2)}{\int J(T) dT} = \tau(T_1) J(T_1) - \tau(T_2) J(T_2) \quad (IV)$$

$E_1(T_1)$

O segundomembro da equação IV pode ser simplificado, supondo que no final da curva de despolarização $J(T_2)\tau(T_2) = 0$

$$A \int_{J(T_2)}^{J(T_1)} J(T) dT = \tau(T_1) J(T_1)$$

Aplicando-se o logaritmo neperiano (ln) a ambos os membros da equação acima, obtêm-se:

$$\ln \frac{J(T_1)}{J(T_2)} = \ln \tau(T_1) + \frac{H_0}{R T_1} \quad (V)$$

O gráfico do $\ln \tau$ em função $1/T$ fornece os valores dos parâmetros H_0 e τ_0 . Outra forma de determinar estes parâmetros é empregar o método dos mínimos quadrados, ajustando os dados experimentais à expressão teórica normalizada, que está descrita na referência 28 |. Este foi o procedimento adotado neste trabalho.

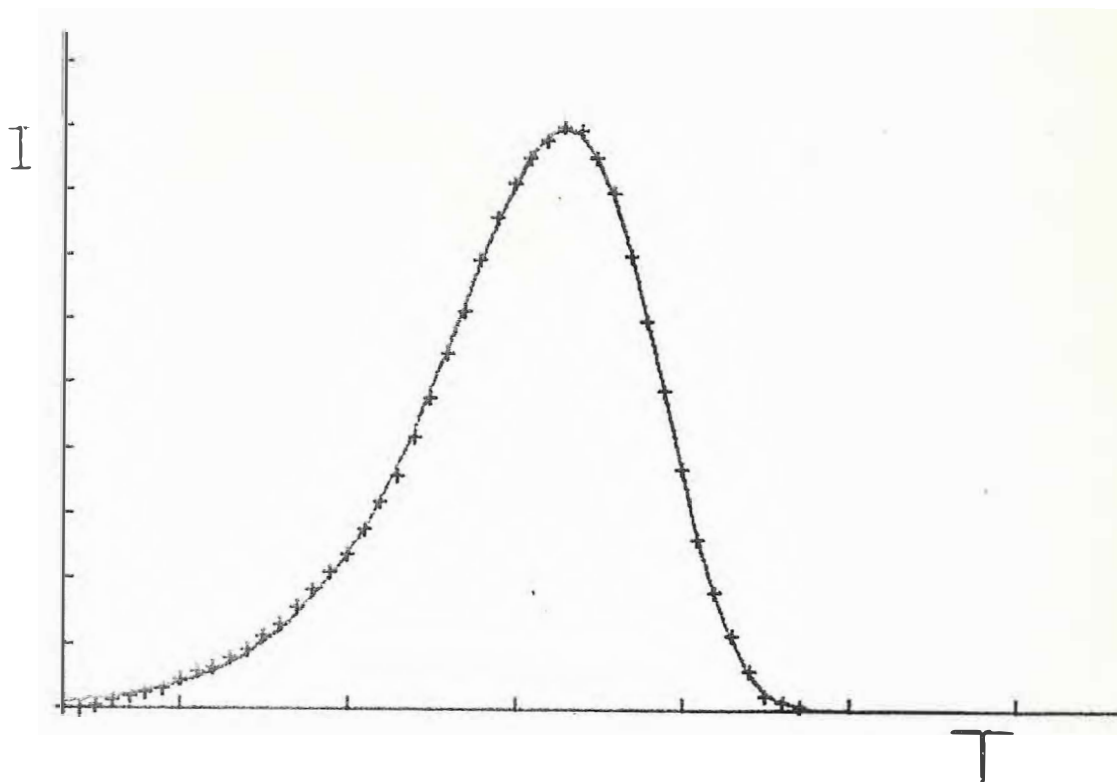


FIGURA 3: Curva característica de um processo de relaxação dipolar em cristais do tipo halogeneto alcalino, dopados com impurezas divalentes.

CAPÍTULO II

SUPERESTRUTURA EM HALOGENETOS ALCALINOS E TEORIA DE GRUPOS

a) Superestruturas que se formam durante o processo de precipitação de impurezas divalentes em halogenetos alcalinos receberam atenção de Miyake e Suzuki | 3, 5 | que, para a determinação de suas simetrias espaciais, utilizaram dados de difração de raios X e análise química dos materiais.

A presença de cátions divalentes na matriz não permite que uma distribuição homogênea seja estável. Assim, a procura dessa estabilidade, que representa o melhor compromisso entre a energia e a entropia do sistema, acarreta a formação de placas metaestáveis, nas quais alguns íons podem ficar fora de suas posições normais na rede.

A superestrutura metaestável proposta por Suzuki | 5 |, para cristais de NaCl com impurezas de Cádmiio, é um arranjo ordenado que tem o mesmo grupo espacial (O_h^5) do NaCl. A célula unitária desta fase é do tipo fcc com um volume oito vezes maior que o da matriz. Ela contém 24 íons de sódio, 32 íons de cloro, 4 íons divalentes positivos e 4 vacâncias de íons positivos. O arranjo destes íons e vacâncias no plano (100) da célula unitária de Bravais é visto na figura 4a. Entre dois destes planos, há um plano regular na rede, contendo apenas íons de sódio e cloro. Vinte e quatro dos trinta e dois íons de cloro estão localizados entre um íon divalente e uma vacância de íon positivo que formam, portanto, dipolos n^3 . Cada um dos 24 íons de cloro está deslocado na direção do íon diva-

lente mais próximo. Este deslocamento está representado na figura 4 por setas nos íons de cloro.

No caso da estrutura $\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NaCl}$, Suzuki estimou em $0,028 \text{ \AA}$ o deslocamento destes íons.

Os sessenta íons de célula de Bravais desta superestrutura ficam assim distribuídos pelos sítios de simetria do grupo espacial O_h^5 :

- a) quatro íons de Cd^{++} e quatro vacâncias ocupando sítios de simetria O_h ;
- b) vinte e quatro íons de Na^+ com simetria D_{2h} ;
- c) vinte e quatro íons de Cl^- deslocados com simetria
- d) oito íons de cloro não deslocados no sítio T_d .

b) Com a crescente importância da espectroscopia Raman na análise dos modos de vibração em meios sólidos, tornou-se importante determinar precisamente quais são os modos normais de vibração opticamente ativos em determinada estrutura cristalina. Os primeiros trabalhos nesse sentido foram realizados por Bhagavantam e Venkatarayudu. Ainda que a aplicação desses métodos iniciais acarretasse algumas dificuldades e pontos de indecisão, (entre eles a escolha da célula primitiva e do correto sítio de simetria de cada átomo), a sua descoberta proporcionou enorme progresso ao assunto.

Atualmente existem regras práticas [18] que permitem estabelecer, de maneira fácil e segura, toda a atividade Raman pela correlação entre os diversos sítios de simetria (subgrupos

do grupo fator) ocupados por íons, átomos, ou moléculas da substância em estudo e o grupo fator. Duffey e Lüty | 7 | aplicaram essas regras para a determinação dos modos de vibração e suas atividades na superestrutura de Suzuki $\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NaCl}$.

A seguir, este método e outro método alternativo, serão aplicados a uma estrutura do tipo geral $\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{NaCl}$, onde M é um íon divalente genérico. Para isso, deve-se considerar a célula unitária de Bravais que contém apenas 15 íons: 1 cátion divalente (M^{++}) de simetria O_h ; oito ânions (Cl^-), sendo dois não deslocados (simetria T_d) e seis fora do centro (simetria C_{4v}); seis cátions monovalentes (Na^+) de simetria D_{2h} . A figura 4b' representa esta célula vista na direção $|111|$. Obtêm-se então as seguintes tabelas de correlação para cada tipo de íon. Nestas tabelas a notação adotada é a mesma da referência | 18 |:

t^γ - número de translações contidas em uma espécie γ de um sítio de simetria;

f^γ - graus de liberdade de vibração presentes em cada espécie γ de um sítio de simetria, para um conjunto de íons equivalentes;

- número de vibrações da rede de um conjunto de íons equivalentes em uma espécie ξ ;

degenerescência da espécie ξ do grupo fator.

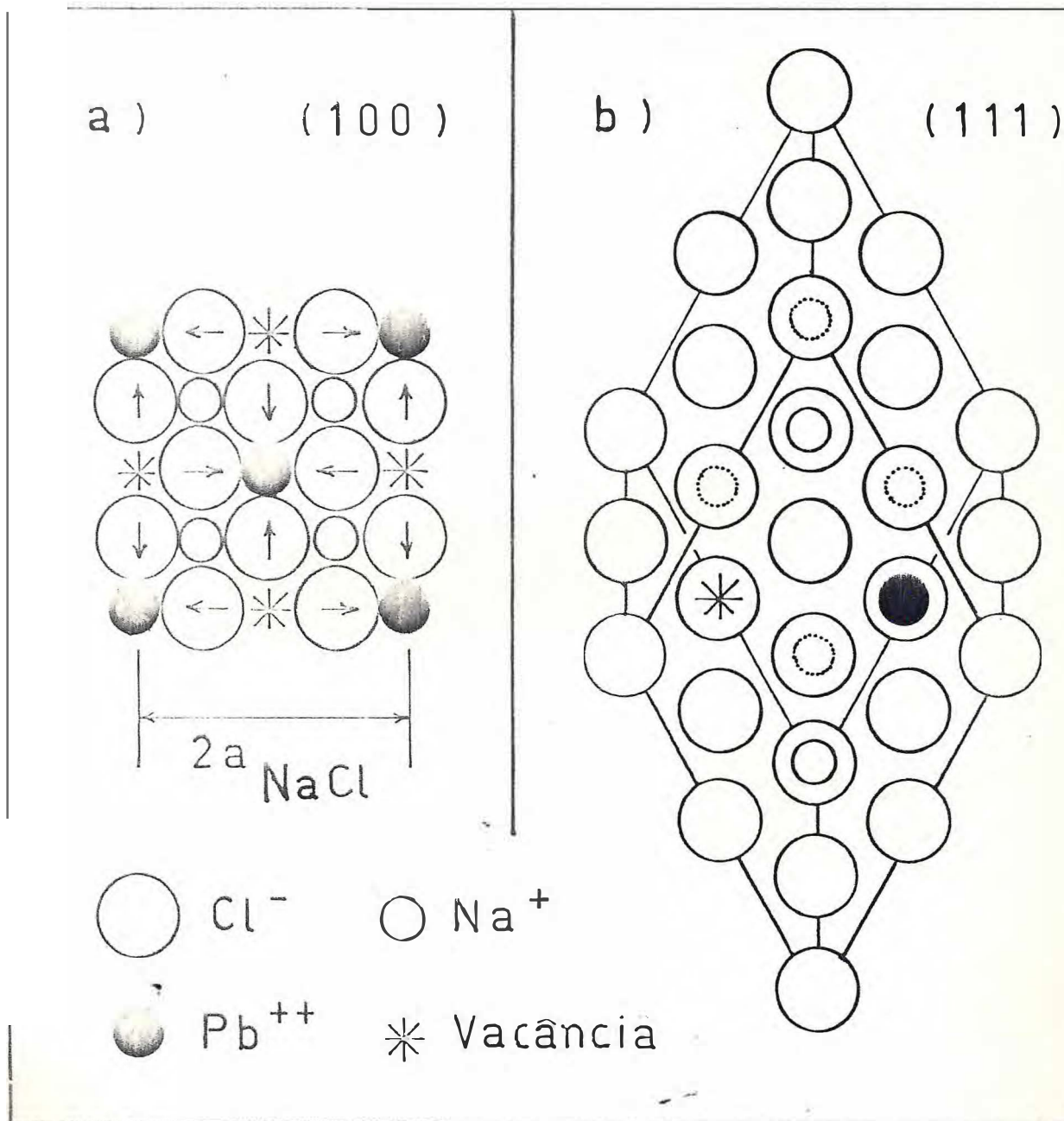


FIGURA 4: a) Arranjo dos íons no plano (100) da célula unitária de Bravais da superestrutura de Suzuki, $\text{PbCl}_2 \cdot 6 \text{NaCl}$; b) Célula unitária primitiva de Bravais desta superestrutura quando vista na direção (111).

- Translações dos 6 íons de Cl deslocados:

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO	GRUPO FATOR	c_ξ	a_ξ
		C_{4v}	O_h		
6	$1(T_z)$	A_1	A_{1g}	1	1
			E_g	2	1
			T_{1g}	3	1
12	$2(T_x, T_y)$	E	T_{2g}	3	1
			T_{1u}	3	2
			T_{2u}	3	1

$$\Gamma^{Cl^-} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

- Translações dos 2 íons de Cl^- não deslocados:

f^Y	t^Y	SIMETRIA DE SÍTIO	GRUPO FATOR	c_ξ	a_ξ
		T_d	O_h		
			T_{2g}	3	1
	$3(T_x, T_y, T_z)$	T_2	T_{1u}	3	1

$$\Gamma^{Cl^-} = T_{2g} + T_{1u}$$

- Translações dos 6 íons Na^+ :

f^{γ}	t^{γ}	SIMETRIA DE SÍTIO	GRUPO FATOR		
		D_{2h}	O_h	c_{ξ}	a_{ξ}
6	$1(T_z)$	B_{1u}		3	3
6	$1(T_y)$	B_{2u}			
6	$1(T_x)$	B_{3u}			

$$\Gamma_{\text{Na}^+}^{\text{a}} = 3 T_{1u} + 3 T_{2u}$$

- Translações do íon M^{++} :

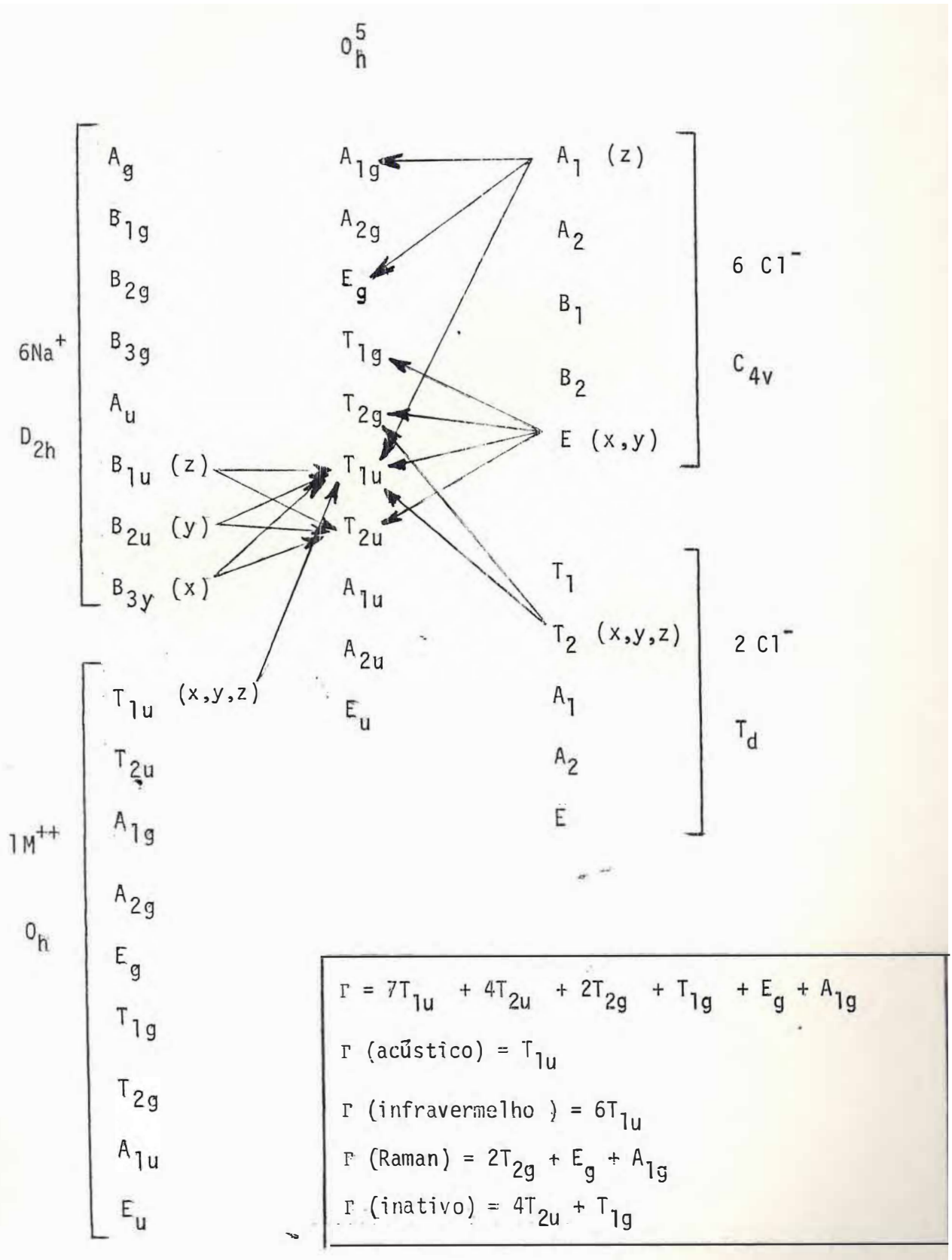
f^{γ}	t^{γ}	SIMETRIA DE SÍTIO	GRUPO FATOR		
		O_h	O_h	c_{ξ}	a_{ξ}
3	$3(T_x, T_y, T_z)$	T_{1u}	T_{1u}	3	1

$$\Gamma_{\text{M}^{++}}^{\text{M}^{++}} = T_{1u}$$

Para maior clareza, dispõem-se as informações acima numa forma compacta (tabela I).

TABELA I

Análise de correlação da Superestrutura $MCl_2 \cdot 6 NaCl$



$$\Gamma = 7T_{1u} + 4T_{2u} + 2T_{2g} + T_{1g} + E_g + A_{1g}$$

$$\Gamma \text{ (acústico)} = T_{1u}$$

$$\Gamma \text{ (infravermelho)} = 6T_{1u}$$

$$\Gamma \text{ (Raman)} = 2T_{2g} + E_g + A_{1g}$$

$$\Gamma \text{ (inativo)} = 4T_{2u} + T_{1g}$$

Uma análise da tabela de correlação mostra que existem quatro modos Raman ativos, com representações A_{1g} , E_g e $2 T_{2g}$. Todos esses modos de vibração são provenientes do movimento das sub-redes dos íons de cloro. Os fônons de representação A_{1g} , E_g e T_{2g} estão relacionados ao movimento dos íons de cloro deslocados; o outro fônon de representação T_{2g} relaciona-se com as vibrações da sub-rede dos íons de cloro não deslocados. Uma ilustração de como estes íons se deslocam, segundo as várias representações, encontra-se na figura 5, na qual, para maior clareza, apenas os íons de cloro foram desenhados.

Uma maneira alternativa de encontrar os modos de vibração na célula unitária da superestrutura $MCl_2 \cdot 6 NaCl$ consiste em se aplicar o método proposto por Bhagavantam e Venkatarayudu [19]. Usando este método, constrói-se a tabela II onde todos os modos de vibração são classificados segundo suas representações irredutíveis e suas atividades. O resultado final, evidentemente, é o mesmo que o resultado obtido pelo processo das tábuas de correlação.

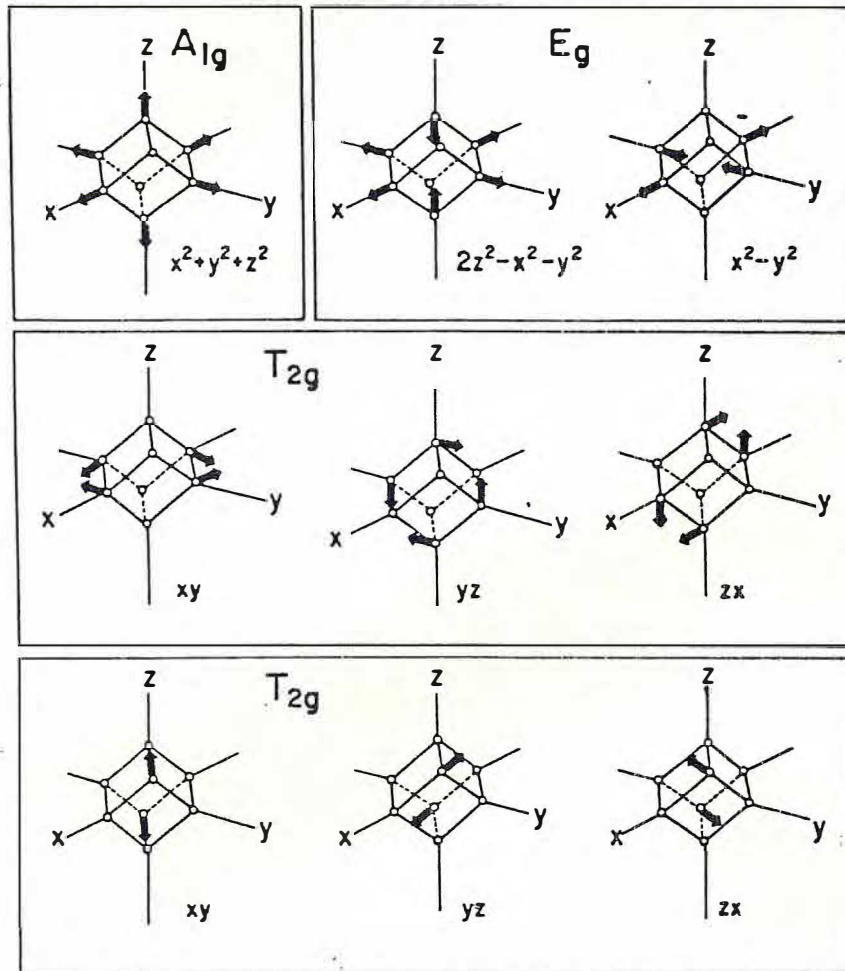


FIGURA 5: Representação das vibrações dos íons de cloro dos quatro modos Raman ativos.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	n_i	T	T'	R'	n_i'
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	0	0	0	0	0
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	1	0	1	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	1	0	1	0	0
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	2	0	2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	0	0	0	0	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	7	1	6	0	0
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	4	0	4	0	0
ϕ_R	0	120°	180°	90°	180°	90°	60°	0	0						
$\chi(T)$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	i					
ω_R	15	3	1	3	11	7	3	1	11	5					
$\omega_R(S)$	15	3	1	3	11	7	3	1	11	5					
$\omega_R(S-P)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
$h_j \chi(n_1)$	45	0	-6	18	-33	-21	-18	0	33	30					
$h_j \chi(T)$	3	0	-6	6	-3	-3	-6	0	3	6					
$h_j \chi(T')$	42	0	0	12	-30	-18	-12	0	30	24					
$h_j \chi(R')$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					



TABELA II

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Amostras

Os monocristais de NaCl dopados com $PbCl_2$, $CdCl_2$ ou $CaCl_2$ foram crescidos no Departamento de Física e Química de São Carlos (USP), pelo método de Czochralski. Nenhuma determinação da quantidade real de impureza em cada amostra foi feita. Portanto, as porcentagens citadas neste trabalho referem-se à quantidade da substância dopante no sal fundido. Em virtude da grande quantidade de impurezas na matriz, os cristais eram geralmente opacos.

b) Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um Laser de argônio da Spectra Physics, modelo 171, operando com 1 Watt de potência, um monocromador duplo Spex, modelo 1402, com fendas de $150 \mu \times 300 \mu \times 150 \mu$, uma fotomultiplicadora S - 20 refrigerada a água, um eletrômetro Keithley, modelo 610 C, e demais equipamentos necessários à obtenção de espectros Raman polarizados. A aparelhagem foi montada de acordo com o esquema apresentado na figura 6. Espectros Raman a baixas temperaturas (25 K) foram obtidos com o cristal montado em um "dedo frio" da Air Products, modelo CSA-202. Uma incerteza de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ é estimada para os valores das frequências Raman citadas neste trabalho.

As amostras foram clivadas ao longo dos planos (100), (010), (001), com um corte adicional no plano (110), para permitir a utilização das mesmas nas três geometrias necessárias à obtenção dos

espectros Raman polarizados. Em geral, as amostras eram paralelepípedos de dimensões 3 mm x 5 mm x 5mm. Neste trabalho, utilizou-se a notação do Porto, A [B,C] D, onde A é a direção da luz incidente, B e C as direções de polarização da luz incidente e espalhada respectivamente, e D, a direção da luz espalhada. As geometrias usadas foram as seguintes:

$$\begin{array}{ll}
 \text{I) } Z(X,X)Y & A_{1g} + E_g \\
 \text{II) } Z(X - Y, Z)(X + Y) & | T_{2g} |; \\
 \text{III) } Z(X + Y, X - Y)(X + Y) & | E_g |; \\
 \text{IV) } Z(X-Y,X-Y)(X+Y) & | A_{1g} + E_g + T_{2g} |.
 \end{array}$$

onde X,Y e Z são as direções dos eixos do cristal. A quarta geometria serve apenas para reforçar os resultados, não trazendo, portanto, informação adicional.

Um dos problemas, no que concerne à observação das linhas Raman de 1ª ordem, devido a modos localizados, é a dificuldade de se introduzir um grande número de defeitos para que a intensidade das linhas seja razoável em relação ao espectro de 2ª ordem. Entretanto, uma providência pode ser tomada com o objetivo de atenuar esse problema. O Espalhamento Raman por dois fônons desaparece gradativamente com o decréscimo da temperatura. Assim, com o resfriamento da amostra, o processo de primeira ordem vai se tornando dominante. Como os espectros Raman foram obtidos a 25 K, o espectro de segunda ordem é desprezível.

Quando rapidamente resfriados de 600° C à temperatura ambiente, os cristais tornavam-se transparentes. A coloração leitosa vai sendo recuperada lentamente, mantendo-se a amostra à temperatura ambiente ou, em algumas horas, através de um envelhecimento isotérmico a 200° C.

Devido ao forte espalhamento de luz dentro dos cristais, como crescidos ou muito velhos, não foi possível obter espectros Raman polarizados nestas amostras. Porém, amostras tratadas por algumas horas a 200° C (após o quench) eram ainda transparentes, embora ligeiramente leitosas, o que permitiu registrar espectros com as simetrias bem definidas.

c) ITC

Para a obtenção das bandas de ITC, as amostras foram clivadas das pastilhas recebidas de maneira a obter placas com aproximadamente 1 mm de espessura, e área em torno de 1 cm^2 . Geralmente, efetuava-se a primeira medida na amostra sem tratamento térmico. Após o tratamento térmico, quando realizado ou não, pintavam-se as faces de maior área com tinta de prata coloidal, com o objetivo de melhorar os contatos térmico e elétrico. Logo depois, colocava-se a amostra num criostato, onde se fazia um vácuo da ordem de 10^{-6} torr, para a execução das experiências com a aparelhagem convencional de ITC, conforme o esquema da figura 7. Em seguida, aplicava-se um campo elétrico da ordem de 2000 V/mm, durante 5 minutos, nas temperaturas correspondentes ao máximo de cada banda e, após esse tempo, resfriava-se a amostra até 77 K (temperatura do nitrogênio líquido). Depois da relaxação da polarização rápida, aquecia-se a amostra a uma taxa constante da ordem de 0,05 K/seg.

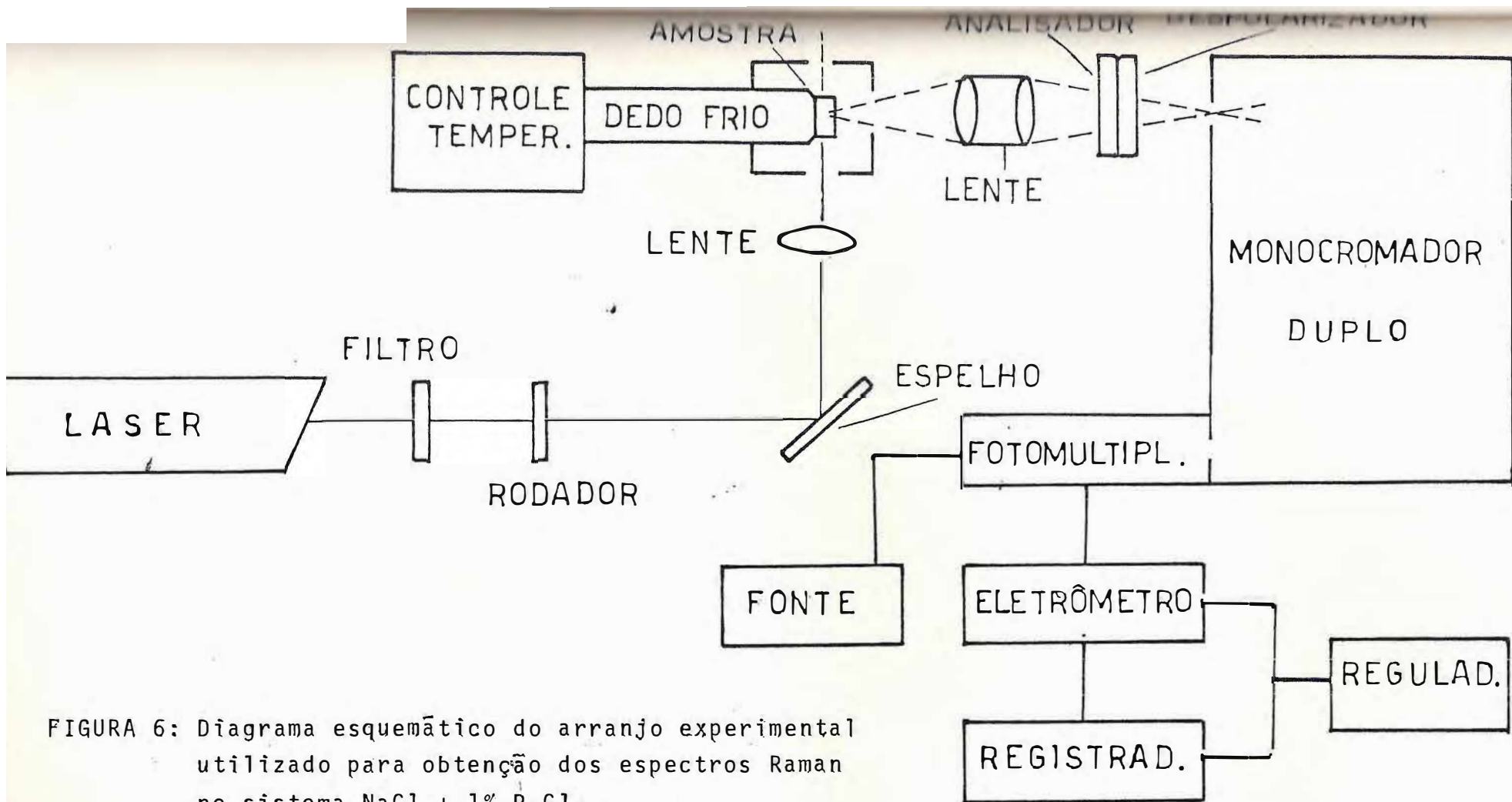


FIGURA 6: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para obtenção dos espectros Raman no sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$.

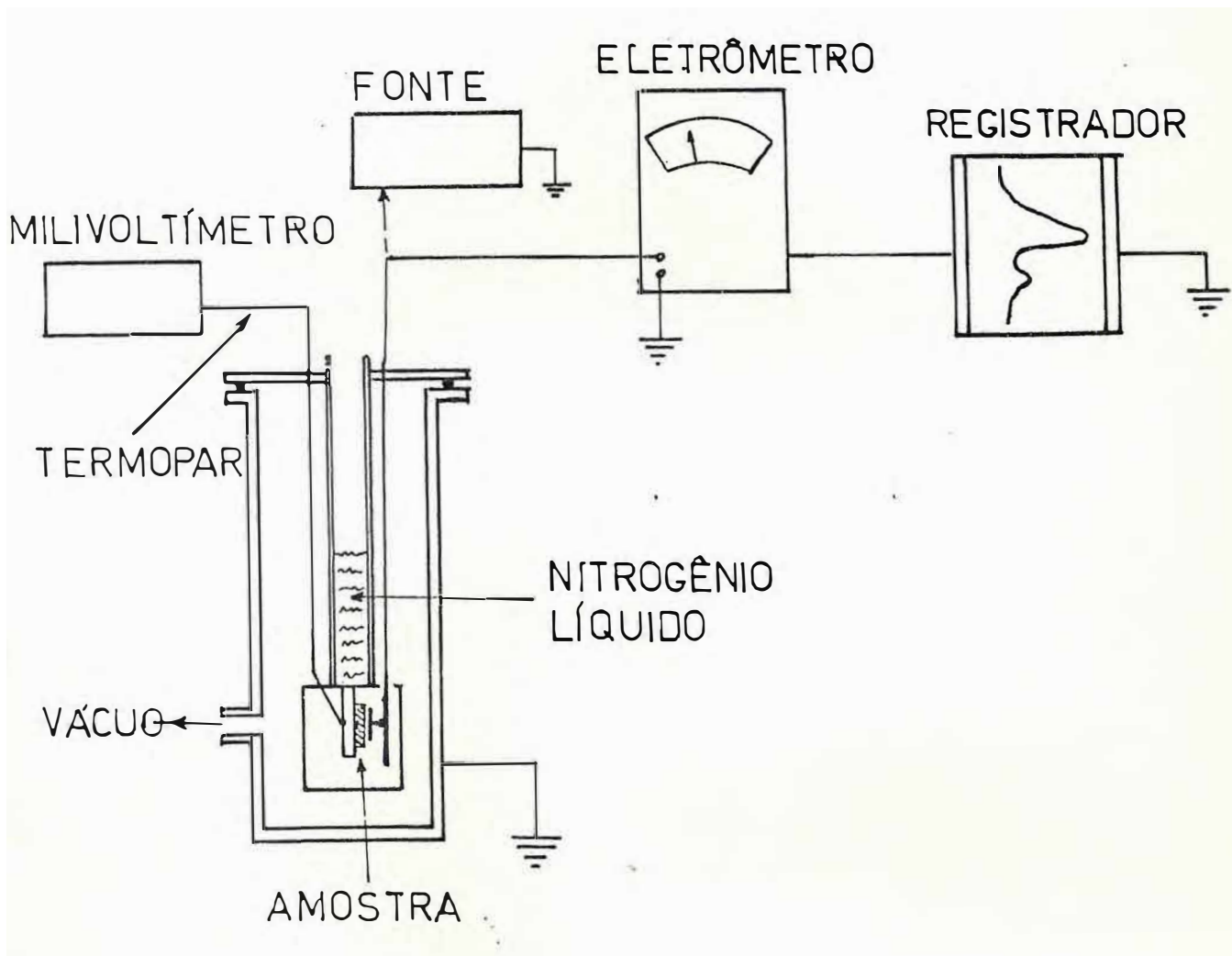


FIGURA 7: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para obtenção dos "espectros" de ITC.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos dependeram fortemente do tratamento térmico recebido pelas amostras. Assim, para que se pudesse confrontar as bandas de relaxação encontradas nas medidas de ITC e os resultados fornecidos pela espectroscopia Raman, com o intuito de caracterizar o mecanismo responsável pelos processos de relaxação no $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$, as amostras, em ambas as técnicas, foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos.

a) Raman

O espectro Raman de um cristal de $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$, sem nenhum tratamento térmico, obtido a 25 K, apresenta quatro linhas bem definidas em 137 cm^{-1} , 155 cm^{-1} , 166 cm^{-1} e 188 cm^{-1} , como mostra a figura 8. Para a obtenção deste espectro, a luz do laser foi despolarizada e nenhum analisador foi utilizado para a luz espalhada. Deste modo, acredita-se que todos os modos Raman de primeira ordem para o cristal dopado, nessa faixa de frequência, podem estar presentes. Um forte espalhamento Rayleigh talvez tenha mascarado algumas linhas, em frequências mais baixas que 60 cm^{-1} , devido à presença de outros precipitados na matriz. Quando a amostra era aquecida a 600°C por alguns minutos e rapidamente resfriada à temperatura ambiente ("Quench") obtinha-se um espectro Raman em que apenas um fraco espalhamento Rayleigh era visto e as quatro linhas da figura 8 não estavam mais presentes. Elas reapareciam

nos espectros das amostras que, após o quench, passavam três horas ou mais a 200°C. Estas amostras, ainda que um pouco leitosas, permitiram a obtenção de espectros polarizados com uma pequena su perposição das outras simetrias. Espectros Raman polarizados de um cristal de NaCl + 1% P_bCl₂, tratado a 200°C por 3 horas ou mais, como descrito no capítulo anterior, são mostrados na figura 9. Na parte b observa-se a presença de duas linhas de simetria T_{2g} em 155 e 166 cm⁻¹ como também a sombra de outras linhas, que não po de ser evitada porque é causada pela luz espalhada, no interior da amostra, pelas fases precipitadas na matriz. Destacam-se na parte c as linhas A_{1g} em 188 cm⁻¹ e E_g em 137 cm⁻¹, embora as linhas T_{2g} tenham intensidade razoável para essa geometria. Apenas uma linha de simetria E_g, em 137 cm⁻¹, está presente na parte d. Finalmente, pode-se ver na figura 10a o espectro despolarizado para esse cristal, no qual todas as linhas estão presentes.

b) ITC

Uma tentativa foi feita no sentido de determinar os parâmetros H₀ e τ₀ dos diversos processos de relaxação dos sistemas estudados. O ajuste dos dados experimentais com a expressão teórica da corrente de despolarização nem sempre foi satisfatório, pois, em alguns casos, forneceu valores bastante diferentes dos comumente encontrados na literatura para os parâmetros relaciona_ dos ao movimento de dipolos elétricos em halogenetos alcalinos. Sem dúvida, um dos fatores que contribuíram efetivamente para essa diferença foi a forma das bandas de ITC. Em geral, as bandas eram formadas pela compo_ sição de várias outras, o que dificulta sobremaneira a obtenção dos parâmetros H₀ e τ₀ para cada um dos

processos isoladamente. Mesmo assim, alguns dos resultados serão fornecidos durante a descrição que se segue. Em todos os sistemas estudados, as amostras foram polarizadas com um campo elétrico da ordem de 2000 V/mm nas seguintes temperaturas: 183 k; 213 k; 263 k.

I) Sistema NaCl + 1% $PbCl_2$.

Para as amostras sem tratamento térmico as medidas de ITC fornecem três bandas principais em 174 K (A), 208 K (B) e 268 K (C), como mostra a figura 10. Uma quarta banda também está presente em 320 K. No entanto, em virtude da corrente de despolarização no final desta banda ora se encaminhar para valores negativos ora, para valores positivos, nada será discutido em relação a este processo. Além disso, em algumas medidas, ela estava presente mesmo quando a amostra era polarizada apenas em 213 K. Os parâmetros H_0 e τ_0 das bandas A, B e C, separadas pelo método da limpeza de bandas [20], encontram-se na tabela (3). Quando as amostras são submetidas a um "quench", o espectro tem a forma apresentada na figura 11a, na qual existe uma banda em 215 K, que está relacionada ao desalinhamento dos dipolos IV e mais outras bandas compostas, que são detectadas em amostras com grande quantidade de impurezas divalentes. Os valores dos parâmetros H_0 e τ_0 para a relaxação dos dipolos IV possuem valores iguais aos encontrados na literatura [21, 22].

	Banda A	Banda B	Banda C
H_0 (eV)	0,27	0,34	0,43
τ_0 (seg)	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$

Tabela 3

Após a realização das medidas descritas acima, começa-se o envelhecimento das amostras a 200°C , temperatura propícia à formação da fase metaestável de Suzuki. Alguns estágios do processo de precipitação foram registrados nos "espectros" de ITC. Um fato relevante no fenômeno de precipitação é o desaparecimento quase que por completo das bandas A, B e C quando as amostras passavam apenas 1 hora a 200°C . A seqüência do processo de agregação e o acontecimento citado acima podem ser vistos nas figuras 10 e 11. Como se observa, a formação de grandes agregados se processa de maneira bastante lenta.

II) NaCl + 1% CaCl₂.

A figura 12 C mostra o resultado das medidas de ITC para os cristais de NaCl + 1% CaCl₂ sem tratamento térmico (como crescidos). Três bandas bem definidas podem ser vistas nas temperaturas de 178 K (A), 212 K (B) e 270 K (C), esta última sendo claramente formada pela composição de várias outras bandas secundárias. Se estas amostras são submetidas a um "quençh", a banda A desaparece completamente enquanto a banda B cresce bastante de intensidade, como mostra a figura (12 A). Após o "quençh",

as amostras foram tratadas a 200°C por vários dias, mas quase nenhuma mudança nas intensidades das bandas B e C foi observada, apenas a intensidade da banda B diminuiu um pouco. Por isso, para o envelhecimento das amostras, utilizou-se a temperatura de 70°C . Com esta temperatura consegue-se obter, em alguns dias, um espectro de ITC quase igual ao apresentado na figura 12 C, para amostras sem tratamento térmico. O crescimento da banda A neste sistema é bem mais rápido do que no sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$.

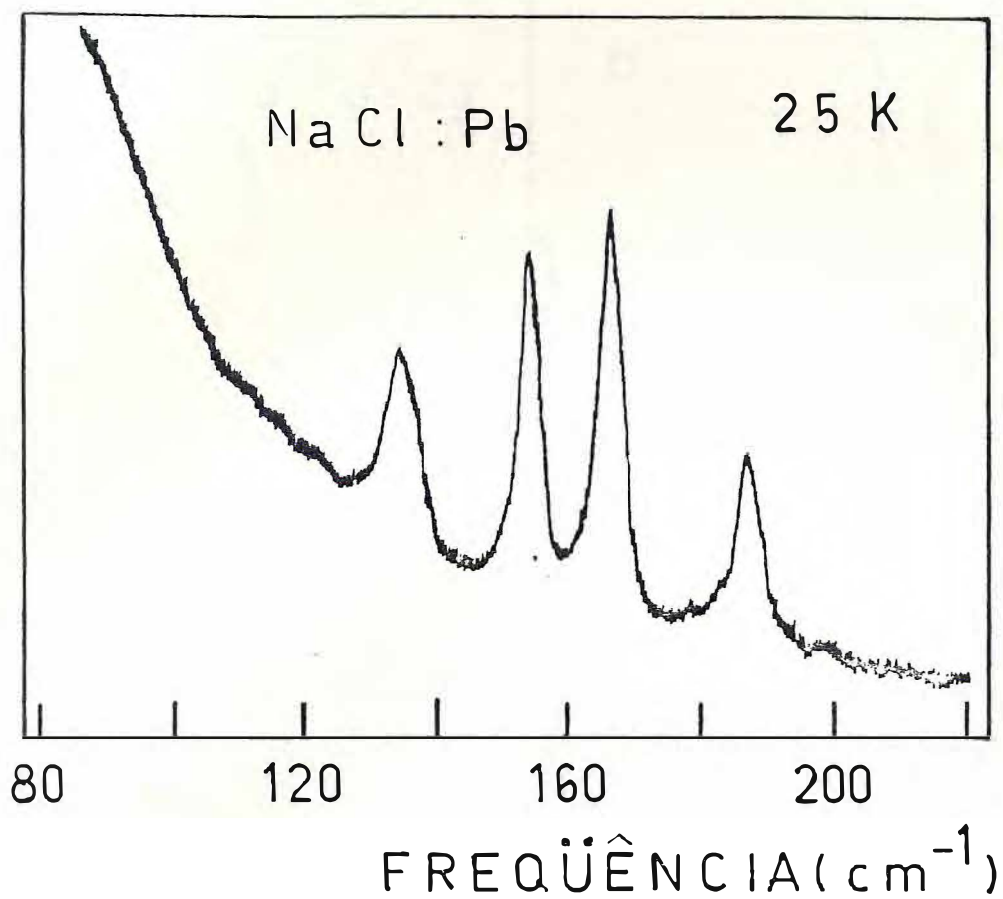


FIGURA 8: Espectro Raman despolarizado do NaCl + 1% PbCl₂ sem tratamento térmico, obtido a uma temperatura de 25K.

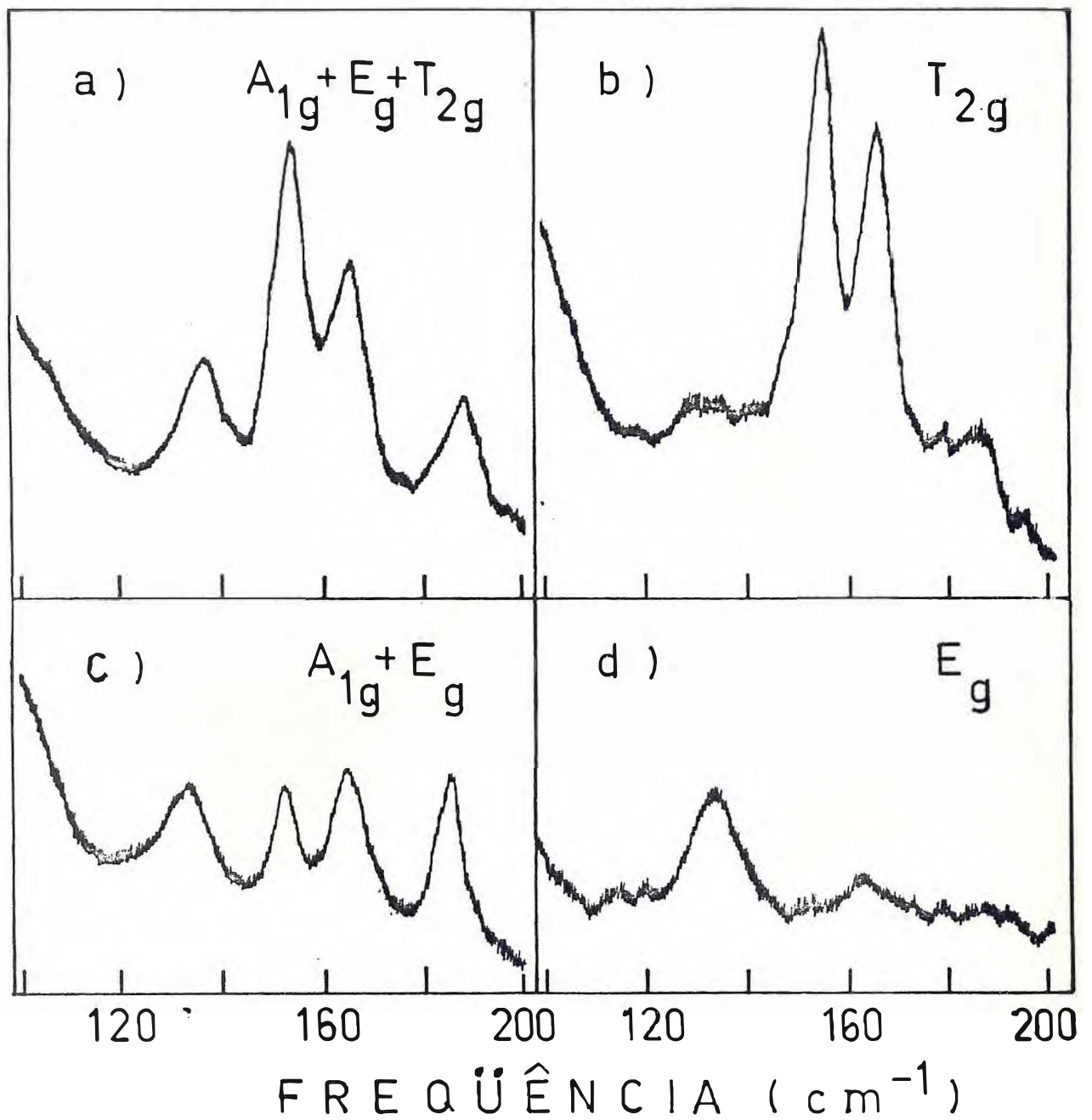


FIGURA 9: Espectros Raman polarizados de cristais de $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$ tratados a 200°C por 3 horas ou mais, obtidos a uma temperatura de 25K.

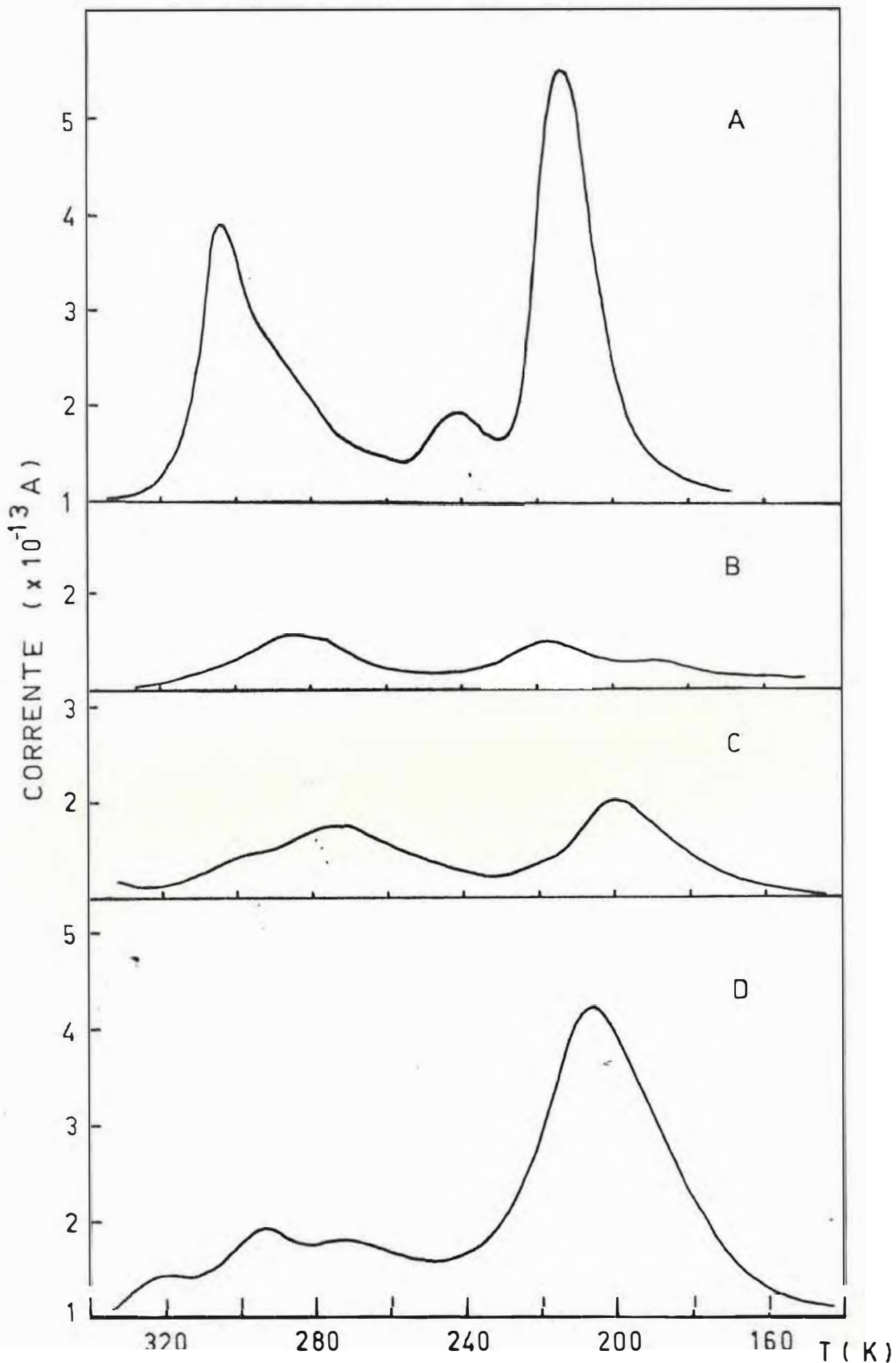


FIGURA 10: "Espectros" de ITC mostrando alguns estágios do processo de formação de grandes agregados em crstais de NaCl + 1% PbCl₂:

A) com "quench"; B) 1 hora a 200^oC;

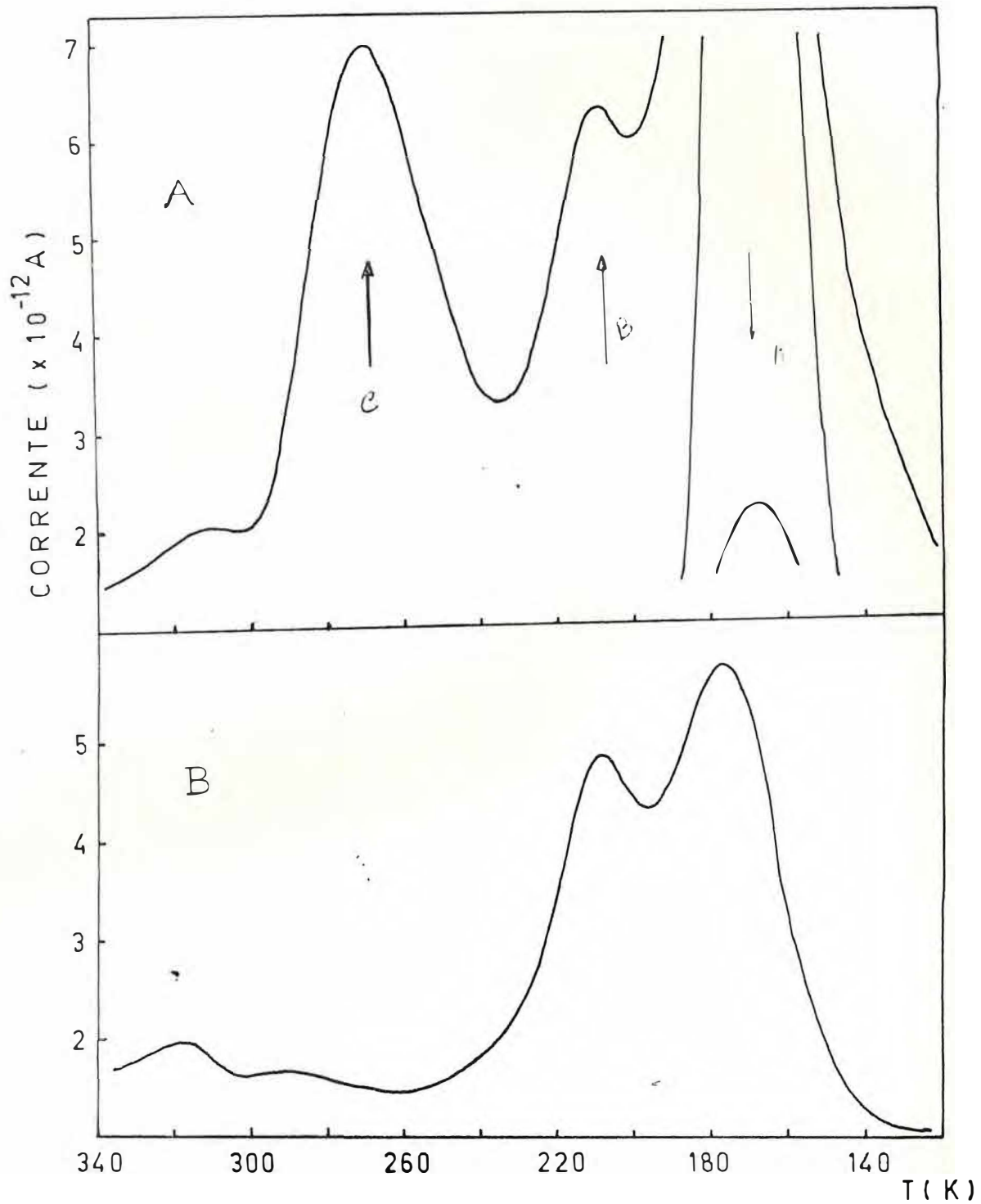


FIGURA 11: "Espectros" de ITC de amostras de NaCl + 1% PbCl₂: A) sem tratamento térmico; B) tratados por 40 dias a uma temperatura de 200^oC (após o "quench").

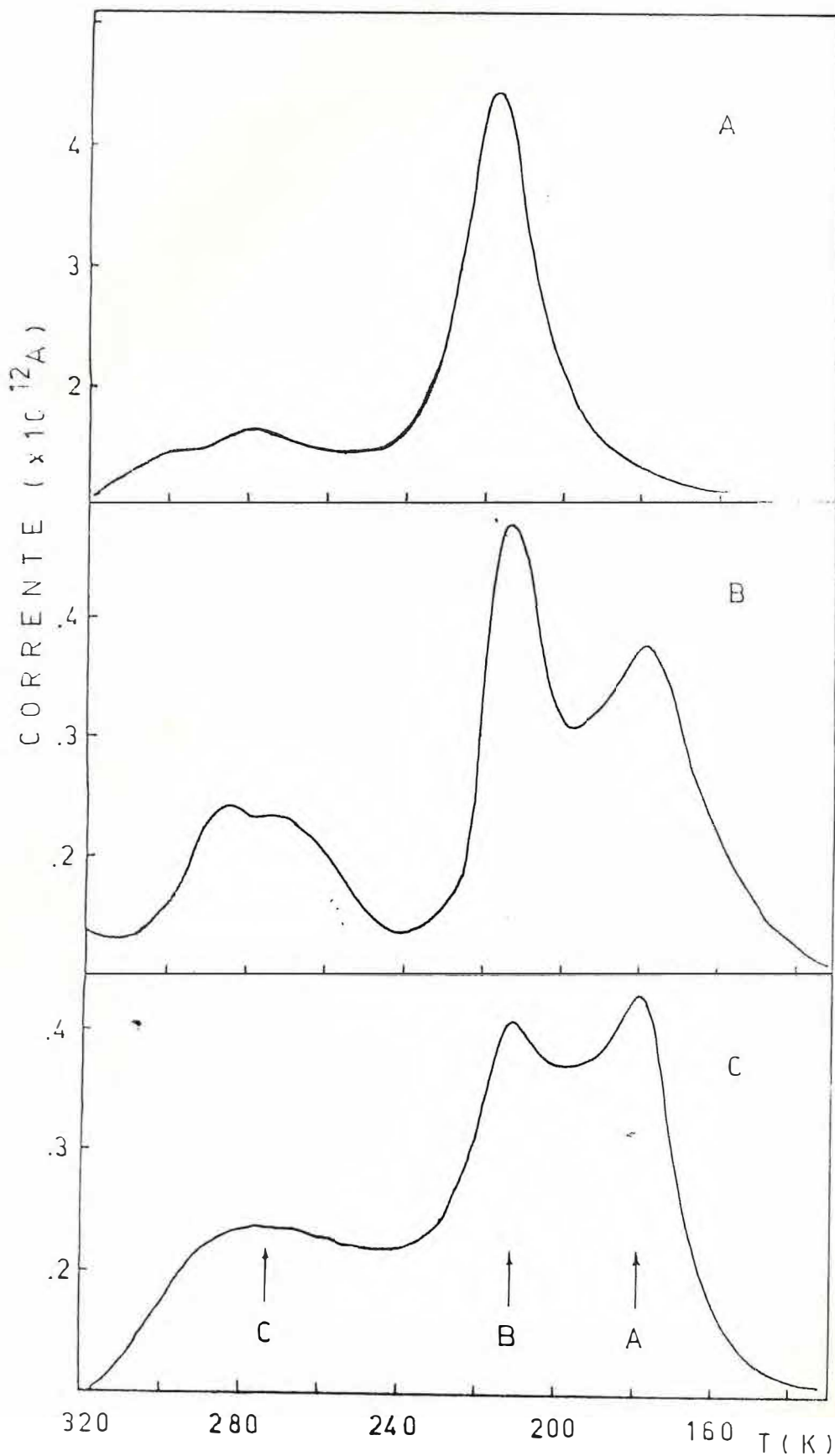


FIGURA 12: "Espectros" de ITC de amostras de NaCl + 1%CaCl₂: A) com "q e r" B) 170 horas a 70^oC C) sem tratamento térmico.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

a) Raman

A teoria de grupos prevê para a superestrutura de Suzuki, $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$, pertencente ao grupo espacial O_h^5 , quatro modos normais de vibração ativos no espalhamento Raman. Estes modos são provenientes de vibrações nas sub-redes dos íons de cloro. Três destes modos estão relacionados aos movimentos dos íons de cloro deslocados de suas posições normais na rede (A_{1g} , E_g e T_{2g}) e o quarto é devido a vibrações na sub-rede dos íons de cloro não deslocados (T_{2g}).

No espectro Raman da figura 8 vê-se quatro linhas bem definidas. O espectro polarizado da figura 9 permite a distribuição destas linhas pelas representações irredutíveis do grupo fator O_h , em concordância com a análise de correlação para a fase metaestável de Suzuki, desenvolvida no Capítulo II. O pico em 137 cm^{-1} é devido ao fônon E_g , os picos em 155 e 166 cm^{-1} estão relacionados aos fônons de simetria T_{2g} e o pico em 188 cm^{-1} pertence à representação A_{1g} . Nenhum outro pico aparece nos espectros dos cristais de $\text{NaCl} + 1\% \text{ PbCl}_2$, como crescidos ou envelhecidos a 200°C ; no entanto, a possibilidade do forte espalhamento Rayleigh ter mascarado algumas linhas, em frequências abaixo de 60 cm^{-1} , não deve ser descartada. As figuras 8 e 9 mostram que as linhas de simetria T_{2g} mudam de intensidade com o tratamento térmico. A linha em 155 cm^{-1} é menor do que a linha em 166 cm^{-1} para amostras sem tratamento térmico. Entretanto, em amostras tratadas por três horas ou mais a 200°C , a linha em 155 cm^{-1} torna-se mais intensa do que a linha em 166 cm^{-1} . Acredita-se que somente um estudo mais detalhado poderá esclarecer essa aparente discrepância. Também não foi possível distinguir, entre as linhas de simetria

T_{2g} , aquela que está relacionada ao movimento dos íons de cloro não deslocados. Nesse estágio, pode-se concluir, dos espectros Raman descritos acima, que a fase de Suzuki está presente nas amostras de NaCl + 1% $PbCl_2$.

Espectros Raman de KCl, dopado com $PbCl_2$, foram publicados por Marculescu [23], Siederdisen [24] e Capelletti [25]. A maioria dos picos Raman nas medidas de Marculescu está presente mesmo em cristais tratados a 700°C e resfriados rapidamente à temperatura ambiente ("quench"). Isto é uma indicação de que estes picos devem estar relacionados ao complexo impureza-vacância. Uma linha A_{1g} em 146 cm^{-1} , que não aparece nos espectros destas amostras, é considerada pela autora como proveniente de vibrações nos precipitados de $PbCl_2$. Na verdade, uma linha muito intensa de simetria A_g existe, em 148 cm^{-1} , nos espectros de $PbCl_2$ [26]. O trabalho de Siederdisen sobre modos localizados, induzidos pela presença de impurezas em halogenetos alcalinos, apresenta resultados interessantes. Para o KCl + 1% $PbCl_2$, por exemplo, os espectros polarizados têm picos em 240 cm^{-1} (A_{1g}), 112 cm^{-1} (E_g), 120 e 150 cm^{-1} (T_{2g}). A semelhança entre estes resultados e os resultados deste trabalho para o sistema NaCl + 1% $PbCl_2$ parece indicar a existência da fase de Suzuki no sistema KCl + 1% $PbCl_2$.

Várias linhas Raman foram encontradas por Capelletti no sistema KCl + 0.05% $PbCl_2$. É possível que as linhas polarizadas em 176 e 186 cm^{-1} estejam relacionadas à fase de Suzuki precipitada na matriz, pois estão em concordância com a análise de correlação desenvolvida no Capítulo II. Entretanto, as outras linhas devem pertencer a outros agregados, talvez microprecipitados de $PbCl_2$, embora não haja coincidência das frequências das linhas Raman encontradas pela autora com as frequências dos modos normais de vibração para monocristais de $PbCl_2$ [26].

Convém aqui discutir alguns detalhes acerca dos espectros de cristais de PbCl_2 puros, publicados por J.Mendes Filho, F.E.Melo e J.E.Moreira [26]. Os picos mais intensos nas medidas a 16K e, portanto, com maior probabilidade a priori de aparecerem nos espectros do sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$, são: cinco fônons A_g em 36 cm^{-1} , 60 cm^{-1} , 148 cm^{-1} , 162 cm^{-1} e 181 cm^{-1} ; um fônons B_{1g} em 88 cm^{-1} ; dois fônons B_{3g} em 25 cm^{-1} e 132 cm^{-1} . Estes fônons não parecem estar presentes nos espectros das figuras (8) e (9). Além do mais, as linhas observadas nos espectros do sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$, a 25K, são estreitas, intensas e de polarização definida, tornando improvável que estejam relacionadas a microprecipitados de PbCl_2 aleatoriamente distribuídos na matriz. No entanto, estes ou outros precipitados, com pequena seção de choque para espalhamento Raman, podem existir nas amostras de $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$.

Duffey e Lúty [7] estudaram o sistema $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ para várias concentrações de CdCl_2 , usando a técnica Raman. Em concentrações menores do que 2%, os espectros das amostras sem tratamento térmico ou envelhecidas por um dia a 200°C (após o "quench") apresentam quatro linhas de simetrias: 1 A_{1g} (212 cm^{-1}); 2 T_{2g} (121 e 178 cm^{-1}); 1 E_g (137 cm^{-1}) - a última com intensidade muito fraca em relação às demais. O número e a simetria das linhas observadas concordam totalmente com as previsões teóricas da análise de correlação para a fase metaestável de Suzuki $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$.

Lilley e outros [8] também empregaram o espalhamento Raman para comprovar a existência da fase de Suzuki nos sistemas $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$. Apenas três dos quatro modos de vibração previstos foram encontrados. Na tabela IV encontra-se o resultado desse trabalho com as frequências em cm^{-1}

TABELA IV

	A_g	T_{2g}	T_{2g}
NaCl : Mn ⁺⁺	206	180	123
NaCl : Cd ⁺⁺	220	180	123

As sugestões apresentadas no trabalho de Kaiser e outros [27], baseadas em medidas Raman, com o intuito de caracterizar a natureza dos agregados existentes no sistema NaCl:Ca⁺⁺, podem contribuir para o entendimento dos processos de relaxação dipolar, que ocorrem neste mesmo sistema cujos resultados foram relatados no Capítulo IV.

As impurezas induzem no sistema NaCl:Ca⁺⁺ dois picos de simetria A_{1g} (118 e 203 cm^{-1}). O pico em 203 cm^{-1} , que existe nos espectros das amostras como crescidas, não muda de intensidade quando elas são submetidas a um "quench"; mas, o pico em 118 cm^{-1} aumenta em torno de 4 vezes em relação à sua intensidade antes deste tratamento térmico. O espectro das amostras sem tratamento térmico, na geometria adequada à obtenção das frequências dos fônons de simetria E_g , tem dois picos que se destacam em 165 e 206 cm^{-1} . Após o "quench", ambos desaparecem e um novo pico pode ser visto em 172 cm^{-1} . Ainda nos espectros das amostras sem tratamento térmico, há dois picos em 169 e 203 cm^{-1} de simetria T_{2g} . Com o "quench" estas linhas desaparecem quase que por completo e surgem dois picos menores em 117 e 147 cm^{-1} , como também um pico intenso em 176 cm^{-1} .

Em resumo, é possível que os picos de frequências 203 cm^{-1} (A_{1g}), 165 cm^{-1} (E_g), 169 e 203 cm^{-1} (T_{2g}), que estão presentes nos espectros Raman de amostras envelhecidas de NaCl + 1% CaCl₂, mas que desaparecem com o "quench", estejam vinculadas à fase de Suzuki CaCl₂.6NaCl.

Vale a pena frisar neste momento o estudo realizado por Suzuki | 3, 4 em cristais de $\text{NaCl}:\text{Ca}^{++}$, no qual ele explicou as figuras de difração de raios-X como sendo produzidas por placas formadas na matriz pela associação dos íons de Ca^{++} , Cl^- e vacâncias positivas em um arranjo similar à estrutura do CaCl_2 . Algumas linhas Raman presentes nos espectros de amostras sem tratamento térmico, podem, portanto, ser procedentes do precipitado de simetria semelhante ao CaCl_2 .

b) ITC

Deseja-se correlacionar os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman com os resultados de ITC nos vários sistemas estudados. Por **isso**, nossos resultados e os resultados de outros autores serão utilizados com o objetivo de reforçar as conclusões do capítulo seguinte sobre as fases precipitadas no NaCl dopado com impurezas divalentes (Pb^{++} , Cd^{++} e Ca^{++}).

I) $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$

Medidas de ITC em amostras de NaCl com pequenas quantidades de PbCl_2 (0.1% ou menos), obtidas logo após um "quenched", são apresentadas a banda gerada pela relaxação dos complexos I-V, a uma temperatura de 215K. Em contraste, medidas de ITC em cristais de NaCl com 1% PbCl_2 , mesmo quando submetidos a um "quenched", já apresentam, além da banda devida ao complexo I-V, várias outras estruturas em torno de 280 K, como mostra a figura 11A .

Apenas um forte espalhamento Rayleigh está presente nos espectros das amostras "quenched". Isto indica a não existência da fase de Suzuki nas amostras assim tratadas, ou, estando ela presente, a seção de choque é insuficiente para produzir linhas Raman observáveis. Não é possível, portanto, da correlação dos resultados de medidas Raman e ITC de cristais recém-"quenched", fazer uma suposição acerca das estruturas de ITC, que aparecem em torno de 280K.

Nas curvas de ITC obtidas em amostras tratadas por uma hora a 200°C, após o "quençh", praticamente todas as bandas desaparecem, como pode ser visto na figura 11 B. Desta forma, com uma corrente de despolarização quase nula, acredita-se que praticamente todos os dipolos I-V estão associados em dímeros, trímeros, etc, agregados que não contribuem efetivamente para esta corrente, porque possuem momento de dipolo resultante nulo. As outras estruturas também desaparecem, o que mostra que as entidades responsáveis por elas são fortemente afetadas pelo tratamento térmico. É provável que neste instante o sistema esteja passando pela fase inicial de formação de grandes agregados. Com o envelhecimento das amostras a 200°C, as bandas A, B e C, que aparecem nas curvas de ITC das amostras sem tratamento térmico (figura 10 B), vão se formando lentamente.

A seqüência do processo de agregação pode ser vista nas figuras 10 e 11, pelo crescimento, a princípio, apenas das bandas B e C, em torno de 210 K e 270 K, respectivamente. Confrontando-se com os resultados Raman para amostras tratadas por três horas ou mais a 200°C, os quais evidenciam a presença da fase de Suzuki, $PbCl_2 \cdot 6NaCl$, chega-se à conclusão que as bandas B e C podem estar relacionadas com processos de relaxação dentro desta superestrutura. Acredita-se que a banda B seja proveniente do desalinhamento dos dipolos I-V em diferentes vizinhanças. Os vários agregados mais simples (dímeros, trímeros, etc), que não têm momento dipolar, tenderiam a se agrupar formando eventualmente uma estrutura mais ou menos ordenada, possivelmente a estrutura de Suzuki. Dentro desta estrutura existem entidades semelhantes aos complexos I-V, que são capazes de reorientação sob a ação de um campo elétrico. A relaxação destes complexos em uma temperatura próxima da temperatura de relaxação dos complexos I-V não interagentes, em amostras submetidas a um "quençh", poderia dar origem à banda B. Esta hipótese encontra suporte na forma da curva B. Observando-se a figura 11 D, percebe-se que ela é constituída por várias bandas com energias de ativação bastante próximas. Além disso, os valores encontrados para os parâmetros H_0 e τ_0

são muito diferentes dos obtidos para as mesmas amostras, quando submetidas a um "quench", para serem atribuídos a um único processo de relaxação. O valor de H_0 , por exemplo, obtido através de um ajuste da banda B, suposta como uma banda de ITC única, é de .34 eV. Esse valor é bem menor do que o valor .66 eV, obtido para uma banda de ITC formada pela reorientação dos complexos I-V em amostras "quenchedas". Como H_0 é inversamente proporcional à largura da banda, é provável que o baixo valor obtido seja devido ao fato de se ajustar uma envolvente de várias bandas de ITC como se fosse uma banda única.

Como a finalidade de obter uma interpretação tentativa para as bandas A e C, os resultados de ITC do sistema NaCl + 1% $PbCl_2$ serão comparados aos resultados de outros autores para os sistemas NaCl: Cd^{++} e KCl: Pb^{++} .

Estudando o NaCl + 1% $CdCl_2$, envelhecido à temperatura ambiente por 6 anos, Figueroa e outros [9] encontraram, além da tradicional relaxação dos dipolos I-V, uma banda composta de duas componentes principais em 262K e 275K e uma outra banda em 317K. A Polarização desta última banda foi explicada pelo movimento de vacâncias positivas dentro da superestrutura $CdCl_2 \cdot 6NaCl$, sob a influência de um campo elétrico. A banda composta foi atribuída a dipolos causados por defeitos na estrutura de Suzuki. Por exemplo, íons de Na^+ colocados substitucionalmente em posições que deveriam ser ocupadas por íons de Cd^{++} , podem ser a fonte deste processo.

No caso do KCl + (0,01% a 0,1 $PbCl_2$), Capelletti e Gainotti [10] constataram que o decaimento da banda gerada pelo desalinhamento dos dipolos I-V era acompanhado pelo crescimento de uma banda em 275K. À semelhança do exemplo anterior, esta corrente de despolarização foi suposta como tendo sua origem na fase de Suzuki, $PbCl_2 \cdot 6KCl$, devido ao movimento das vacâncias positivas, quando estas retornam às suas posições de equilíbrio.

Alguns comentários acerca da banda em 320K, existente nas medidas de ITC do sistema NaCl + 1% $PbCl_2$, já foram feitos no capítulo anterior. Em face da não regularidade da corrente de despolarização no final da curva, é pro-

vável que não se trate de um processo normal de relaxação. Por isso, no que concerne a esta banda, nada será discutido aqui.

Apenas a título de confirmação foram feitas várias medidas em amostras de $\text{NaCl} + 1\% \text{CdCl}_2$, obtendo-se resultados concordantes aos existentes na literatura para esse tipo de impureza divalente [9,11]. Em virtude das semelhanças entre os resultados obtidos nos sistemas $\text{NaCl}:\text{Cd}^{++}$ e $\text{NaCl}:\text{Pb}^{++}$, há uma grande probabilidade de que a banda C, no $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$, também esteja relacionada ao movimento de dipolos dentro da fase de Suzuki, provavelmente formados por defeitos nesta superestrutura como, por exemplo, íons de Na^+ em posições que deveriam estar ocupadas por íons de Pb^{++} .

Não obstante, sendo a banda A a mais intensa nos "espectros" de IRC das amostras de $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$ sem tratamento térmico, o seu reaparecimento com o envelhecimento a 200°C é bastante lento. Uma comparação das figuras [10 e 11] mostra que o processo pelo qual a banda A se forma ocorre com uma velocidade muito pequena. Levando-se em conta que 200°C é uma temperatura ideal à formação da fase de Suzuki, o comportamento da banda A sugere a possibilidade de que o mecanismo de relaxação está vinculado a outro tipo de precipitado como, por exemplo, PbCl_2 . Linhas Raman devidas ao PbCl_2 não são claramente observadas em cristais muito envelhecidos ou como crescidos. É possível, entretanto, que esses microprecipitados tenham seção de choque muito pequena ou que essas linhas estejam mascaradas pelas fortes linhas relacionadas à estrutura bem organizada de Suzuki e pelo espalhamento Rayleigh.

No sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{CdCl}_2$, a banda em 174K desaparece quando as amostras são envelhecidas a 200°C . Assim, o desaparecimento desta banda em uma temperatura propícia à formação da fase $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$, dá suporte à hipótese de que ela pertencer ao CdCl_2 precipitado na matriz ou outro tipo qualquer de microprecipitado.

Em amostras de $\text{NaCl} + 1\% \text{CaCl}_2$ sem tratamento térmico, a semelhança dos sistemas $\text{NaCl} + 1\% \text{PbCl}_2$ e $\text{NaCl} + 1\% \text{CdCl}_2$, três bandas A, B e C foram

detectadas nas medidas de ITC em 178K, 212K e 278K, respectivamente, como mostra a figura (12). De acordo com os trabalhos de Suzuki [3,4], sabe-se que neste sistema existe um precipitado que tem uma estrutura similar ao CaCl_2 . O aparecimento da banda A, em 178K, durante o envelhecimento dos cristais de $\text{NaCl} + 1\% \text{CaCl}_2$ a 70°C , indica que essa banda pode estar relacionada com esses precipitados do tipo CaCl_2 . A banda C, em 278K, que é bem mais fraca, poderia ser relacionada com precipitados do tipo $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$, por analogia ao aparecimento dessa banda no caso do sistema $\text{NaCl} : \text{Cd}^{++}$. Sem dúvida, a corrente de despolarização com o valor máximo em 212K, banda B, está ligada ao desalinhamento dos dipolos I-V.

Essas observações sobre o sistema $\text{NaCl} + 1\% \text{CaCl}_2$ são ainda especulativas e mais resultados experimentais são necessários para um esclarecimento completo dos processos de precipitação em cristais fortemente dopados.

C O N C L U S Õ E S

- 1] - A perfeita concordância entre as previsões da análise de teoria de grupos e os espectros Raman de cristais de NaCl + 1% PbCl₂, obtidos a 25K, evidencia a presença da fase metaestável de Suzuki, PbCl₂.6NaCl, em amostras sem tratamento térmico ou envelhecidas a 200^oC. Outros precipitados como, por exemplo, PbCl₂ podem existir na matriz hospedeira, embora os espectros Raman não sejam conclusivos em relação à presença destes precipitados.
- 2] - Correlacionando-se os resultados Raman e as medidas de ITC para amostras de NaCl + 1% PbCl₂ sem tratamento térmico ou envelhecidas por algumas horas a 200^oC, observou-se que as bandas de ITC em 208K (banda B) e 268K (banda C) estão relacionadas com a fase de Suzuki.
- 3] - O mecanismo de relaxação responsável pelo aparecimento da banda de ITC em 178K (banda A), em cristais de NaCl + 1%PbCl₂ como crescidos ou envelhecidos a 200^oC por vários dias, está relacionado com a presença de precipitados na matriz, provavelmente PbCl₂.
- 4] - Em cristais de NaCl + 1% CaCl₂ sem tratamento térmico ou envelhecidos a 70^oC, o comportamento da banda de ITC em 178K (banda A) sugere a possibilidade de que o mecanismo de relaxação esteja vinculado a um precipitado do tipo CaCl₂.

5) - A banda de ITC em 278K (banda C) existente em cristais de NaCl + 1% CaCl₂, como crescidos ou envelhecidos a 70^oC, relaciona-se a um precipitado do tipo CaCl₂. 6NaCl, por analogia ao aparecimento de bandas semelhantes em amostras de NaCl: Cd⁺⁺ e NaCl: Pb⁺⁺.

R E F E R E N C I A S

- | 1 | - J.S.Cook and J.S.Dryden, Proc. Phys. Soc., 80, 479 (1962)

- | 2 | - R.Capelletti and E. de Benedetti, Phys. Rev., 165, 3, 981 (1968).

- | 3 | - S. Miyake and K. Suzuki, Journal of the Phys. Soc. of Japan 9, 5, 702 (1954).

- | 4 | - K. Suzuki, Journal of the Phys. Soc. of Japan, 10, 9, 794 (1955).

- | 5 | - K. Suzuki, Journal of the Phys. Soc. of Japan, 16, 01, 67 (1961).

- | 6 | - A.I. Sors and E. Lilley, Phys. Stat. Sol. (a), 32, 533, (1975).

- | 7 | - J.R.Duffey and Fritz Lüty, a ser publicado (1981).

- | 8 | - J.M.Calleja, A. Ruiz, F.Flores, V.R. Velasco and E. Lilley, Journal of Phys. and Chem. of the Sol., 41, 1367 (1981).

- | 9 | - D. Figueroa, E. Laredo and M. Puma, Solid State Com. 25, 509, (1978).

- | 10 | - R. Capelletti and A. Gainotti, Journal de Physique, C7, 12, 37 (1976).
- | 11 | - R. Capelletti and Emico Okuno, J. Electrochem. Soc. 120, 4, 565 (1973).
- | 12 | C.V. Raman, Nature, 121, 3051, 619 (1928)
- | 13 | - C. Bucci and R. Fieschi, Phys. Rev. Letters, 12, 01, 16 (1964)
- | 14 | - W. Van Weperen, B.P.M. Lenting, E.J. Bijvank and H.W. Den Hartog, Phys Rev. B, 16, 06, 2953 (1977).
- | 15 | - F. Cussó and F. Jaque, Solid State Com., 35, 965 (1980).
- | 16 | - C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi, Phys. Rev., 148, 02 (1966).
- | 17 | - Jannuzzi, Tese de Doutorado apresentada no Departamento de Física e Química de São Carlos (USP) - 1968.
- | 18 | - W.G. Fateley and F.R. Dollish, Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method. Wiley - Interscience.
- | 19 | - Bhagavantam and Venkatarayudu, "Theory of Groups and its Application to Physical Problems". Andhra Univ., Waltair, India, 1951.

- 20 | - M.M. Perlman and S. Unger, J. of Applied Phys., 45, 06, 2389 (1974).
- | 21 | - W. C. Collins and J.H. Crawford, Jr., Phys. Rev. B, 04, 10, 3745 (1971).
- | 22 | - Dulcinea M.G. Pinatti, Tese de Mestrado apresentada no Depto de Física e Química de São Carlos (USP).
- | 23 | - Lidia Marculescu, J. Phys.: C. Solid State Phys., 07, 2387 (1974).
- | 24 | - J. Höner Zu Siederdisen, Phys. Stat. Sol (b), 73, 239 (1976).
- | 25 | - R. Capelletti, P.P. Lottici and Razzetti, Proc. Int. Conf. Defects in Insulating Crystals, Gatlinburg, 64 (1977).
- | 26 | - J. Mendes Filho, F.E. Melo and J.E. Moreira, Journal of Raman Spectroscopy, 08, 04, 199 (1979).
- | 27 | - R. Kaiser, W. Spengler and W. Möller, Phys. Stat. Sol. (b), 55, 659 (1973).
- | 28 | - F.H.G. Correia - Tese de Mestrado, Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará (1981).