

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS DEFEITOS PRODUZIDOS POR IRRADIAÇÃO
E POR DOPAGEM EM MONOCRISTAIS DE LiF"



Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências.

Luís Filipe C. P. de Lima

Orientador: Watanabe S. (Cheque)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA - INSTITUTO DE FÍSICA DA USP

SÃO PAULO

1975

A meus pais

A meus irmãos

À memória de

Gauthier de Keating-Hart

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

Externamos nossos sinceros agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe pela eficiente orientação e pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Superintendente do Instituto de Energia Atômica, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades oferecidas;
- À Cooperação Técnica e Científica Francesa pelo apoio dado ao desenvolvimento deste trabalho;
- Ao técnico René Marechal pelo importante desempenho na construção do pêndulo de atrito interno;
- Ao Dr. Gérard Guenin do Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Lyon, que conosco permaneceu em 1974, pelas discussões e sugestões e pela cessão de amostras;
- Ao Dr. Alain Isoré da Escola Politécnica Federal de Lausanne, que desde o início de 1974 até meados de 1975 integrou nosso grupo, pelas discussões e sugestões;
- Ao colega Sadamu Koshimizu pela valiosa colaboração
- Ao colega Reginaldo Muccillo pelas discussões e sugestões oportunas;
- Ao Prof. Dr. Ryukiti R. Hasiguti da Universidade de Tokyo, que permaneceu conosco nos meses de Julho e Agosto de 1975, pelas discussões;
- Ao Dr. T.G. Stoebe da Universidade de Washington, pela cessão de amostras;
- A Sra. Marilene pelo serviço de datilografia;
- A todos que me incentivaram.

R E S U M O

Foram estudados os efeitos da irradiação com neutrons em monocristais de LiF puro e LiF:Mg, utilizando as técnicas de atrito interno e de corrente termoiônica.

Um estudo desses efeitos em função da energia dos neutrons, evidenciou a existência de um processo de relaxação anelástica em cristais puros, sujeitos à irradiação com espectro total de energia. Entretanto, tal processo deixa de ser observado quando se bloqueiam os neutrons térmicos, o que demonstra a participação da reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ na criação dos defeitos responsáveis pela relaxação. Esta relaxação, que se manifesta através da existência de um pico de atrito interno, não foi observada em amostras de LiF:Mg, sujeitas ao mesmo tipo de irradiação.

Uma análise do pico de atrito interno demonstrou que este não é um pico de Debye e, portanto, não corresponde a um processo de relaxação simples, ao qual se associa um único tempo de relaxação e uma única energia de ativação.

Estudou-se a influência de solicitações de tensão em torção e em torção-flexão nos cristais de LiF:Mg. No segundo caso observou-se um pico de atrito interno, que demonstra a interação da componente de flexão com os dipolos elásticos, Mg^{++} - vacância catiônica.

Através de medidas de corrente termoiônica em cristais de LiF:Mg, calculou-se o tempo de relaxação fundamental e, a energia de ativação para os dipolos elétricos formados pelo par Mg^{++} - vacância catiônica. Os resultados obtidos, $\tau_0 = (5 \pm 2) \times 10^{-14}$ seg. e $E = (0,65 \pm 0,02)$ eV, estão de a

cordo com aqueles encontrados na literatura.

Uma análise da concentração desses dipolos em função da fluência de irradiação mostrou que seu número diminui com o aumento da fluência. Para fluências superiores a aproximadamente 10^{17} n/cm², dois novos picos de corrente de des polarização são observados. Conseguiu-se analisar o pico localizado a temperaturas mais baixas e os valores encontrados para os parâmetros característicos da curva foram:

$$\tau_0 = (5 \pm 2) \times 10^{-8} \text{ seg}$$

$$E = (0,33 \pm 0,01) \text{ eV}$$

A B S T R A C T

The effects of neutron irradiation in pure and Mg -doped LiF single crystals have been studied by combining Internal Friction and Ionic Thermoconductivity techniques.

The main results of Internal Friction measurements in irradiated samples are: i) a relaxation peak characteristic of anelastic relaxation processes is detected in pure samples exposed to fast and thermal neutrons in a swimming pool reactor. The nuclear reaction ${}^6\text{Li} (n,\alpha)\text{T}$ is taken into account to explain the production of defects responsible for the detected relaxation peak because that process is not observed in experiments with pure sample shielded from thermal neutrons; ii) no Internal Friction relaxation peak is detected in Mg-doped samples under the same experimental conditions; iii) it was not possible to determine an activation energy and a fundamental relaxation time for the defects responsible for the relaxation peak mentioned above because it was found that that peak is not a Debye peak.

Experiments to determine the influence of stress in Mg-doped LiF crystals in torsion and in torsion-flexion configurations in the Internal Friction apparatus have also been performed. With the second experimental set-up an Internal Friction peak is detected leading us to conclude that there is an interaction between the flexion-component with the Mg^{2+} -cation vacancy elastic dipoles.

Ionic Thermoconductivity measurements in LiF:Mg yielded for the parameters of the Mg^{2+} -cation vacancy pair the following values: fundamental relaxation time $\tau_0 = (5 \pm 2) \times$

$\times 10^{-14}$ s and activation energy $E = (0,65 \pm 0,02)$ eV. These results are in good agreement with the ones obtained in other laboratories.

The effect of neutron irradiation on the concentration of Mg^{2+} - cation vacancy pairs was to reduce that concentration. Moreover, two new depolarization current peaks are detected for neutron fluences higher than approximately 10^{17} n/cm². The relaxation parameters of one of these peaks (the lower temperature one) were determined: fundamental relaxation time $\tau_0 = (5 \pm 2) \times 10^{-8}$ s and activation energy $E = (0,33 \pm 0,01)$ eV.

I N D I C E

CAPITULO I

INTRODUÇÃO	1	
1.1	Cristal ideal	5
1.2	Estrutura do LiF	5
1.3	Imperfeições em LiF	6
1.3.1	Defeitos puntiformes	6
1.3.2	Defeitos lineares ou deslocamentos	8
1.3.3	Defeitos planares - Junção de Grão	8
1.3.4	Defeitos volumétricos	9
1.4	Interação de raios gama e neutrons do reator IEA - R1 com o LiF	9
1.4.1	Considerações gerais	9
1.4.2	Irradiação gama	10
1.4.3	Irradiação com neutrons	10
1.5	Amostras dopadas com Mg	11
1.6	Dipolos elásticos em cristais	13
1.6.1	Conceito de dipolo elástico	13
1.6.2	Efeitos de forma	15
1.6.3	Efeitos de tamanho	16
1.7	Tensão de torção	17
1.8	Escolha das técnicas	23

CAPITULO II

2.1	Teoria da anelasticidade	24
2.1.1	Significado da anelasticidade	24
2.2	Estudo dos efeitos anelásticos	26
2.2.1	Considerações gerais	26
2.2.2	Tensão ou deformação estática	27
2.2.3	Tensão ou deformação cíclica	28
2.2.4	Variação do Atrito Interno com a temperatura	32
2.2.5	Determinação dos parâmetros E e τ_0	33
2.2.6	Defeito de Módulo	34

2.3	Parte Experimental	36
2.3.1	Aparelhagem	36
2.3.2	Obtenção das medidas	39
2.3.2a	Temperatura	39
2.3.2b	Atrito Interno	39
2.3.2c	Período da oscilação	40
2.3.2d	Deformação	40
2.3.3	Medidas preliminares	40
2.4	Amostras de LiF	41
2.4.1	Procedência das amostras	41
2.4.2	Preparação das amostras	42
2.5	Escolha do intervalo de temperatura e da fluência de neutrons	43
2.6	Irradiações no reator IEA-R1	43
2.6.1	Posição de irradiação	43
2.6.2	Tipos de radiação	44
2.6.3	Fluxo de neutrons térmicos	45
2.7	Variação do atrito interno com a amplitude	45
2.8	Efeitos dos neutrons térmicos	45
2.9	Estudo dos defeitos introduzidos pela radiação	47
2.10	Efeito da dopagem - Amostra S-400	52
2.11	Montagem dupla	55
2.11.1	Considerações gerais	55
2.11.2	Amostras H	58
CAPITULO III		
3.1	Método da corrente termoiônica (CTI)	60
3.1.1	Descrição	60
3.1.2	Cálculo dos parâmetros característicos da corrente termoiônica	63
3.2	Parte experimental	64
3.2.1	Aparelhagem	64
3.2.2	Cristais utilizados em corrente termoiônica	66
3.2.3	Polarização das amostras	67
3.2.4	Resultados obtidos após o recozimento	67
3.2.5	Escolha das fluências de neutrons térmicos	69
3.2.6	Resultados apresentados pelas curvas de corrente termoiônica após a irradiação	70

3.2.7	Variação das curvas de corrente termoiônica com recozimentos	71
3.2.8	Valores dos parâmetros característicos da corrente termoiônica através do computador	79

CAPITULO IV

4.1	Discussão dos resultados	82
4.1.1	Resultados de atrito interno	82
4.1.1a	Efeito da irradiação	82
4.1.1b	Efeito das impurezas	88
4.1.2	Resultados de corrente termoiônica	90
4.1.3	Comparação dos resultados obtidos através de atrito interno e corrente termoiônica	94
4.2	Conclusão	98
4.5	Sugestões para trabalhos futuros	100

REFERÊNCIAS

C A P I T U L O I

INTRODUÇÃO

A variação das propriedades elétricas, óticas e mecânicas dos cristais iônicos, devida à introdução de defeitos, pode dar-nos informações sobre os mesmos. O LiF se presta bem para este tipo de estudo, pois, além de apresentar uma estrutura atômica bastante simples, não é higroscópico, e de fácil obtenção. Várias técnicas foram usadas para este fim, e entre elas, podemos destacar relaxação dielétrica e anelástica.

A primeira observação de um fenômeno de relaxação dielétrica num halogeneto alcalino foi feita em 1948 por Breckenridge usando LiF^(1,2). Atribuiu o domínio de relaxação observado à reorientação de um defeito dipolar cuja existência se devia à presença de Mg. Alguns anos depois, em 1956, Dryden e seu grupo⁽³⁾ fizeram um estudo usando KCl contendo diversas impurezas metálicas divalentes. Nesta mesma época, Dreyfus⁽⁴⁾, usando NaCl, fez um estudo sistemático em função da natureza da impureza. Sete anos mais tarde Petiau⁽⁵⁾ realizou um trabalho usando LiF, onde analisa a associação de defeitos dipolares em agrupamentos não dipolares e também efeitos da irradiação com raios X, γ e neutrons, sobre esses defeitos. Paralelamente a esta técnica, embora bem mais recente, o método de corrente termoiônica proposto por Bucci e Fieschi em 1964^(6,7), melhorou e estendeu o domínio de medi-

das dielétricas. Dentre os diversos trabalhos realizados desde então, podemos mencionar o de Laj⁽⁸⁾ que estudou a influência das impurezas divalentes sobre algumas propriedades físicas do LiF e NaF .

O número de trabalhos sobre relaxação anelástica em cristais iônicos é bastante reduzido, pelo menos no que concerne ao estudo de complexos dipolares e efeitos da radiação. Podemos citar dois trabalhos importantes: o de Dreyfus e Laitowitz⁽⁹⁾ realizado em 1963 sobre relaxação anelástica e dielétrica em NaCl devida aos complexos dipolares, e o de Politov e Driyaev⁽¹⁰⁾, publicado quatro anos mais tarde, que evidenciaram os efeitos da irradiação com neutrons em cristais de LiF .

Várias outras técnicas tem sido utilizadas visando um melhor entendimento do comportamento dos defeitos introduzidos tanto por dopagem, como por irradiação. Entretanto, muitos aspectos ainda não estão esclarecidos. Por exemplo, estabilidade e estrutura dos defeitos criados por irradiação, disposição dentro da rede cristalina, dos defeitos introduzidos por dopagem. O intuito deste trabalho foi o de contribuir para uma melhor compreensão destes fenômenos.

As referências de (1) a (4) foram citadas no trabalho de Petiau⁽⁵⁾.

O objetivo deste trabalho é um estudo do comportamento de defeitos introduzidos em monocristais de LiF através de dopagem ou por meio de irradiação com neutrons, em termos de solicitações elétricas e mecânicas. O LiF é um cristal halogeneto alcalino de estrutura cúbica de faces centradas. Como acontece em todos os sólidos, a maioria das propriedades físicas são sensíveis à existência de imperfeições cristalinas, ou mesmo, completamente determinadas por elas. Para explicar fenômenos como condutividade elétrica, relaxação dielétrica ou anelástica, entre outros, é necessário conhecermos a natureza dos defeitos responsáveis por esses fenômenos.

Para o estudo a que nos propomos, é necessário criar esses defeitos de maneira voluntária e seletiva. Escolhemos a irradiação com neutrons térmicos devido à reação nuclear existente com o ${}^6\text{Li}$ responsável pela criação de uma série de defeitos^(11,12) e a dopagem com Mg, por ser este elemento a principal impureza encontrada em amostras de LiF, mesmo naquelas consideradas puras⁽⁵⁾.

A motivação deste trabalho se deve a uma série de fatores:

1. Contribuição ao estudo de danos provocados por irradiação fornecendo meios para um melhor entendimento dos processos de criação e aniquilação desses defeitos.
2. Incerteza existente na determinação da posição relativa entre os componentes do defeito dipolar presente em amostras de LiF contendo Mg.

3. Possibilidade de comparação com resultados já obtidos por outros pesquisadores utilizando técnicas diferentes.
4. Contribuição ao estudo realizado paralelamente em nossa coordenadoria utilizando o LiF para fins dosimétricos.

1.1 CRISTAL IDEAL

Um cristal ideal é caracterizado por uma repetição periódica tridimensional de uma unidade fundamental do sólido. Portanto, pode ser descrito por três vetores de translação não coplanares \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , e pela estrutura completa de um ponto da rede. Então, a posição de qualquer ponto da rede em relação a um ponto também da rede, escolhido como origem, é dada por

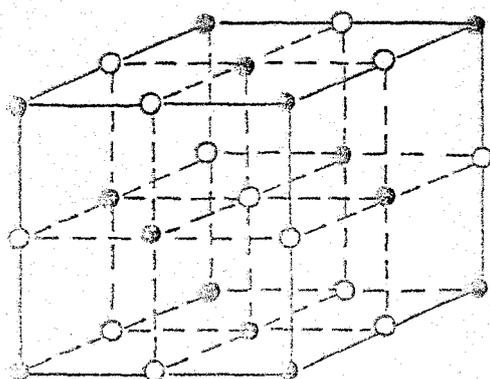
$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (1.1)$$

com n_1 , n_2 e n_3 inteiros.

Os pontos da rede que estão relacionados pelos vetores da rede \vec{r} (eq. 1.1) formam uma rede de espaço ou rede de Bravais, que além da (eq. 1.1) satisfaz uma série de operações de simetria.

1.2 ESTRUTURA DO LiF

A estrutura do LiF está ilustrada na figura I-1.



○ ion Li
● ion F

Figura I.1 - Estrutura do LiF

A rede de Bravais é cúbica de faces centradas. Nesta estrutura, duas redes cúbicas de faces centradas (uma dos íons positivos e outra dos íons negativos) estão transladadas uma em relação à outra, de metade da distância do vetor primitivo. O número de coordenação, que é o número de vizinhos próximos, é seis, estando portanto cada íon positivo circundado por seis íons negativos e vice-versa.

1.3 IMPERFEIÇÕES EM LiF

Podemos classificar os defeitos existentes em cristais como o LiF, levando em consideração as suas dimensões. Segundo este critério teremos quatro categorias:

- 1.3.1 Defeitos puntiformes ou de dimensão zero
- 1.3.2 Defeitos lineares ou de dimensão um
- 1.3.3 Defeitos planares ou de dimensão dois
- 1.3.4 Defeitos volumétricos ou de dimensão três

1.3.1 Defeitos Puntiformes

São os defeitos estruturais geometricamente mais simples de ocorrer numa rede cristalina. Temos um defeito puntiforme sempre que uma posição da rede, normalmente ocupada numa rede perfeita, estiver vazia ou ocupada por um átomo diferente, ou quando um átomo se encontrar numa posição da rede - normalmente não ocupada. Defeitos puntiformes podem ser de dois tipos:

- a) Defeitos intrínsecos são compostos unicamente de vacâncias na rede e/ou de átomos da rede em posição intersticial. Se numa rede perfeita, um átomo tiver energia suficiente para deixar sua posição normal, pode dar origem a este tipo de defeito. Esta energia poderá ser fornecida termicamente ou através da irradiação, por exemplo.

Quando, por agitação térmica, um átomo ou mais da rede deixa a sua posição normal, pode dar origem a duas categorias de defeitos intrínsecos: os de Frenkel e os de Schottky. Os defeitos de Frenkel consistem de uma vacância e de um intersticial da mesma espécie iônica, enquanto que os defeitos de Schottky são constituídos por um par de vacâncias de cada espécie iônica, isto é, uma catiônica e outra aniônica.

- b) Defeitos extrínsecos são todos aqueles cuja existência está associada à presença de átomos estranhos ao cristal, que são frequentemente chamados de impurezas. Estas impurezas podem entrar no cristal substitucional ou intersticialmente. A impureza principal no LiF de fabricação industrial é o magnésio que, em forma de íons Mg^{++} , ocupa as posições ocupadas normalmente pelos íons de Li.

Muitas vezes esta definição é estendida e, são considerados como defeitos pontuais, os complexos que consistem de um número bem pequeno destes defeitos, tais como divacâncias, pares vacância-impureza, etc. Às vezes, torna-se muito difícil estabelecer uma linha limítrofe entre defeitos de dimensão zero e de dimensão três.

Sob o efeito de radiação ionizante, uma série de novos defeitos pode ser criada. Não descreveremos aqui os numerosos centros conhecidos⁽¹¹⁾, mas tentaremos mencioná-los durante a discussão dos resultados. Entretanto, como exemplo, podemos citar um centro bastante conhecido. Este centro chamado centro F consiste de um elétron capturado por uma vacância de íon F (fluor).

1.3.2 Defeitos Lineares ou Deslocações⁽¹³⁾ (costuma-se usar também a palavra discordância)

Um cristal recozido contém um número relativamente grande de deslocações ($\sim 10^5/\text{cm}^2$). Gilman⁽¹⁴⁾ determinou o número aproximado de deslocações existentes em um monocristal de LiF procedente da Harshaw Chemical Co.: $5 \times 10^4/\text{cm}^2$. Este número tem sido confirmado por diversos pesquisadores, em sua ordem de grandeza.

1.3.3 Defeitos Planares - Junção de Grão

Uma junção de grão é uma camada de transição entre dois cristais (ou microcristais) adjacentes que tem orientações diferentes. Muitas das propriedades físicas de um material policristalino são grandemente afetadas pela presença destes defeitos. Num monocristal as propriedades elásticas são em geral anisotrópicas, ao passo que num policristal constituído de monocristais distribuídos ao acaso, esta anisotropia desaparece.

1.3.4 Defeitos Volumétricos

Podem ser de vários tipos, mas os mais importantes são aglomerados de vacâncias⁽¹⁵⁾ ou de intersticiais⁽¹⁶⁾. Em LiF sujeito à irradiação com neutrons são observados aglomerados de centros $F^{(17)}$. Um outro tipo de defeito volumétrico aparece em cristais iônicos fortemente dopados. Em LiF, para concentrações atômicas da ordem de 10^{-3} em Mg, e dependendo do tratamento térmico, aparece uma fase, cuja composição química $(Mg Li_6 F_8)^{(5)}$ é semelhante à fase descoberta por Suzuki⁽¹⁸⁾ em NaCl dopado com $CdCl_2$.

1.4 INTERAÇÃO DE RAIOS GAMA E NEUTRONS DO REATOR IEA-R1 COM O LiF.

1.4.1 Considerações Gerais

A natureza e o número de defeitos produzidos pela radiação gama e neutrons incidentes nos cristais dependem dos processos de interação, e estes, por sua vez, das energias dessas radiações. No caso da radiação gama, a energia média oscila entre 1 a 2 MeV quando o reator está ligado e aproximadamente 0,9 MeV quando desligado⁽¹⁹⁾. O espectro de neutrons varia entre 10^{-5} eV e 10 MeV, sendo considerados térmicos os que possuem energia menor que 0,45 eV e, intermediários e rápidos, os restantes⁽¹⁶⁾.

1.4.2 Irradiação Gama

A contribuição importante da radiação gama é através da interação atômica. Os raios gama interagem com o LiF produzindo ionização (efeito fotoelétrico) e modificam portanto as propriedades físicas (absorção ótica) do sólido⁽²⁰⁾. Concorrem para a produção de centros de cor, por exemplo, centro F. Atualmente, existem três teorias⁽²¹⁾ que explicam a formação de centros F criados pela irradiação em cristais puros. Para a formação do mesmo centro em cristais contendo impurezas aliovalentes, existe uma sugestão devida a Crawford⁽²²⁾.

1.4.3 Irradiação com Neutrons

O LiF se presta particularmente bem à criação de defeitos por irradiação com neutrons térmicos, devido à reação ${}^6\text{Li} (n, \alpha) \text{T}$. A abundância de ${}^6\text{Li}$ é 7,42% no lítio natural (92,58% de ${}^7\text{Li}$), e a sua seção de choque efetiva para neutrons térmicos, à temperatura ambiente é de -1.570 barns⁽¹⁶⁾. Através dessa reação são produzidos diretamente três tipos de defeitos: vacância deixada pelo ${}^6\text{Li}$ e átomos de H_e e trítio. Entretanto, os maiores responsáveis pela produção dos danos são os produtos de fissão, isto é, a partícula α e o átomo de trítio que são emitidos com energias de 2,1 e 2,7MeV, respectivamente.

A maior parte desta energia é dissipada em processos de ionização e, finalmente quando já não é suficiente para dar lugar a esses processos, há a produção de deslocamen-

tos atômicos no cristal. Esta energia limite foi calculada por F. Seitz e J.S. Koehler⁽²³⁾ sendo 48 KeV para a partícula α e 36 KeV para o trítio.

O trítio decai, emitindo raios β de energia máxima de 18 KeV (média 5,6 KeV), com meia vida de 12,5 anos⁽¹²⁾. Para uma fluência de 10^{15} n/cm² são criados cerca de $1,5 \times 10^{16}$ átomos de trítio por grama de LiF⁽²⁴⁾.

Os neutrons rápidos interagem com os íons do cristal de LiF produzindo diretamente defeitos puntiformes, a partir dos deslocamentos dos íons, produzidos por choques inelásticos.

Há também uma grande produção de centros de cor devido à criação de vacâncias em presença de um número elevado de eletrons livres oriundos da ionização.

Se a fluência de neutrons for aproximadamente 10^{18} n/cm² à temperatura de 0°C, são criados somente defeitos - puntiformes⁽²⁵⁾ e essencialmente defeitos de Frenkel⁽²⁶⁾, enquanto que se a temperatura de irradiação for a do nitrogênio líquido, os defeitos formam aglomerados⁽²⁵⁾.

Kazumata⁽²⁷⁾ observou a existência de centros para magnéticos através de ressonância de spin eletrônico, em amostras irradiadas com fluências de 10^{18} n/cm² a temperatura de 0°C. Estes centros são centro F, aglomerados de centros F e elétrons capturados por aglomerados de vacâncias.

1.5 AMOSTRAS DOPADAS COM Mg .

O LiF, como todos os cristais iônicos, apresenta,

para cada temperatura, um certo número de vacâncias positivas e negativas, que pode ser calculado pela Termodinâmica Estatística. Estas vacâncias constituem um tipo de defeito termodinâmico⁽²⁸⁾ e sua concentração é função da temperatura. Num cristal puro, o número de vacâncias positivas e negativas é praticamente o mesmo e, em termos de fração molar, pode ser dado pela seguinte fórmula:

$$n/N = e^{-E_s/2kT}$$

onde n é a concentração de equilíbrio de defeitos Schottky na rede, N a concentração de posições catiônicas da rede, E_s a energia para a formação de um par de Schottky, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do cristal.

No caso dos cristais iônicos, $E_s \approx 2,0$ eV, o que dá uma concentração de vacâncias da ordem de 10^5 a $10^6/\text{cm}^3$, à temperatura ambiente.

Em LiF, o íon Li^+ pode ser substituído por certos íons divalentes, entre eles o Mg^{++} . Para que haja manutenção de carga, isto é, neutralidade elétrica no cristal, é necessário que seja criada uma vacância positiva para cada íon divalente introduzido. A introdução de um íon divalente para cada 10^6 cations aumenta o número de vacâncias positivas para $10^{16}/\text{cm}^3$. Em relação à rede cristalina, a impureza tem excesso de uma carga positiva, enquanto que a vacância, sendo a falta de uma carga positiva, tem excesso de uma carga negativa. Este par impureza - vacância (I.V.) forma um dipolo elétrico cujas propriedades foram estudadas por métodos de condutividade iônica⁽¹¹⁾, perdas dielétricas⁽⁵⁾, mé-

todos mecânicos⁽⁹⁾, corrente termoiônica (I.T.C.)⁽³⁾ e termoluminescência⁽²⁹⁾.

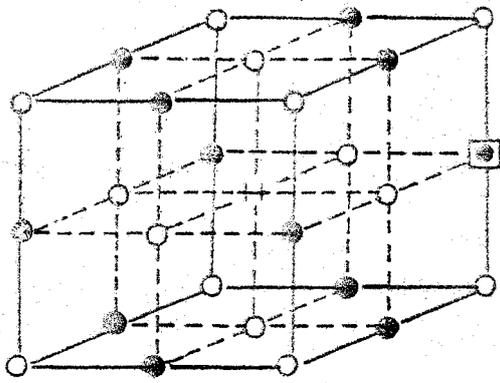
Na figura I.2 estão representados dois tipos desses dipolos que diferem entre si pela distância entre as cargas - que os constituem. Os dipolos formados pelas cargas separadas pela distância $\sqrt{2}a$ (onde $2a$ é o parâmetro da rede) são chamados nn , vizinhos mais próximos ou primeiros vizinhos e aqueles distanciados de $2a$, nnn ou segundos vizinhos. Na figura I.2, não está representada a relaxação da rede em torno dos dipolos. Podem existir dipolos de ordem superior, entretanto não são levados em consideração no decorrer deste trabalho.

1.6 DÍPOLOS ELÁSTICOS EM CRISTAIS

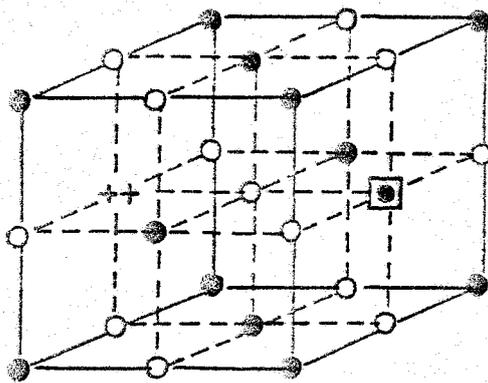
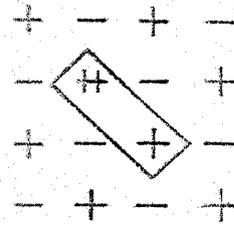
1.6.1 Conceito de Dipolo Elástico

Se uma impureza ou um complexo não apresenta forma esférica, a interação com o meio que os rodeia fará com que, em geral, nem todas as orientações sejam equivalentes. Assim, no caso de um complexo impureza-vacância, cuja forma é elipsoidal, teremos uma distorção da rede original acompanhada por esforços de tensão e compressão. A aplicação de tensões externas ao cristal modificará a distorção da rede na vizinhança do complexo e, conseqüentemente, a direção deste.

Analogamente, ao caso elétrico, podemos expressar a energia de interação complexo-campo de tensões, em termos de um tensor λ de componentes λ_{ij} :



a) dipolo n^2



b) dipolo n^3

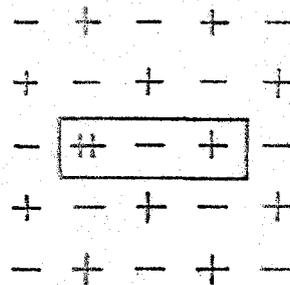


Figura I.2 - Modelo simples da rede de LiF com um íon de impureza divalente.

- - anion monovalente
- - cation monovalente
- ++ - impureza divalente
- - vacância catiônica

$$u_p = -v_0 \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{(p)} \sigma_{ij} \quad (1.2)$$

Nesta equação v_0 é o volume atômico da matriz cristalina, σ_{ij} são as componentes do tensor de tensão, p representa qualquer uma das n orientações cristalograficamente equivalentes e $\lambda_{ij} = \partial \varepsilon_{ij} / \partial C_p$, onde ε_{ij} são as componentes da deformação e C_p a fração molar de defeitos na orientação p .

Como se trata de tensões homogêneas puras, isto é, que não envolvem rotação, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, e podemos considerar o tensor λ dado em termos de seus valores principais, λ_1 , λ_2 e λ_3 . O dipolo elástico fica então definido por estas três quantidades.

No caso de dipolos elásticos orientados nas direções $[100]$ e com simetria tetragonal em sua vizinhança, por exemplo, dipolo n^3 , seção 1.5, o eixo de simetria 4 ou eixo do dipolo, é uma direção principal. Seja λ_1 o valor principal associado. Os outros dois valores λ_2 e λ_3 , são iguais entre si pois não há diferença entre as direções perpendiculares restantes.

1.6.2 Efeitos de Forma

Consideremos um sistema de dipolos elásticos com direções $[100]$ e suponhamos que se aplica uma tensão de compressão, $\sigma_{11} = -P$, numa dessas direções. Inicialmente, quando $P = 0$, as seis orientações do dipolo nas direções do tipo $[100]$ são equivalentes e o nível de energia correspondente é seis

vezes degenerado. Ao aplicar a tensão quebramos a degenerescência e podemos distinguir entre a direção paralela a P e as direções perpendiculares. Estas últimas continuam sendo equivalentes entre si. Um dipolo orientado segundo P terá uma energia

$$u_{//} = -v_0 \lambda_1 \sigma_{11} = v_0 \lambda_1 P,$$

enquanto que um outro orientado perpendicularmente a P

$$u_{\perp} = -v_0 \lambda_2 \sigma_{11} = v_0 \lambda_2 P$$

A diferença de energias entre os dois níveis resulta portanto

$$\Delta u = v_0 (\lambda_1 - \lambda_2) P = \alpha P \quad (1.3)$$

A quantidade $\alpha = v_0 (\lambda_1 - \lambda_2)$ se chama "fator de forma do de - feito" e também "fator de desdobramento".

Convém assinalar que, quando a tensão se aplica em uma direção diferente da [100], o desdobramento dos níveis de energia é, em geral, também diferente.

1.6.3 Efeitos de Tamanho

A presença de dipolos elásticos em um cristal ocasiona uma mudança no volume do mesmo. Da definição de λ_i (valor principal) é evidente que a mudança relativa do volume macroscópico será dada por

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N} \sum_i \lambda_i \quad (1.4)$$

e para dipolos tetragonais:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N} (\lambda_1 + 2\lambda_2) = n_0 (\lambda_1 + 2\lambda_2) \quad (1.5)$$

onde n_0 é a fração molar de defeitos.

Então, é claro que, pelas equações (1.3) e (1.5), combinando medidas de alinhamento para-elástico com medidas de dilatação, é possível determinar separadamente as componentes da deformação microscópica, λ_1 e λ_2 .

Nos cristais cúbicos existem quatro tipos de dipolos elásticos da mais alta simetria que produzem relaxação. Estes dipolos são do tipo tetragonal, trigonal e dois de tipo ortorrômbico, que incluem quase todos os exemplos estudados até à presente data⁽³⁰⁾. Não entraremos aqui num estudo pormenorizado, mas deixaremos esta tarefa para a parte de discussão, levando em conta o nosso caso particular.

1.7 TENSÃO DE TORÇÃO

Pelo que descrevemos na seção 1.6, ficou claro que é fundamental sabermos que tipo de tensão aplicamos ao cristal, se desejarmos obter informações sobre a estrutura dos defeitos. Em experiências realizadas com monocristais, que são materiais cujas propriedades elásticas, em geral, são aniso-

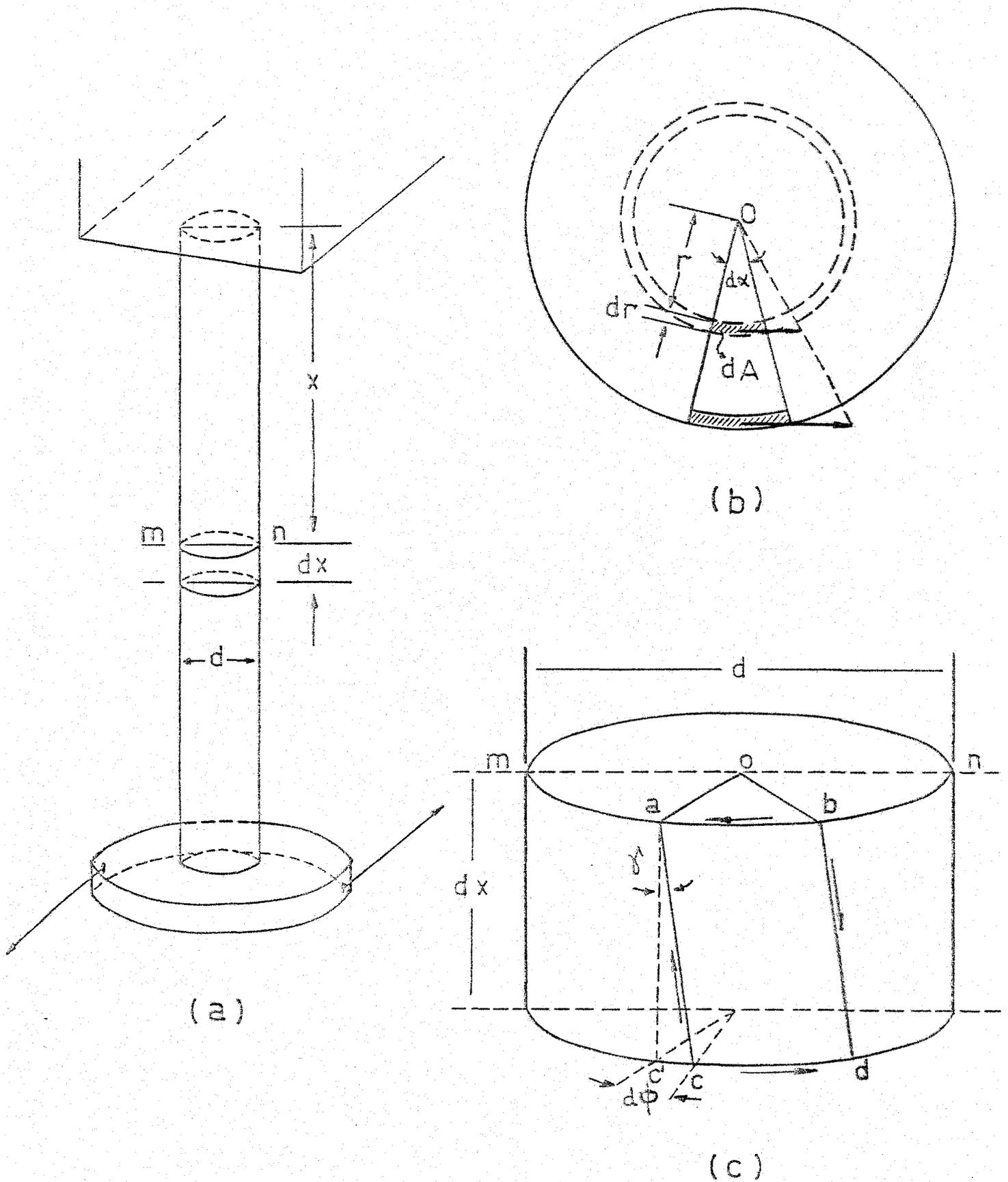


Figura I.3 - Solicitação de torção numa amostra cilíndrica

trópicas, é importante que as tensões sejam uniaxiais e homogêneas. Entretanto estas duas condições nem sempre são satisfeitas e um caso típico é o de tensão de torção, onde a tensão é nula no centro da amostra e cresce radialmente como veremos mais adiante, figura I.3(b).

Consideremos uma amostra cilíndrica fixa na sua extremidade superior e submetida a uma torção aplicada na extremidade inferior, figura I.3(a). Demonstra-se, por medidas efetuadas sobre a superfície, que as seções circulares do cilindro permanecem circulares durante a torção, e que seus diâmetros e as distâncias que as separam não variam, desde que a torção seja pequena.

Um disco isolado, como o da figura I.3(c), se encontra no estado de deformação seguinte: a sua seção inferior está sujeita a uma rotação em relação à seção superior do ângulo $d\phi$, onde ϕ representa a rotação da seção mn em relação à extremidade fixa. A mesma figura indica como se deforma um elemento retangular $abcd$ da superfície lateral do disco. Os comprimentos dos lados ficam essencialmente os mesmos e somente os ângulos dos vértices variam. O elemento se encontra em estado de cisalhamento puro.

As tensões de cisalhamento que se exercem sobre os lados do elemento e produzem o cisalhamento considerado, tem as direções indicadas na mesma figura. Um cálculo simples, fornece o valor de cada uma destas tensões:

$$\tau = \frac{1}{2} G \theta d \quad (1.6)$$

onde G é uma constante chamada módulo de elasticidade de ci

salhamento ou módulo de rigidez que depende das propriedades mecânicas do material, θ é o ângulo de torção por unidade de comprimento do cilindro e d o diâmetro do cilindro.

Portanto, está determinado completamente o estado de tensão de um elemento de superfície do cilindro.

Para um elemento tomado dentro da massa do cilindro, supõe-se que não só os contornos circulares das seções não são deformados mas também que as seções permanecem planas e, durante a rotação se comportam como se fossem absolutamente rígidas. Isto quer dizer que todos os diâmetros de uma seção permanecem retos e giram de um mesmo ângulo. Experiências com cilindros mostram que a teoria desenvolvida sobre esta hipótese concorda perfeitamente com os resultados experimentais. Nestas condições, o estudo relativo ao elemento $abcd$ tomado na superfície do cilindro (figura I.3(c)) é igualmente válido para um elemento análogo pertencente à superfície de um cilindro interior cujo raio r substitue $d/2$ (figura I.3(b)). Tais elementos estão também em estado de cisalhamento puro e a tensão de cisalhamento sobre os lados é dada por:

$$\tau = G r \theta \quad (1.7)$$

As equações (1.6) e (1.7) mostram que a tensão de cisalhamento é zero no eixo do cilindro e máxima na superfície exterior.

A figura I.4 mostra perfeitamente um estado de cisalhamento puro, que é equivalente a uma tração numa direção e uma compressão igual na direção perpendicular. Um elemento retangular, desenhado na camada exterior de um cilindro em torção e cujos lados fazem um ângulo de 45° com o e

Figura I.4 - Torção numa amostra cilíndrica, evidenciando as tensões na superfície.

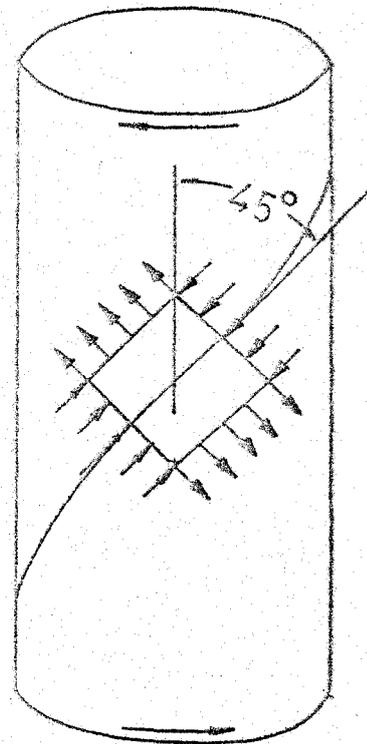
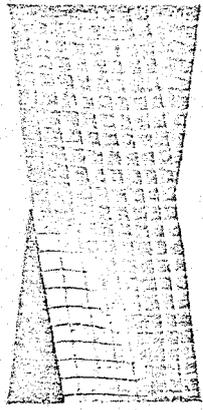


Figura I.5 - Torção numa amostra de seção retangular.

o do cilindro está sujeito às tensões da figura.

Para este caso particular de uma barra de seção circular, define-se uma quantidade importante que é o módulo de torção G . Podemos mostrar que para cristais com simetria cúbica.

$$G^{-1} = S_{44} + 4(S_{11} - S_{12} - 1/2 S_{44}) \Gamma \quad (1.8)$$

com
$$\Gamma = \gamma_1^2 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \gamma_3^2 + \gamma_3^2 \gamma_1^2 \quad (1.9)$$

onde S_{ij} são constantes características do material, chamadas módulos de "compliance" ou "compliances" elásticas e

* Preferimos não traduzir esta palavra porque os termos correspondentes em língua portuguesa não se adaptam.

γ_i os cossenos diretores dos ângulos formados entre o eixo do cilindro e os três eixos do cristal. As constantes S_{ij} são apresentadas em notação de dois índices, portanto em notação matricial, pois estas constantes representam tensores de quarta ordem, como podemos verificar através da recíproca da lei de Hooke, $\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$. A transformação de notação tensorial para notação matricial⁽³¹⁾ só é possível porque, no que concerne aos dois primeiros e dois últimos índices, as constantes S_{ijkl} são simétricas. No caso em que o eixo do cilindro coincide com uma das direções do tipo $[100]$, $\Gamma = 0$ e a expressão (1.8) se reduz a

$$G_{<100>}^{-1} = S_{44} = S \quad (1.10)$$

A constante S_{44} está relacionada à notação tensorial $4S_{2323}$, que é encontrada também⁽³²⁾, $S_{44} = S$ onde S é a "compliance" de cisalhamento para tensão de cisalhamento aplicada através do plano (100) na direção $[010]$.

No caso de amostras em forma de paralelepípedo, como são as nossas o problema é complexo em razão da deformação durante a torção. Através de uma fotografia, que está apresentada na figura I.5, podemos observar esta deformação. Esta fotografia foi tirada ao se aplicar uma torção numa barra retangular de borracha, na qual havia sido desenhada uma rede de pequenos quadrados. Como o ângulo de torção nesse caso é relativamente grande para evidenciar as deformações o que não acontece no nosso caso, admitimos, em primeira aproximação que a amostra de LiF está sujeita a um cisalhamento puro, e que portanto é válida a equação (1.10)

1.8 ESCOLHA DAS TÉCNICAS

A radiação, em geral, produz vários tipos de defeitos estruturais, seção 1.4 . Tais defeitos, dependendo da região de temperaturas em que se trabalha, apresentam comportamento variado. Para um estudo sistemático dos mesmos, deve-se começar por processos em que seja assegurado o seu controle, detecção e identificação. Para que estas condições sejam satisfeitas, é necessário:

- a) o uso de baixas temperaturas (na região em que os defeitos produzidos são estáveis);
- b) a escolha de radiações que criem defeitos simples e
- c) emprego de materiais simples (halogenetos alcalinos).

Escolhemos a técnica de atrito interno porque se adapta perfeitamente para este tipo de estudo, preenchendo os requisitos citados. Como tarefa preliminar, contruímos e montamos um aparelho chamado pêndulo de atrito interno, que sofreu algumas modificações com vistas a uma melhor adaptação para o estudo de cristais iônicos.

Como técnica subsidiária optamos por medidas de corrente termoiônica que pode substituir com vantagens a técnica de perdas dielétricas e, de acordo com a teoria de Nowick e Heller⁽³³⁾, se ajusta ao estudo comparativo entre complexos dipolares elétricos e elásticos.

C A P Í T U L O II

2.1 TEORIA DA ANELASTICIDADE

2.1.1 Significado da Anelasticidade

Para descrevermos anelasticidade, é conveniente con-siderar inicialmente, um material elástico ideal, para o qual a bem conhecida lei de Hooke define uma relação entre a tensão σ e a deformação ϵ como

$$\sigma = M \epsilon \quad (\text{II.1})$$

ou

$$\epsilon = J \sigma \quad (\text{II.2})$$

com

$$M = 1/J \quad (\text{II.3})$$

A constante M é chamada de módulo de elasticidade (ou frequentemente módulo) enquanto que o seu recíproco J é chamado módulo de "compliance" (ou simplesmente "compliance").

Existem três condições que definem o comportamento elástico ideal e que estão implícitas nas equações (II.1) ou (II.2):

- 1) a resposta da deformação a cada valor da tensão aplicada (ou vice-versa) tem um único valor de equilíbrio.

- 2) a resposta de equilíbrio é alcançada instantaneamente.
- 3) a resposta é linear (princípio da superposição de Boltzmann).

Existem várias instâncias em que, a condição 2) não é verificada, a deformação ϵ sendo então uma função do tempo para atingir o seu valor de equilíbrio. Dizemos neste caso que o comportamento do material é anelástico.

A primeira e a segunda condições baseiam-se em conceitos termodinâmicos e cinéticos, respectivamente, enquanto que a terceira foi incorporada à definição de anelasticidade como matéria de praticidade, pois a teoria se torna extremamente difícil de outra forma. Felizmente, o comportamento dos materiais, observado para tensões pequenas, geralmente concorda com o requisito de linearidade.

A primeira condição, que engloba o conceito termodinâmico é satisfeita por todos os materiais que são qualificados como sólidos termodinâmicos, pela simples definição de substância termodinâmica. É considerada como tal, a substância que pode assumir uma sucessão contínua de estados de equilíbrio únicos em resposta a séries de mudanças infinitesimais numa variável externa.

A segunda condição da anelasticidade significa que, em resposta a uma mudança nas forças mecânicas aplicadas, é necessário um determinado tempo para que o equilíbrio seja alcançado. Em geral, a evolução de um sistema termodinâmico com o tempo, para um novo estado de equilíbrio, é denominada relaxação. Especificamente, quando a variável externa é mecânica (tensão ou deformação), o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica (ou relaxação mecânica).

Em resumo, relaxação anelástica é um fenômeno termo dinâmico que aparece do acoplamento entre tensão e deformação via certas variáveis internas que podem mudar para novos valores de equilíbrio somente através de processos cinéticos tais como difusão. A manifestação externa desta conduta de relaxação interna é o comportamento tensão-deformação dependente do tempo.

2.2 ESTUDO DOS EFEITOS ANELÁSTICOS

2.2.1 Considerações Gerais

Os efeitos anelásticos podem ser estudados de duas maneiras: sob tensão ou deformação estática, que se denomina efeito elástico posterior, ou sob tensão ou deformação cíclica, que é o atrito interno.

No caso do sólido perfeitamente elástico, como mencionamos na subseção anterior, a tensão σ e a deformação ϵ estão simplesmente relacionadas pela lei de Hooke, equações (II.1) ou (II.2). Diversos modelos foram propostos para se compreenderem os fenômenos observados⁽³⁴⁾, quando o comportamento do sólido no domínio elástico se desvia desta lei. O modelo que melhor se ajusta à realidade é o do "sólido linear padrão"⁽³⁴⁾. Neste modelo a relação entre a tensão e a deformação contém linearmente as primeiras derivadas em relação ao tempo da tensão e da deformação.

$$\sigma + \tau_1 \dot{\sigma} = M (\epsilon + \tau_2 \dot{\epsilon}) \quad (\text{II.4})$$

2.2.2 Tensão ou Deformação Estática

Nos casos de tensão ou deformação estática, por exemplo, numa experiência a tensão constante σ_0 aplicada no tempo $t = 0$, a equação (II.4) se resolve facilmente

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) [1 - \exp(- t/\tau_2)] \quad (\text{II.5})$$

com $\varepsilon_\infty = \sigma_0/M$.

A variação da deformação em função do tempo está representada na figura II-1, com a tensão aplicada e, após a sua remoção.

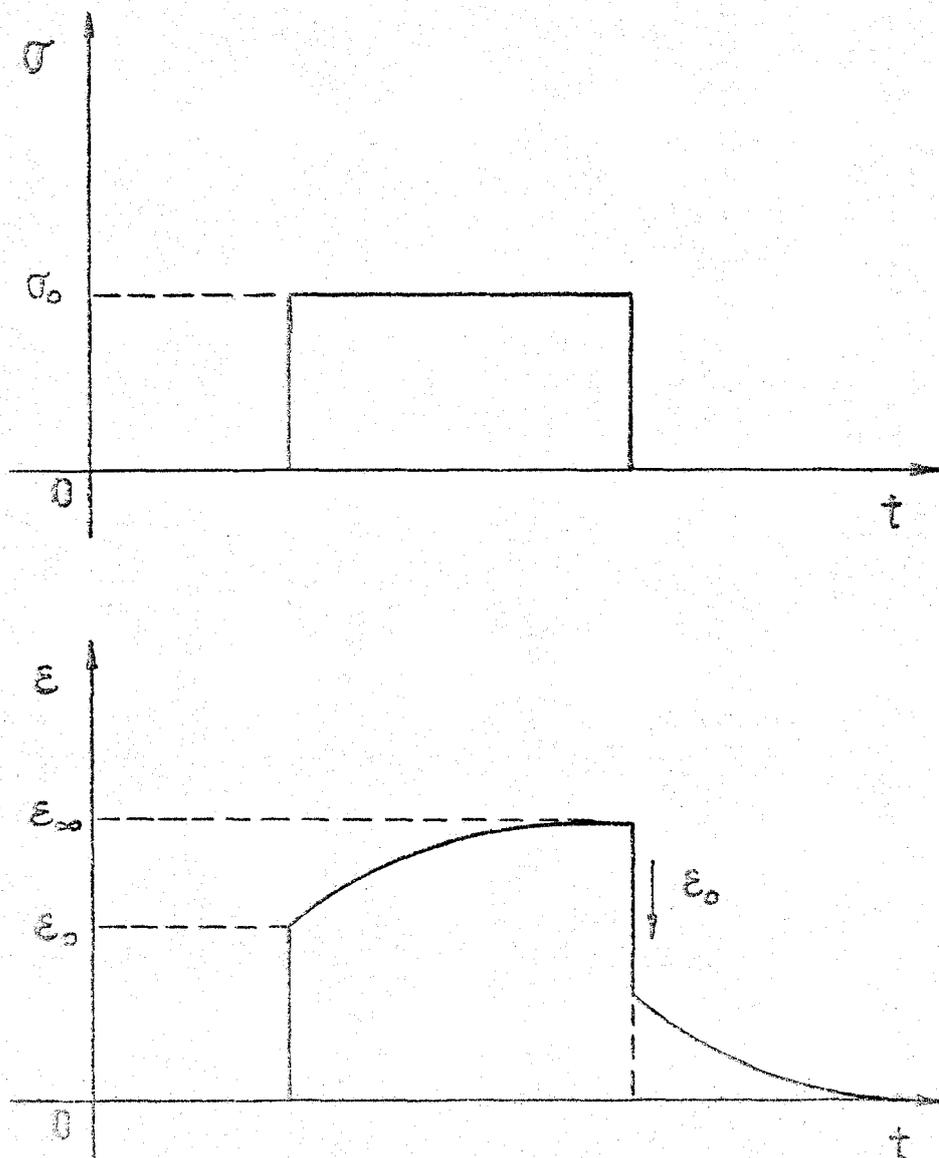


Figura II.1 - Variação da tensão e da deformação em função do tempo.

2.2.3 Tensão ou Deformação Cíclica

O caso de tensão cíclica será examinado mais em detalhe, pois, foi o método de medida que usamos nas experiências.

Uma força alternada de frequência f pode ser escrita na forma:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.6})$$

com $\omega = 2\pi f$, onde ω é a frequência angular e f a frequência de solicitação.

Devido aos efeitos de relaxação, a deformação não estará necessariamente em fase com a tensão, e será dada pela fórmula

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (\text{II.7})$$

Substituindo as expressões (II.6) e (II.7) na equação (II.4) obtemos facilmente

$$\sigma = \mathcal{N} \epsilon \quad (\text{II.8})$$

com o módulo complexo

$$\mathcal{N} = M \frac{1 + i\omega\tau_2}{1 + i\omega\tau_1} \quad (\text{II.9})$$

O ângulo de defasagem será dado pelo argumento do módulo

$$\text{tg } \phi = \frac{\omega\delta\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II.10})$$

com $\delta\tau = \tau_1 - \tau_2$ e $\tau^2 = \tau_1 \tau_2$, sendo τ o tempo de relaxação médio. A defasagem passará por um máximo para a frequência

$$\omega = \frac{1}{\tau} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{tg } \phi_{\text{m\acute{a}x}} = \frac{1}{2} \frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{\Delta_M}{\sqrt{1 + \Delta_M}} \quad (\text{II.12})$$

onde $\Delta_M = \frac{M' - M}{M}$, é a intensidade de relaxação, e M' e M são respectivamente o módulo não relaxado e relaxado.

A defasagem tenderá para zero a baixas e altas frequências. A variação da defasagem ϕ está representada na figura II-2, e é devida à seguinte equação, proveniente das equações (II.10) e (II.12).

$$\text{tg } \phi = \text{tg } \phi_{\text{m\acute{a}x}} \frac{2 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \text{tg } \phi_{\text{m\acute{a}x}} \text{ sech } x \quad (\text{II.13})$$

Podemos verificar que a curva só é simétrica se colocarmos a defasagem $\text{tg } \phi$ em função de $x = \log \omega \tau$. Na mesma figura está representada a variação do valor absoluto do módulo $|\mathcal{H}|$ com a frequência. A frequências baixas (condições "isotérmicas"), temos o módulo relaxado M , enquanto que a frequências elevadas (condições "adiabáticas") o módulo não relaxado M' . Nestes dois casos extremos as curvas tensão-deformação são retas com inclinações respectivas M e M' , figura II-3. Em frequências intermediárias o ciclo tensão-deformação é uma elipse, cuja forma elíptica será mínima para a frequência $\omega = 1/\tau$. O ciclo tensão-deformação estando "aberto", existe dissipação de energia no decorrer de cada ciclo; usando as equações (II.6) e (II.7) e tomando as partes reais,

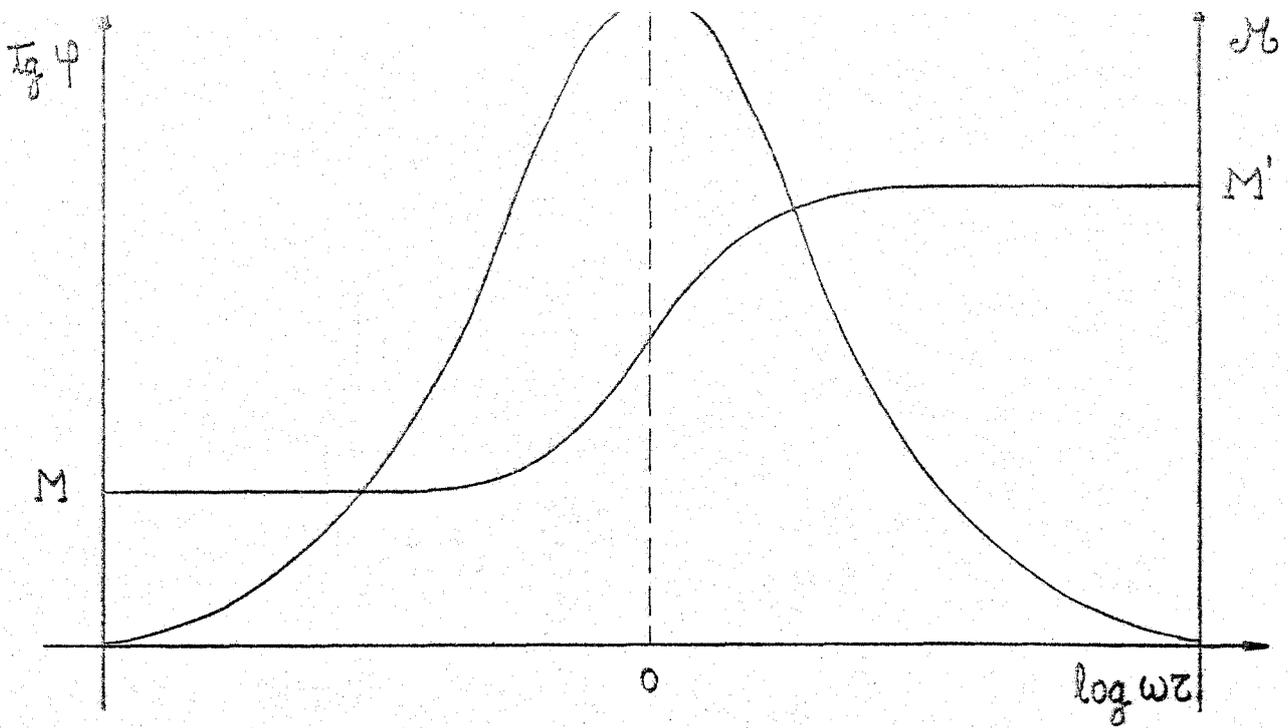


Figura II.2 - Variado do atrito interno e módulo elástico em função da frequência.

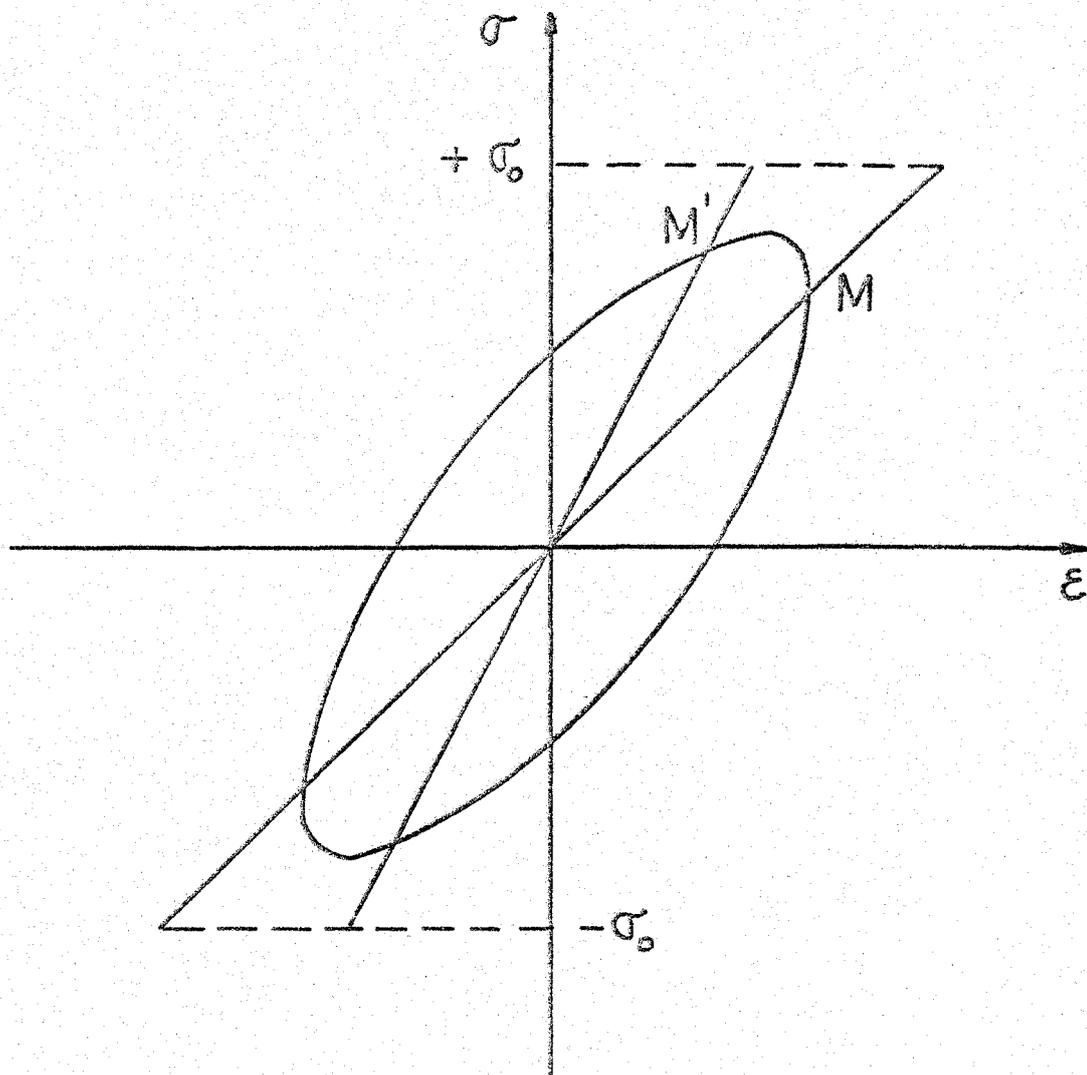


Figura II.3 - Ciclos tensão-deformação.

encontramos:

$$dW = \int_{t=0}^{2\pi/\omega} \sigma d\varepsilon = \sigma_0 \varepsilon_0 \pi \sin \phi \quad (\text{II.14})$$

Define-se o atrito interno como sendo a razão entre a energia dissipada por ciclo dW e a energia elástica - máxima W alcançada no decorrer do ciclo. Como $W = \frac{1}{2} \sigma_0 \varepsilon_0$, temos:

$$\frac{dW}{W} = 2\pi \sin \phi \approx 2\pi \phi \quad (\text{II.15})$$

A quantidade $\frac{1}{2\pi} \frac{dW}{W}$ é portanto uma medida do ângulo de defasagem ϕ , que, para ϕ pequeno coincide com a equação (II.13).

Podemos igualmente determinar o atrito interno de um sistema em oscilações forçadas pela largura da curva de ressonância. Definimos então um coeficiente Q^{-1} por analogia - com o coeficiente de sobretensão Q de um circuito elétrico. Num sistema em oscilações livres calculamos o decremento logarítmico das oscilações d_{\log} . Estas diversas quantidades estão relacionadas entre si por:

$$Q^{-1} = d_{\log} / \pi = \phi = \frac{1}{2\pi} \frac{dW}{W} \quad (\text{II.16})$$

A equação (II.13) é a equação do coeficiente do atrito interno, cuja variação está representada na figura II-2. Obtemos um pico de atrito interno cujo máximo corresponde a $\omega = 1/\tau$. τ é o tempo de relaxação do fenômeno caracterizado pelo pico de atrito interno observado.

2.2.4 Variacão do Atrito Interno com a Temperatura

A seção anterior mostrou que o atrito interno representado pela equação (II.13) assume forma particularmente simples quando se considera a sua variação em função de $\log \omega\tau$. A condição neste caso era que variássemos a frequência ω mantendo τ constante. Esta equação, que é uma equação de um pico de Debye, mostra que, para obtermos um pico completo, necessitaríamos variar a frequência ω cerca de 10^4 , o que é impossível com a aparelhagem por nós usada. Entretanto, existe uma outra forma de obtermos um pico completo, isto é, variando τ e mantendo ω constante. Este método é muito importante na prática e baseia-se no fato de que, em muitos casos, a taxa de relaxação é expressável por uma equação de Arrhenius

$$v = v_0 e^{-E/kT} \quad (\text{II.17})$$

onde T é a temperatura absoluta e v_0 , E , e k são constantes que representam o fator de frequência, energia ou entalpia de ativação e constante de Boltzmann, respectivamente. E é a altura da barreira de potencial entre duas configurações, cuja transição, induzida por uma tensão, dá origem ao fenômeno de relaxação. Muitas vezes a equação (II.17) é escrita como

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (\text{II.18})$$

na qual $\tau_0 = v_0^{-1}$. A importância desta relação é que, nos casos em que ela se aplica, a quantidade τ pode ser variada

num amplo intervalo simplesmente pela variação de temperatura. Da equação (II.18) podemos obter

$$\ln \omega \tau = \ln \omega \tau_0 + (E/k)(1/T) \quad (\text{II.19})$$

de tal forma que existe uma relação linear entre $\ln \omega \tau$ e o recíproco da temperatura absoluta. Comparando as equações - (II.13) e (II.19) vemos que é possível obter o pico de atrito interno em função da temperatura, e que o formato da curva é idêntico ao da figura II-2.

2.2.5 Determinação dos Parâmetros E e τ_0

Para o caso de um pico de Debye, a condição de que $\ln \omega \tau = 0$ no pico fornece a relação

$$\ln \omega \tau_0 + (E/k)(1/T_p) = 0 \quad (\text{II.20})$$

onde T_p é a temperatura do pico. Se, para um número de diferentes frequências, obtivermos uma série correspondente de picos, um gráfico do $\ln \omega$ versus $1/T_p$ nos fornecerá o valor de E/k , através do coeficiente angular da reta. Obtendo E , podemos calcular τ_0 através da equação (II.20). Este método, que é um dos mais comuns, para se obter a energia de ativação não pode ser usado por nós, devido à impossibilidade de variarmos a frequência adequadamente.

Uma outra forma de determinar a energia de ativação é através da largura do pico de Debye correspondente à meia altura. É fácil mostrar que

$$\Delta(T^{-1}) = 2.635 k/E \quad (\text{II.21})$$

Notamos que a largura do pico é inversamente proporcional à energia de ativação. Então, a largura pode ser usada para medir E , desde que saibamos ser o pico um verdadeiro pico de Debye, isto é, que o material em questão se comporte como um sólido anelástico padrão.

Existe ainda um terceiro método para a determinação de E , que consiste no uso das relações assintóticas obtidas da equação (II.13), para valores de $\omega\tau \ll 1$ e $\omega\tau \gg 1$. Estas relações são:

$$\text{tg } \phi = \text{tg } \phi_{\text{máx}} \frac{2 \omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} e^{E/kT} \quad \text{para } \omega\tau \ll 1$$

e

$$\text{tg } \phi = \text{tg } \phi_{\text{máx}} \frac{2}{\omega\tau_0} e^{-E/kT} \quad \text{para } \omega\tau \gg 1$$

A condição $\omega\tau \gg 1$ aplica-se à parte do pico correspondente a temperaturas baixas enquanto que $\omega\tau \ll 1$, à parte correspondente a altas temperaturas. Estas formas assintóticas mostram que, para um sólido anelástico padrão, um gráfico de $\ln \text{tg } \phi$ versus $1/T$ dá duas retas com coeficientes angulares iguais e de sinais opostos ($\pm E/k$) nos extremos da temperatura.

2.2.6 Defeito de Módulo

Através da equação (II.12) podemos verificar que, a diferença relativa entre os módulos não relaxado e relaxado,

que é dada por Δ_M , se iguala a duas vezes a altura do pico $\text{tg } \phi_{\text{máx}}$, para $\Delta_M \ll 1$. Experimentalmente, o módulo é determinado por meio do período de oscilação da amostra, que é proporcional à raiz quadrada do seu inverso. Isto pode ser provado, considerando o amortecimento das vibrações livres de um corpo que após a excitação é isolado de forças externas. No caso em que a excitação é uma torção, a equação do movimento do sistema é dada por

$$I \ddot{\theta} - M_t = 0$$

onde I é o momento de inércia do corpo em torno do eixo de torção, θ o ângulo de torção e M_t o momento de restauração. Sabemos ainda que M_t é proporcional a $-\sigma$, $\sigma = \mathcal{M}\epsilon$ e ϵ proporcional a θ .

Assim, $M_t = -K \theta$ com K proporcional a \mathcal{M} .

Como $\mathcal{M} = M_D(1 + i \text{tg } \phi)$, onde M_D é o módulo dinâmico, e a defasagem entre σ e ϵ é a mesma que entre M_t e θ , então $K = K_0(1 + i \text{tg } \phi)$ e a equação inicial pode ser escrita

$$I \ddot{\theta} + K \theta = 0$$

cuja solução pode ser escrita como $\theta = \theta_0 \exp(i\omega t) \exp(-\frac{f'}{2} t)$ que substituída na última equação fornece a relação

$$\left[-\omega^2 + \frac{f'^2}{4} - i\omega f' \right] + \frac{K_0}{I} (1 + i \text{tg } \phi) = 0$$

Da parte real igualada a zero, obtemos

$$\omega = \sqrt{\frac{K_0}{I} + \frac{f'^2}{4}} = \sqrt{\frac{K_0}{I}} \quad \text{pois } f' \text{ é pequeno}$$

Como $P = 2\pi \sqrt{\frac{I}{K_0}}$ e $K_0 \sim M_D$ segue-se que

$$P \sim \frac{1}{(M_D)^{1/2}}. \quad \text{O defeito do módulo é definido como, } \frac{\Delta M}{M'},$$

onde $\Delta M = M' - M_D$. Então, para este caso, podemos escrever

$$\Delta M/M' \approx 2\Delta P/P_M \text{ e conseqüentemente}$$

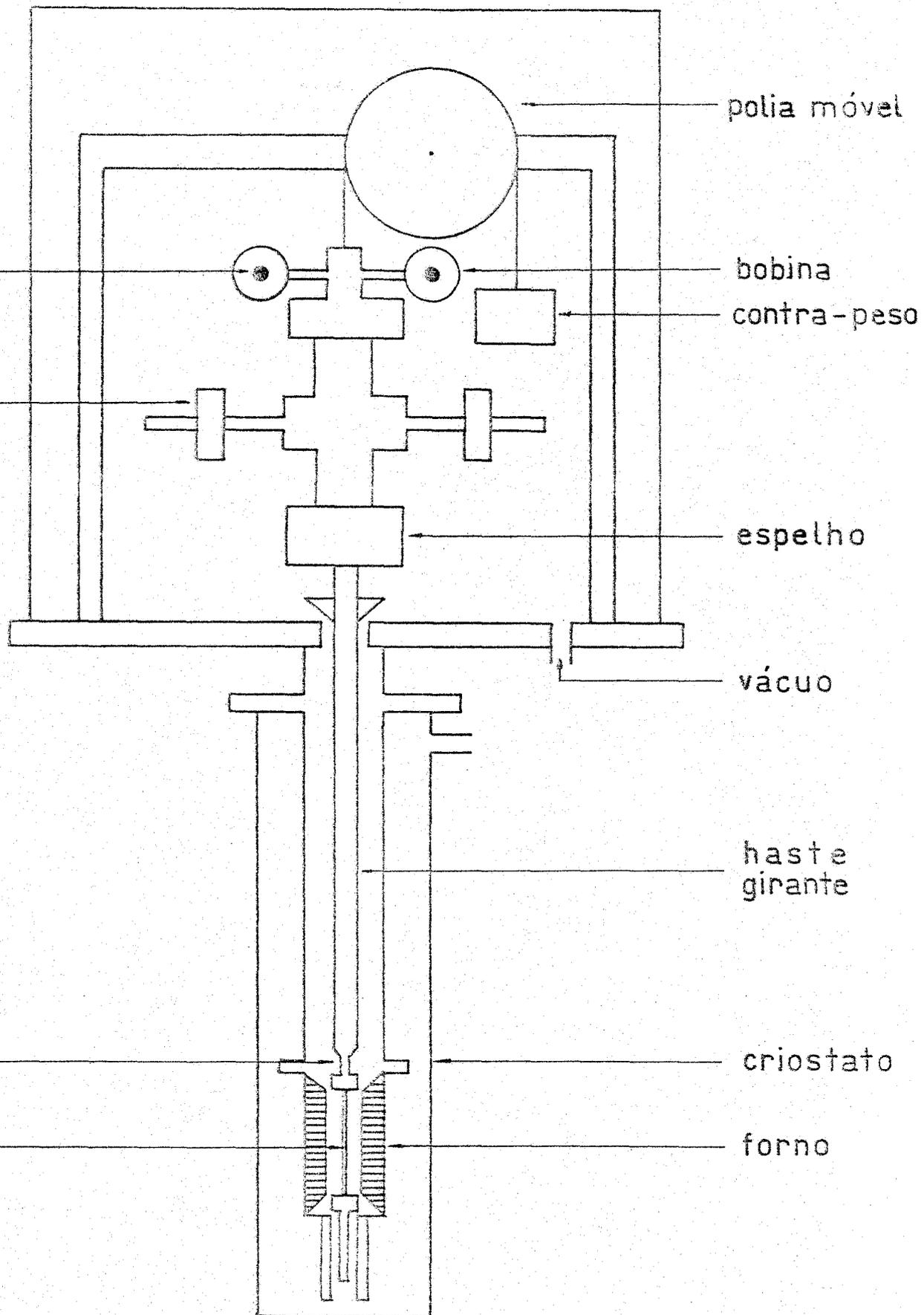
$$\Delta P/P_M \approx \text{tg } \phi_{\text{máx}} \quad (\text{II.22})$$

Portanto, para qualquer teoria de efeito anelástico, é importante obter o atrito interno assim como o defeito de módulo, e comparar os valores determinados experimentalmente. Este procedimento servirá para verificar se os fenômenos físicos podem ser classificados dentro do que expusemos sobre efeitos de relaxação.

2.3 PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1 Aparelhagem

A parte fundamental da aparelhagem é constituída por um pêndulo de torção, figura II-4, que basicamente é idêntico ao concebido por Norton⁽³⁵⁾. É, do tipo invertido, ou seja, a massa de inércia está situada acima da amostra, suspensa por um fio com momento de torção desprezível. Podemos



polia móvel

bobina

contra-peso

espelho

vácuo

haste girante

criostato

forno

dividi-lo em duas partes principais: o porta-amostra colocado dentro do criostato, preso à superfície inferior do prato, e a parte de equilibragem que fica acima do prato, onde estão colocadas as massas de inércia. Devido à colocação forno-criostato, podemos variar a temperatura de -180° até 400°C . Através de um pequeno motor variamos a distância das massas de inércia ao eixo colinear com o eixo maior da amostra, modificando assim a frequência de solicitação. Solidários ao eixo suporte das massas de inércia estão, um espelho e dois ímãs introduzidos em bobinas. Solicitamos a amostra através da passagem de pulsos de corrente pelas bobinas. A deflexão, é seguida por meio de um feixe de luz, proveniente de uma fonte, que incide no espelho e refletida é registrada no seguidor de sinal luminoso. A frequência de vibração é de aproximadamente 1 Hz, e a deformação da ordem de 10^{-5} , seção 2.3.2d.

Realizamos as experiências em atmosfera de Hélio para minimizar os gradientes de temperatura na amostra, à pressão aproximada de 0,05 atmosferas.

As amostras são presas por duas pinças, figura II.5 sendo uma fixa na parte inferior do suporte do forno e a outra fixa à haste girante.

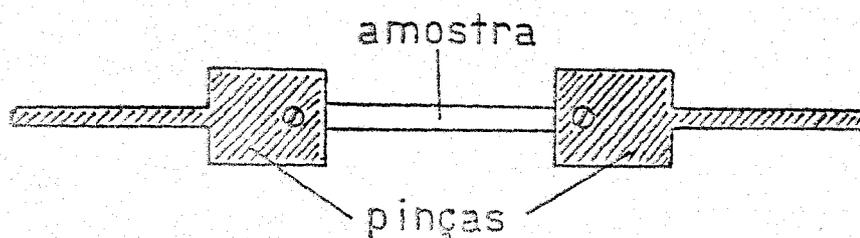


Figura II.5 - Montagem simples

2.3.2 Obtenção das Medidas

2.3.2a Temperatura

Medimos a temperatura através de um termo - par de Chromel-Alumel colocado na parede interna do forno na posição correspondente ao meio da amostra. Registramo-la num Registrador Multicanal Rikadenki Modelo B:606 e o erro na medida varia entre 1 e 2 graus. Obtivemos uma variação linear da temperatura com o tempo usando um regulador SETARAM RT 3000 , acoplado a uma termosonda colocada na mesma altura do termo - par, mas em posição oposta.

2.3.2b Atrito interno

A senoide amortecida, que representa o comportamento do sistema em oscilações livres, é registrada num seguidor de sinal luminoso SEFRAM e permite-nos o cálculo do atrito interno Q^{-1} , através da medida do decremento logarítmico , dado por:

$$Q^{-1} = \frac{d_{\log}}{\pi} = \frac{\ln(A_0/A_n)}{n\pi} \quad (\text{II.23})$$

onde A_0 e A_n são a primeira e a n-ésima amplitudes máximas da senoide amortecida, medidas em $t = 0$ e $t = nP$, e P período da oscilação. Usamos o símbolo δ para representar o decremento logarítmico (d_{\log}) .

2.3.2c Período da Oscilação

Uma célula fotoelétrica colocada no seguidor de sinal luminoso, acoplada a um Contador Eletrônico 5245 L da Hewlett Packard nos possibilita a obtenção do período de oscilação num registrador digital Modelo 562 A da Hewlett Packard.

2.3.2d Deformação

Calculamos a deformação em torção através da fórmula

$$\epsilon = \frac{A_0 r}{4 L \ell} \quad (\text{II.24})$$

onde A_0 é a primeira amplitude máxima da senoide amortecida
 r a meia espessura da amostra
 L a distância do espelho movel ao seguidor de sinal luminoso
 ℓ o comprimento da amostra

2.3.3 Medidas Preliminares

Após a construção do pêndulo de atrito interno, procedemos à sua calibração, através de medidas do clássico pico de Snoek⁽³⁶⁾, referente aos efeitos de relaxação do C intersticial no $F_e - \alpha$. Os resultados obtidos, $D_0 = (0,02 \pm \pm 0,01) \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E = (0,86 \pm 0,02) \text{ eV}$ estão plenamente de acordo com os de Wert⁽³⁷⁾, $D_0 = 0,02 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E = 0,87 \text{ eV}$, que estudou esse fenômeno usando a mesma técnica. D_0 é o coeficiente de difusão do C no $F_e - \alpha$ e E a energia de ativação do processo.

A contribuição do atrito interno do fio de suspensão é de -10% do fundo de atrito interno.

2.4 AMOSTRAS DE LiF

2.4.1 Procedência das Amostras

As amostras usadas ao longo deste trabalho foram fabricadas por:

- Harshaw Chemical Company (EUA)
- Division of Metallurgical Engineering Seattle University of Washington (Dr. Stoebe)

As amostras provenientes da Harshaw eram de dois tipos em termos de pureza. O bloco que foi usado para medidas de atrito interno era nominalmente de alta pureza (P), enquanto que as amostras usadas para medidas de CTI (corrente termo iônica) eram de fabricação industrial (H) e apresentavam um pico de corrente, após recozimento de uma hora a 600 °C, provavelmente devido às impurezas divalentes. Algumas destas amostras foram usadas também em experiências de atrito interno, como veremos adiante.

As amostras enviadas pelo Dr. Stoebe, também podem ser divididas em dois grupos. O primeiro era constituído de amostras com dopagem de Mg de 30, 100, 400 e 500 ppm, da seguinte forma:

- 30 - Quantidade existente no pó da Baker (S-30)
- 100 - 30 ppm existentes no pó mais 70 adicionados no crescimento através da adição de Mg F₂ (S-100)

- 400 - adicionados 370 ppm através de fusão no vácuo por uma hora com $Mg F_2$ (S-400)
- 500 - adicionados 470 ppm através da adição de $Mg F_2$ - (S-500)

O segundo bloco (S) foi considerado como nominalmente puro. Entretanto, após a clivagem, obtivemos algumas amostras que apresentavam pico de corrente termoiônica depois do recozimento a $600^\circ C$ durante uma hora. Estas amostras foram usadas em experiências de atrito interno e de CTI.

2.4.2 Preparação das Amostras

O bloco P foi irradiado durante uma hora após o reator ter sido desligado, para facilitar a clivagem. Obtivemos assim, amostras de dimensões aproximadas de $1 \times 1 \times 30 \text{ mm}^3$ nas direções do tipo $[100]$. Após a clivagem recozemos as amostras durante duas horas a aproximadamente $600^\circ C$ para eliminar o efeito da radiação, assim como aliviar as tensões introduzidas pela clivagem. Em seguida ao tratamento térmico realizamos experiências de atrito interno, que não apresentaram qualquer tipo de relaxação, no intervalo de temperatura desde a ambiente até $-150^\circ C$, sendo portanto, usado este tratamento prévio nas amostras P.

As amostras S e H sofreram também a irradiação inicial gama, com o reator desligado. Após a clivagem apresentaram as seguintes dimensões: $1,2 \times 1,2 \times 40 \text{ mm}^3$ e $1,3 \times 1,4 \times 30,5 \text{ mm}^3$, respectivamente. Em seguida fizemos recozimento durante uma hora a $600^\circ C$ (*) e não observamos nenhum e

(*) Segundo Petiau (5) não existe diferença entre o recozimento durante 1 hora e 2 horas a essa temperatura.

feito de relaxação através de medidas do atrito interno no mesmo intervalo de temperatura das experiências anteriores.

As amostras dopadas com Mg foram clivadas sem necessidade da irradiação prévia e as suas dimensões eram de $1,2 \times 1,2 \times 32,0 \text{ mm}^3$.

2.5 ESCOLHA DO INTERVALO DE TEMPERATURA E DA FLUÊNCIA DE NEUTRONS

Para a escolha do intervalo de temperatura e da fluência de neutrons, baseamo-nos em experiências realizadas por Politov e Driyaev⁽¹⁰⁾. Estes autores, utilizando também um pêndulo de torção, fizeram experiências com LiF irradiado com neutrons. As amostras tinham dimensões $2 \times 2 \times 60 \text{ mm}^3$ e foram recozidas inicialmente durante 5 horas a 700°C . A frequência de medida foi de 1Hz e a fluência de neutrons térmicos variou entre 10^{11} e 10^{15} n/cm^2 . Após o recozimento inicial, o atrito interno era constante entre -196 e 20°C . Nas amostras irradiadas observaram um pico de relaxação cujo máximo se encontra a -48°C .

2.6 IRRADIAÇÕES NO REATOR IEA-R1

2.6.1 Posição de Irradiação

As irradiações das amostras foram feitas em dois dispositivos. Um, chamado guia de irradiação (G.I) na posição -

32, e o outro, estação 1 (pneumático) . Na guia de irradiação as amostras devem ser revestidas de plástico para evitar a entrada de água, embora no caso do LiF isto não seja de fundamental importância visto ser este cristal pouco higroscópico. Na estação 1 as amostras são colocadas dentro de um "coelho" de polietileno e enviadas à posição de irradiação através de um pneumático. Os fluxos nas duas posições são diferentes devido à distância ao caroço do reator.

2.6.2 Tipos de Radiação

Quando o reator está em funcionamento, existem dois tipos de radiação presentes, que são: gama, e neutrons, sendo que estes são classificados, de acordo com sua energia, em térmicos, epitérmicos e rápidos. Com o reator desligado somente a radiação gama persiste, emitida pelos produtos de fissão. Se quisermos examinar separadamente o efeito de cada um destes tipos de radiação será necessário procedermos de maneira específica. Por exemplo, se o interesse for pela radiação de neutrons térmicos, como é o caso do presente trabalho, bastará fazermos duas irradiações: uma em condições normais, e outra revestindo as amostras com Cd que, devido à sua seção de choque elevada para neutrons térmicos⁽³⁸⁾, permitirá só os rápidos e quase a totalidade de gama⁽³⁹⁾. A diferença entre o comportamento das duas amostras será devida aos neutrons térmicos, admitindo-se que o efeito das radiações seja aditivo.

2.6.3 Fluxo de Neutrons Térmicos

Na estação 1 o fluxo de neutrons térmicos é de aproximadamente 3×10^{12} n/cm² seg, enquanto que na guia de irradiação 1.8×10^{13} n/cm²seg. Estas medidas foram feitas pelo Laboratório de Metrologia Nuclear da coordenadoria de Física Nuclear do IEA. O erro estimado é de 5%, adotando-se o espectro de distribuição de energia dos neutrons apresentado por Beckurts - Wirtz⁽⁴⁰⁾.

2.7 VARIACÃO DO ATRITO INTERNO COM A AMPLITUDE

A figura II-6 apresenta a variação do atrito interno em função da amplitude de deformação de uma amostra P, após a irradiação gama de uma hora. Verificamos um comportamento análogo tanto em amostras recozidas como nas amostras irradiadas com neutrons. Observamos que a variação do atrito interno é a mesma tanto para deformação crescente como decrescente. Podemos então concluir que o atrito interno não é devido às deslocações⁽⁴¹⁾, resultado que concorda com o trabalho de Koshimizu⁽⁴²⁾.

2.8 EFEITO DOS NEUTRONS TÉRMICOS

Após o tratamento térmico descrito na sub-seção 2.4.2 irradiamos as amostras da seguinte forma:

AMOSTRAS P - um minuto na guia de irradiação (fluência -

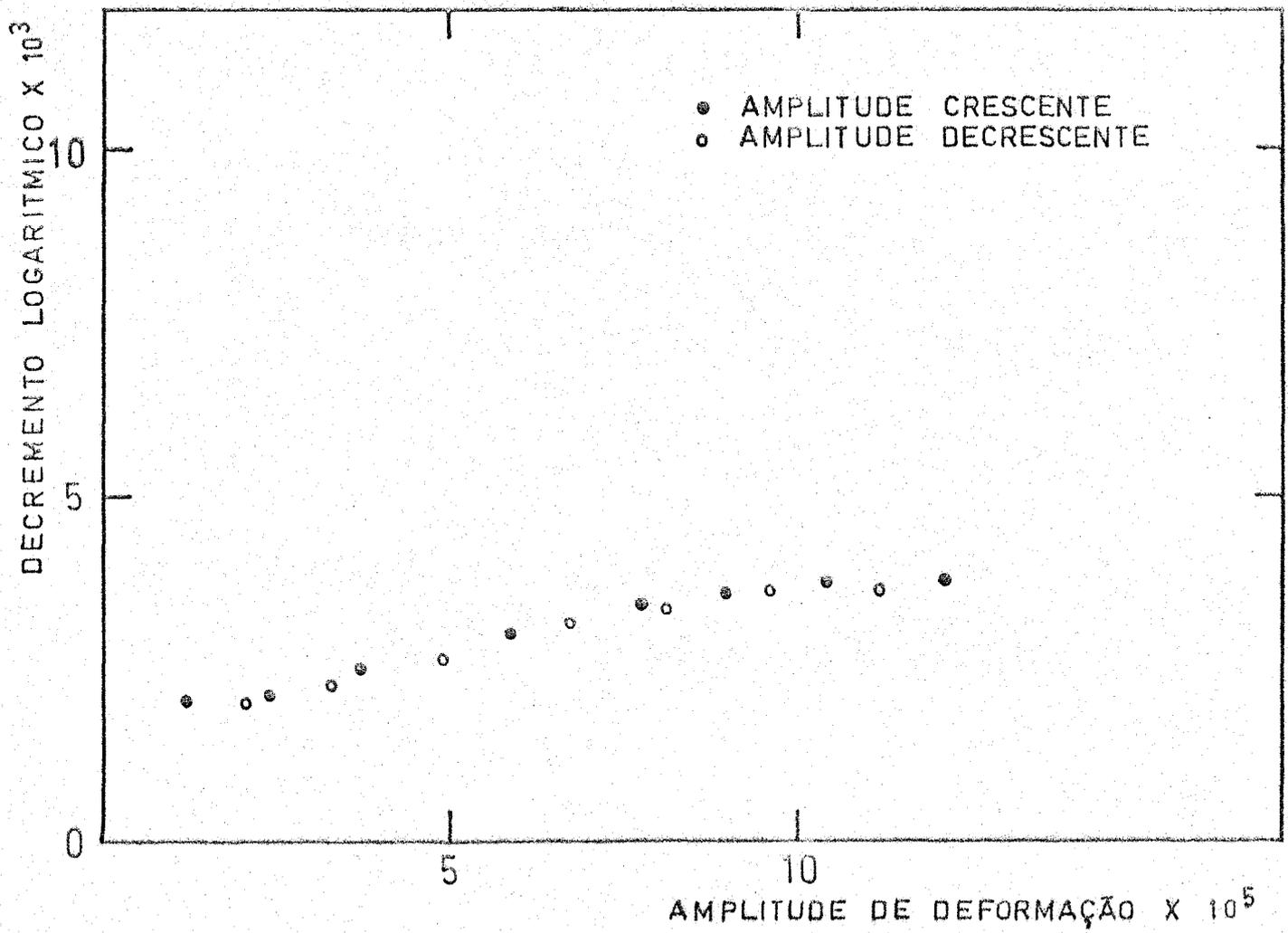


Figura II.6 - Atrito interno em função da amplitude de deformação.

10^{15} n/cm²). Nesta irradiação as amostras estavam colocadas dentro de tubos finos de quartzo e estes, envolvidos por um outro tubo também de quartzo, revestido com plástico. O resultado da experiência está representado pela curva a da figura II-7. Numa segunda irradiação, usamos mesmo tipo de envólucro para as amostras, mas entre o tubo maior de quartzo e o plástico, colocamos uma folha de Cd de 0.2 mm de espessura. O tempo de irradiação foi de 30 minutos e o resultado está apresentado pela curva b da figura II-7.

AMOSTRAS S - um minuto na guia de irradiação colocadas num porta-amostra de polietileno. Não apresentaram nenhum efeito de relaxação.

AMOSTRAS S-400 - um minuto na estação 1 (fluência $-1,8 \times 10^{14}$ n/cm²) também não apresentaram efeito de relaxação

2.9 ESTUDO DOS DEFEITOS INTRODUZIDOS PELA RADIAÇÃO

Quando se introduzem defeitos em sólidos, seja por dopagem, irradiação, ou outros métodos, é importante que se saiba qual a sua estabilidade em função da temperatura. A resposta desses defeitos quando solicitados de formas diferentes é também de grande valia na identificação dos mesmos. As experiências mencionadas nesta sub-seção e nas duas seguintes foram realizadas levando em consideração estes fatos.

Fizemos uma irradiação das amostras P, desta vez usando a estação 1 durante 1 minuto (fluência $-1,8 \times 10^{14}$ n/cm

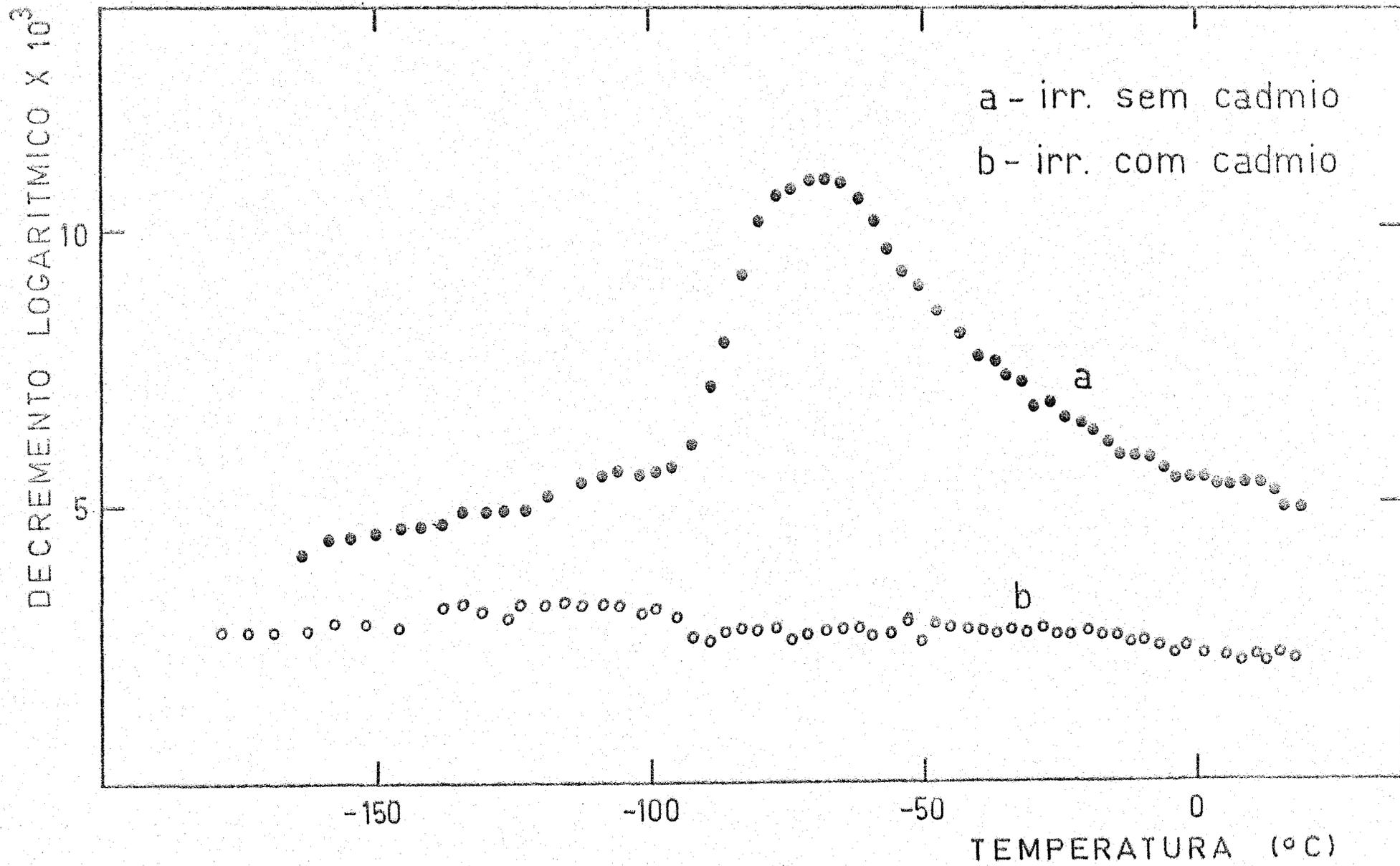


Figura II.7 - Atrito interno em função da temperatura para amostras irradiadas com neutrons.

e, em seguida, medidas de atrito interno e período da oscilação em função da temperatura. Para verificarmos o comportamento dos defeitos com a temperatura, submetemos a amostra a recozimentos isócronos de uma hora em temperaturas compreendidas entre a ambiente e 300°C . Todos estes recozimentos foram efetuados "in situ", isto é, com a amostra montada, e o tempo para voltar, das referidas temperaturas, até à temperatura ambiente de alguns minutos.

Na figura II-8 estão apresentadas as seguintes curvas, que representam o comportamento do atrito interno em função da temperatura.

- curva a - após irradiação
- curva b - após recozimento a 150°C
- curva c - após recozimento a 250°C
- curva d - após recozimento a 270°C

Na figura II-9, as curvas a e b representam, respectivamente, a variação do atrito interno e período de oscilação em função da temperatura, após o recozimento a 50°C .

O próximo passo foi verificarmos se o pico de relaxação correspondia a um pico de Debye, isto é, se podíamos associá-lo a um processo de relaxação simples. Para isto, através dos resultados anteriores, construímos os gráficos de

$$\Delta P/P_M \quad \text{e de} \quad \delta_M - \delta_0$$

em função da temperatura de recozimento. $\Delta P/P_M$ representa a variação do período de oscilação, figura II-9, sobre o período correspondente ao máximo do pico de atrito interno, e $\delta_M - \delta_0$ o máximo do pico, deduzido o fundo. Os resultados estão apresentados na figura II-10, curvas a e b, respectiva -

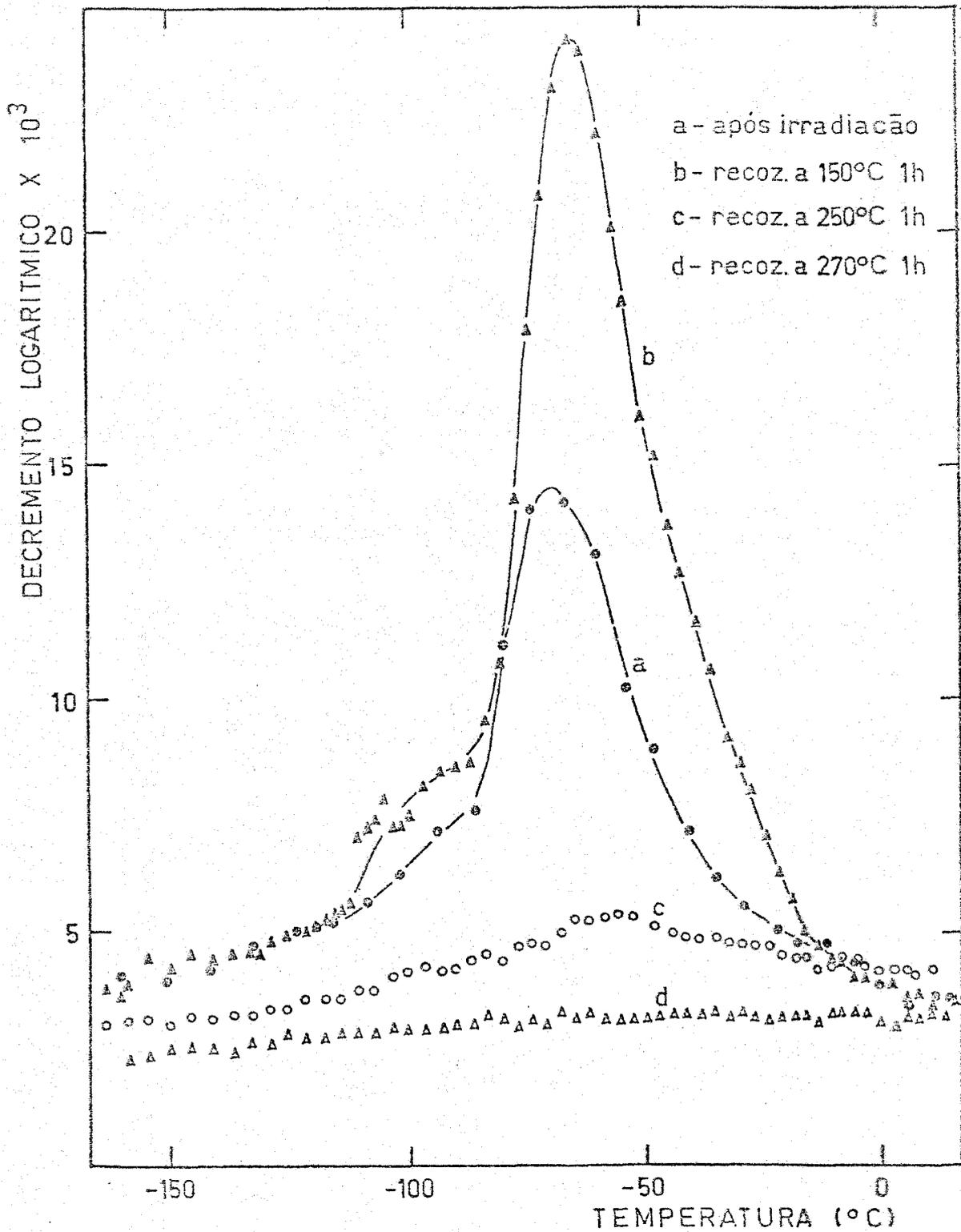


Figura II.8 - Atrito interno em função da temperatura para uma amostra irradiada com neutrons.

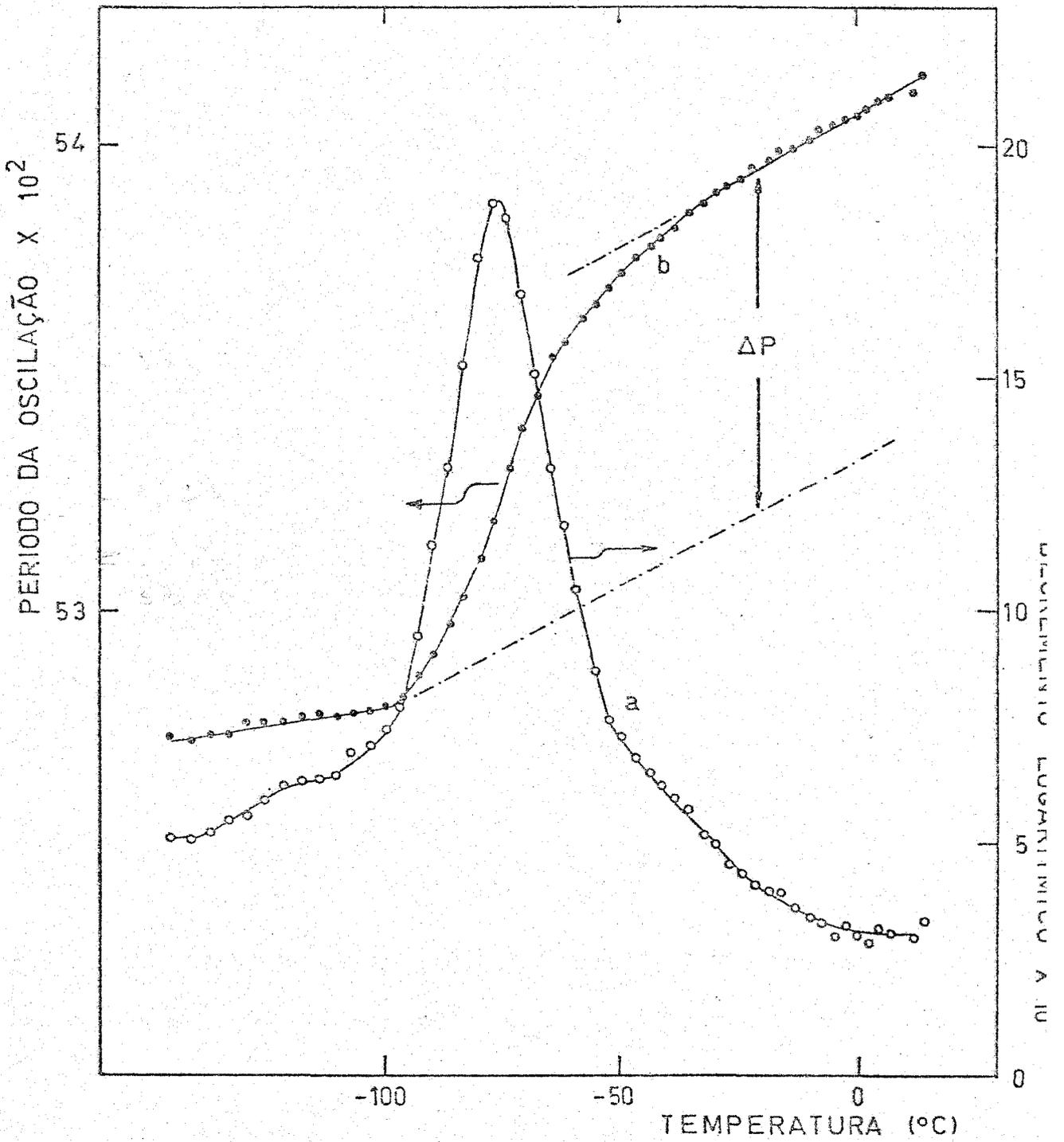


Figura II.9 - Período de oscilação e atrito interno em função da temperatura.

mente. Observamos, comparando as duas curvas, que $\Delta P/P_M \approx \delta_M - \delta_0$. Confrontando as equações (II.22) e (II.16) verificamos que as duas quantidades deveriam diferir de um fator π . Concluimos portanto, que o pico de atrito interno não corresponde a um processo de relaxação simples, caracterizado por um único tempo de relaxação e uma única energia de ativação, e que os métodos discutidos neste capítulo para a determinação da energia de ativação não são válidos. Uma das amostras que foram irradiadas como descrevemos, foi guardada por três meses em temperatura ambiente e não apresentou nenhum efeito de relaxação. Isto demonstra que o defeito se recoze a essa temperatura.

2.10 EFEITO DA DOPAGEM - AMOSTRA S-400

Estas amostras conforme mencionamos na sub-seção 2.4.2, não sofreram a irradiação prévia de gama. Para obtermos o maior número de complexos dipolares impureza-vacância - catiônica^(5,29) nesses cristais, submetemo-los a um recozimento inicial de uma hora a 400°C, seguido de resfriamento rápido. Após este recozimento, realizamos experiências de atrito interno, não verificando nenhum efeito de relaxação num intervalo de temperatura de -120 a 50°C, curvas a e b da figura II-11. Recozimento posterior "in situ" durante o mesmo tempo à temperatura de 250°C, com resfriamento até à ambiente, de vinte e quatro minutos, não provocou nenhuma alteração.

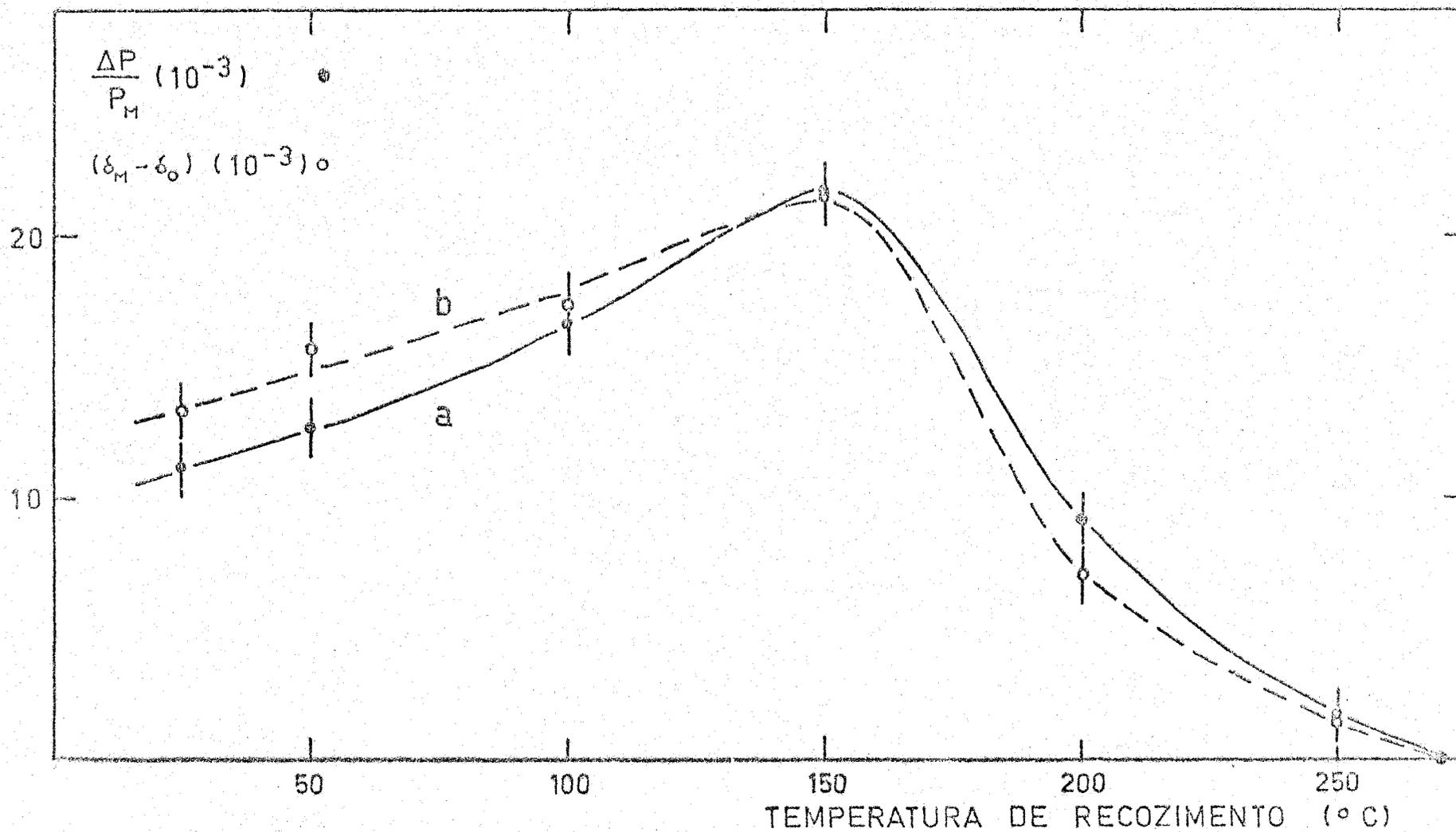


Figura II.10 - Variação relativa do período de oscilação e altura do pico de atrito interno com a temperatura de recozimento.

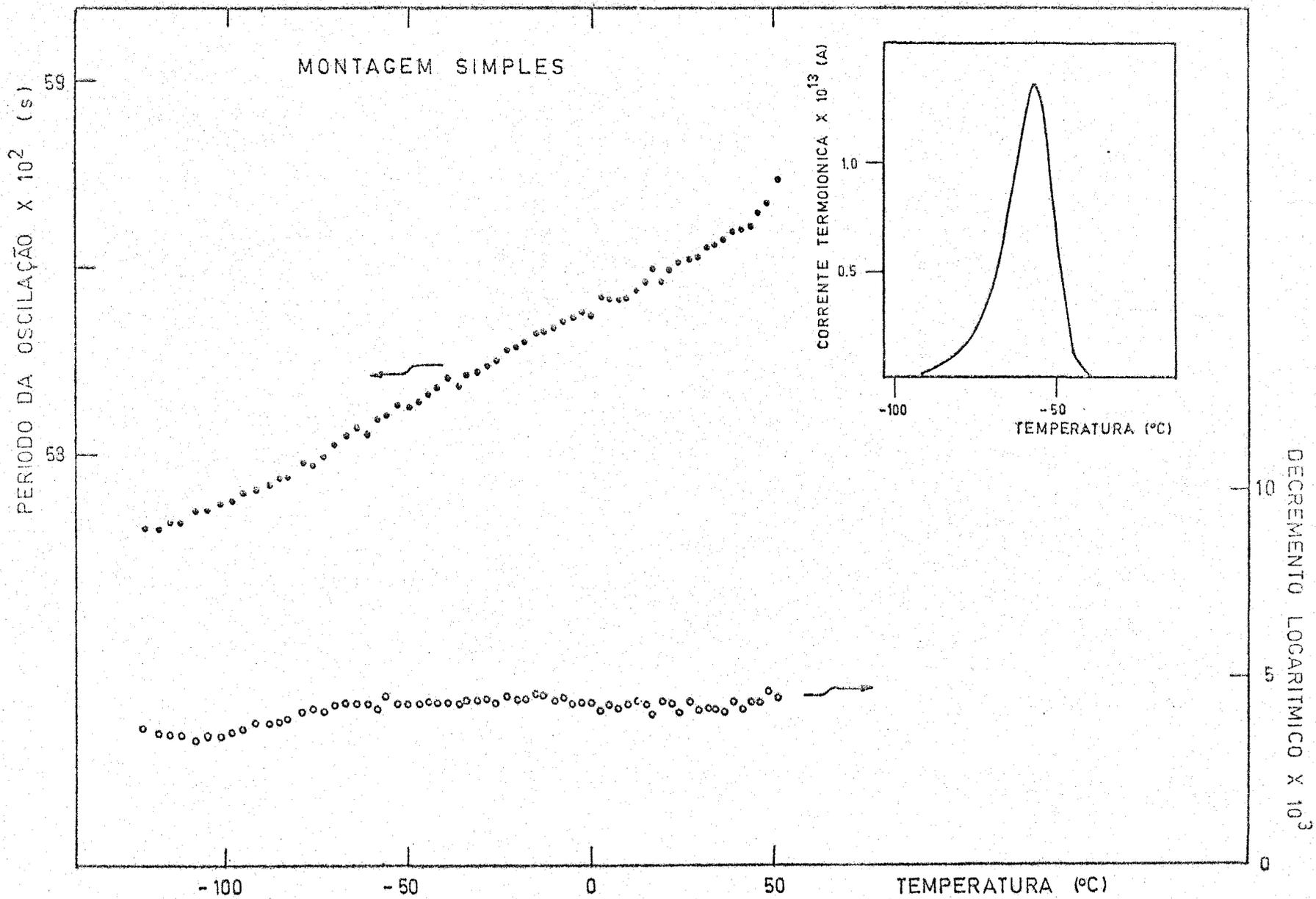


Figura II.11 - Atrito interno, período de oscilação e corrente termo-iônica (inserção) em função da temperatura.

2.11 MONTAGEM DUPLA

2.11.1 Considerações Gerais

Todas as experiências que realizamos até agora foram feitas com montagem simples, figura II-5, isto é, admitindo solicitação das amostras só em torção e a validade da equação (I.10). Em face dos resultados obtidos com as amostras S-400 e a incerteza até hoje não esclarecida sobre a posição relativa entre a impureza divalente e a vacância catiônica, se n^2 ou n^3 , resolvemos introduzir uma solicitação de flexão nas amostras. Optamos por uma montagem dupla, ou seja, duas amostras separadas igualmente do eixo de torção do pêndulo, - conforme figura II-12.

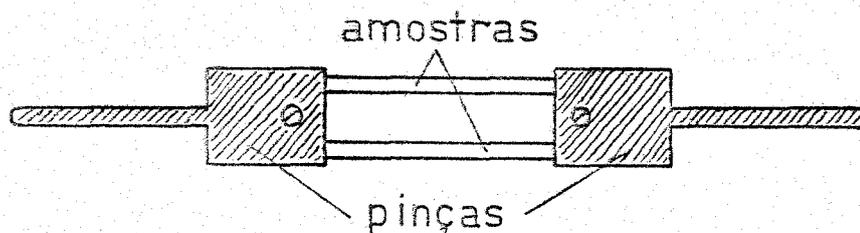


Figura II.12 - Montagem dupla

As razões que nos levaram a proceder de tal forma são as seguintes:

- 1) Uma expressão análoga à equação (I.8), mas levando em consideração uma tensão uniaxial, fornece o módulo de Young, em qualquer direção do cristal

$$E^{-1} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44}) \Gamma \quad (\text{II.25})$$

É vantajoso usar as seguintes combinações lineares das constantes S_{ij}

$$\begin{aligned} S &= S_{44} \\ S' &= 2(S_{11} - S_{12}) \\ S'' &= S_{11} + 2 S_{12} \end{aligned}$$

onde S' é o inverso do módulo de cisalhamento para uma tensão de cisalhamento no plano (110) na direção $[\bar{1}\bar{1}0]$ e S'' igual a $1/3$ da compressibilidade hidrostática⁽⁴³⁾.

Obtemos assim

$$E^{-1} = \frac{S' + S''}{3} - (S' - S) \Gamma \quad (\text{II.26})$$

e em presença de relaxação, as equações (I.10) e (II.26) fornecem

$$\delta G_{\langle 100 \rangle}^{-1} = \delta S \quad (\text{II.27})$$

$$\delta E^{-1} = \frac{\delta S' + \delta S''}{3} - (\delta S' - \delta S) \Gamma \quad (\text{II.28})$$

Se admitirmos que a relaxação não provoca nenhuma "reação", isto é, transformação de dipolos n^2 para n^3 e vice-versa, não existe então relaxação hidrostática e $\delta S'' = 0$. Além disso, devido à montagem dupla sabemos que existe uma componente de tensão uniaxial na direção do tipo $[100]$, o que

nos leva a escrever a equação (II.28) da seguinte forma

$$\delta E_{\langle 100 \rangle}^{-1} = \frac{\delta S'}{3} \quad (\text{II.29})$$

Podemos verificar que, se aplicarmos uma tensão uniaxial na direção $[111]$ no cristal, a equação (II.28) será idêntica à equação (II.27), a menos de um fator $1/3$. Teremos então $\delta G_{\langle 100 \rangle}^{-1} = \delta S = 3 \delta E_{\langle 111 \rangle}^{-1}$ o que significa que, em termos de relaxação uma tensão em torção com eixo da amostra na direção $[100]$ é idêntica, a menos da magnitude, a uma tensão uniaxial segundo a direção $[111]$. Podemos verificar ainda que, se os dipolos forem do tipo n^3 , isto é, dipolos tetragonais $\langle 100 \rangle$, $\delta S = 0$ para este tipo de tensão, pois as três orientações possíveis para o dipolo formam ângulos iguais com a direção da tensão. Portanto esta não poderá separar as energias livres, e conseqüentemente as ocupações das três orientações do dipolo. A experiência representada pela figura II-11 confirmaria estas afirmações. Por outro lado, uma tensão uniaxial na direção do tipo $[100]$, para este tipo de dipolo apresenta $\delta S' \neq 0$ e portanto é de se esperar relaxação. Esta tensão seria introduzida através da montagem dupla.

- 2) Da equação (I.8), variando o eixo da amostra podemos obter $\delta G^{-1} = f(\delta S')$ para direções do eixo da amostra diferentes das do tipo $[100]$ e conseqüentemente esperar relaxação. Entretanto, seria necessário cortar as amostras o que não tínhamos condições de fazer.

2.11.2 Amostras H

Após o recozimento de uma hora a 400°C , montamos duas amostras de mesmas dimensões, conforme figura II-12. Os resultados da medida estão apresentados na figura II-13, onde as curvas a e b representam a variação do atrito interno e do período de oscilação em função da temperatura, respectivamente. Observamos a existência de um processo de relaxação.

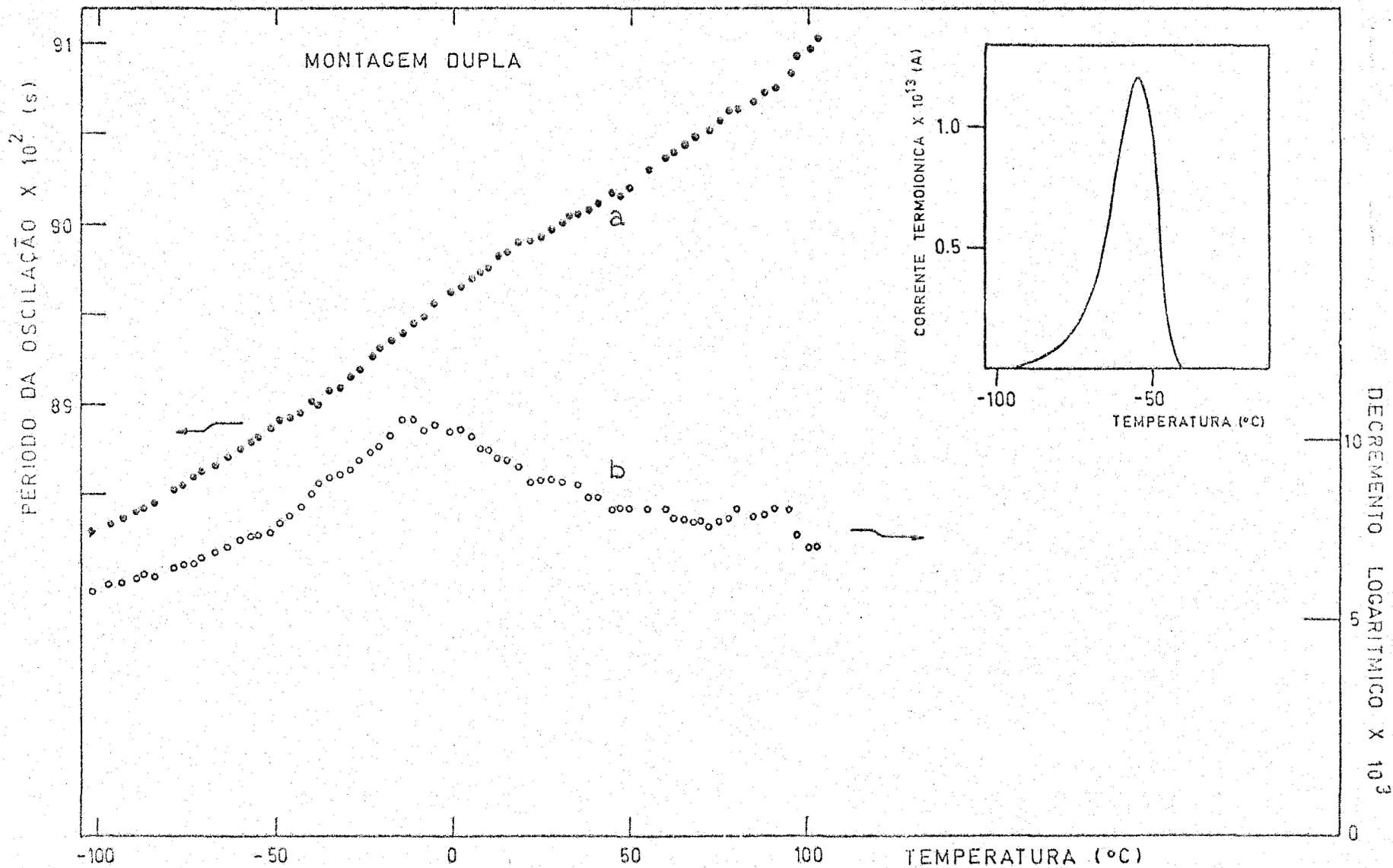


Figura II.13 - Atrito interno, período de oscilação e corrente termoiônica (inserção) em função da temperatura.

C A P Í T U L O I I I

3.1 M É T O D O D A C O R R E N T E T E R M O I Ô N I C A (C T I)

3.1.1 Descrição

O método da corrente termoiônica foi introduzido - por Bucci e Fieschi em 1964^(6,7).

Consiste em medir-se a corrente de despolarização - de um dielétrico quando o mesmo é aquecido após ter sido polarizado. A polarização é induzida através da aplicação de um campo elétrico, a uma certa temperatura e em seguida, o dielétrico é resfriado rapidamente com o campo aplicado. Após desligar-se o campo, o dielétrico é aquecido com velocidade constante.

O processo de uma medida é o seguinte: orientam-se os dipolos por meio de um campo elétrico E' a uma temperatura T_p . Em seguida, resfria-se rapidamente a amostra, com o campo aplicado, até à temperatura T_0 na qual os dipolos não conseguem se desorientar. Suprime-se então o campo elétrico e a amostra ligada a um eletrômetro sensível, é aquecida com velocidade constante. A corrente de despolarização é registrada em função da temperatura.

A cada temperatura, a densidade de corrente $j(T)$ se escreve:

$$j(T) = \frac{-dP(T)}{dt} \quad (\text{III.1})$$

No caso de um único tipo de dipolos não interagentes (cinética de reorientação monomolecular) caracterizados por um tempo de relaxação da forma:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (\text{III.2})$$

e por uma velocidade de aquecimento constante, obtem-se explicitando (III.1)

$$j(T) = N_d \frac{\mu^2 \cdot E'}{3 k T_p} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{1}{\tau_0 b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (\text{III.3})$$

onde N_d é o número de dipolos por unidade de volume, μ é o momento dipolar de um dipolo, E é a energia de ativação e $b = dT/dt$ a velocidade de aquecimento.

A análise da corrente de despolarização permite obter, a partir de uma única medida, os parâmetros característicos do dipolo estudado, isto é, E e τ_0 .

Com efeito, mostra-se facilmente que:

- a) A corrente de despolarização tem a forma de um pico assimétrico, cujo máximo está situado à temperatura T_m dada por:

$$T_m^2 = \frac{E \tau(T_m) b}{k} \quad (\text{III.4})$$

- b) A área delimitada pelo pico é:

$$\int_{T_0}^{\infty} j(T) dT = N_d \frac{\mu^2 E'}{3 k T_p} \left[1 - \exp \left(- \frac{t_p}{\tau(T_p)} \right) \right]$$

onde t_p é o tempo de polarização à temperatura T_p .
 A verificação da lei de estabelecimento da polarização em função de t_p permite controlar o caráter monomolecular da cinética de desorientação dos dipolos e dá ao mesmo tempo uma medida direta de $\tau(T_p)$. Este também pode ser deduzido da expressão (III.4) se E e τ_0 forem conhecidos.

- c) A energia de ativação E pode ser determinada sobre todo o intervalo de temperatura coberto pelo pico. A cada temperatura tem-se, de (III.1)

$$j(T) = \frac{-dP(T)}{dt} = \frac{P(T)}{\tau(T)} = \frac{P(T)}{\tau_0} \exp(-E/kT)$$

onde $P(T)$ é a polarização que ainda resta na amostra à temperatura T , ou seja,

$$P(T) = P_0 - \int_{T_0}^T j(T) dT$$

Introduzindo $j'(T) = \frac{P_0}{P(T)} j(T)$, obtem-se:

$$\log j'(T) = \text{constante} - (E/kT) \quad (\text{III.5})$$

sobre todo o intervalo de temperatura coberto pelo pico.

3.1.2 Cálculo dos parâmetros característicos da corrente termoiônica.

O programa⁽⁴⁴⁾ usado para a determinação dos parâmetros das curvas de corrente termoiônica baseia-se na teoria apresentada na sub-seção 3.1.1 . Sabendo a temperatura do máximo da corrente termoiônica (equação III.3) em $di(T)/dT = 0$, calculamos uma série de pares de valores de E e τ_0 , usando III.4 e verificando em seguida qual destes pares melhor ajusta a curva experimental com o mínimo desvio quadrático médio. De posse deste par de valores e utilizando a equação, determinamos o número de dipolos. Para avaliar a integral na equação III.3, usamos em todos os cálculos, a aproximação sugerida por Squire⁽⁴⁵⁾. Esta aproximação é

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT')dT' = T \exp(-X) [(X + C_1)/(X^2 + C_2X + C_3)]$$

onde $X = E/kT$, $C_1 = 3,0396$, $C_2 = 5,0364$ e $C_3 = 4,1916$ e é válida para valores de $X \geq 10$, o que é verificado no nosso caso, como veremos adiante.

Por último, comparamos a corrente experimental e calculada, em todo o intervalo de temperatura usando os valores do desvio médio correspondentes à curva experimental que apresentava o menor desvio quadrático médio. Os resultados estão apresentados na sub-seção 3.2.8 , figuras III-11 e III-12 .

A linguagem empregada foi Fortran IV para o computador IBM/370.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Aparelhagem

A câmara de medida, figura III-1, é de aço inoxidável e permite trabalharmos num vácuo de 10^{-2} Torr, usando uma bomba de vácuo mecânica. Um dos eletrodos está colocado em contacto com a massa do sistema, que funciona como terra, e o outro colocado entre o cristal e uma peça de teflon para evitar tanto problemas elétricos como térmicos. O fato de a fonte fria (ou quente) estar ligada somente a um dos eletrodos acarreta um gradiente de temperatura entre as duas faces do cristal de 3°C , no máximo, durante o aquecimento da amostra. O cristal é mantido em sua posição através de uma mola.

O resfriamento ou aquecimento da amostra é feito por meio de um tubo de admissão onde colocamos nitrogênio líquido ou uma resistência aquecida por efeito Joule. A taxa de aquecimento usada foi de aproximadamente $0,07^{\circ}\text{K/s}$ para evitar gradientes térmicos consideráveis na amostra.

A temperatura é determinada através de um termo-par de cobre constantan soldado à placa suporte do cristal e ligado a um registrador de duas penas STRIP CHART RECORDER - modelo 7100 BM da HEWLETT PACKARD. Acoplado a este registrador existe um módulo de temperatura modelo 17502A, também da mesma firma que serve como referência de temperatura linearizando a resposta T versus fem do termopar. O termopar foi aferido à temperatura do nitrogênio líquido, gelo seco e 0°C .

As correntes de despolarização, que são da ordem de 10^{-13} Ampêres, foram medidas com um eletrômetro KEITHLEY 610c

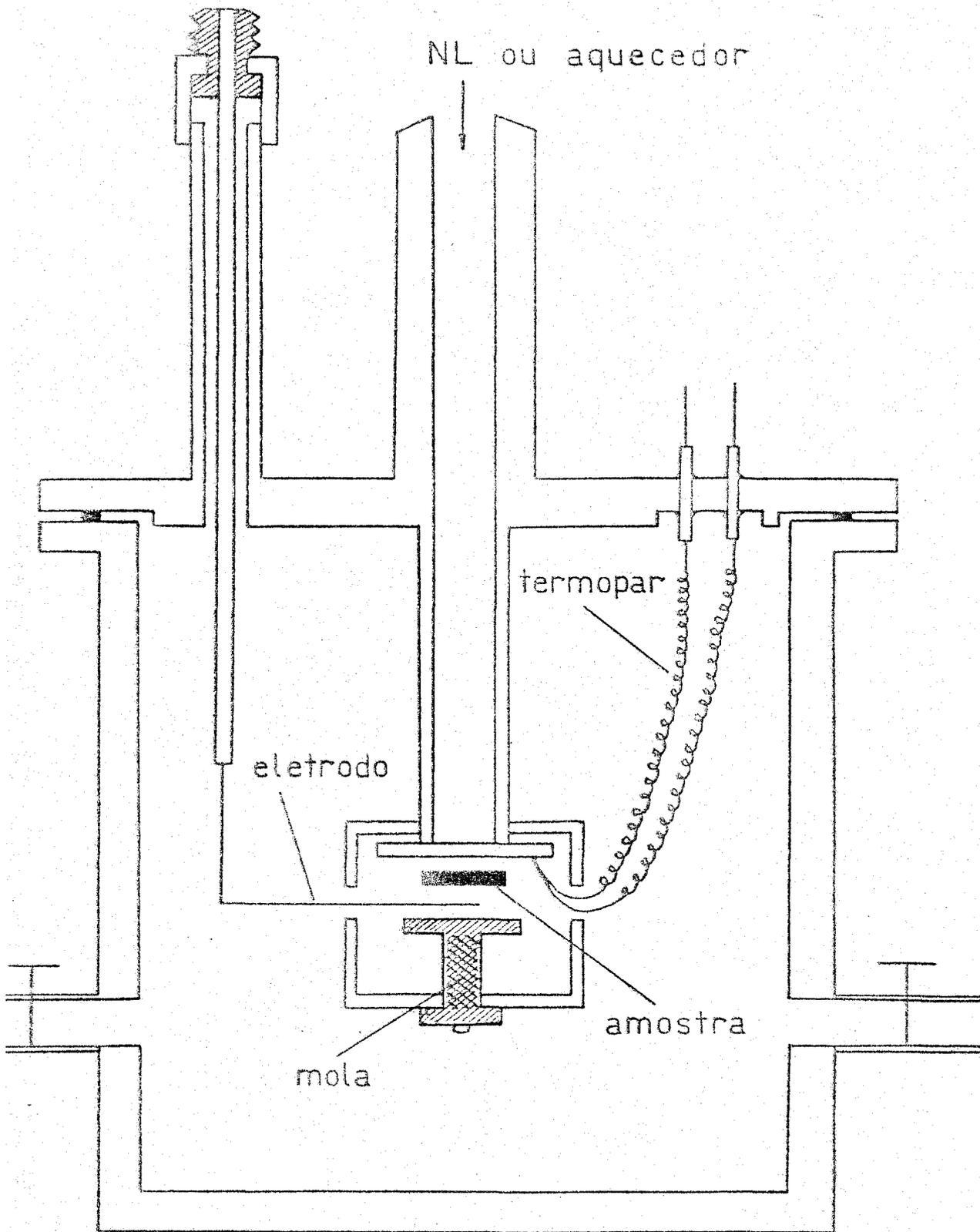


Figura III.1 - Câmara de medida de corrente de despolarização

acoplado com o registrador de duas penas já mencionado. Na escala utilizada, a impedância de entrada do eletrômetro era de 10^{11} ohms.

O esquema do circuito elétrico de medida da CTI está representado na figura III-2.

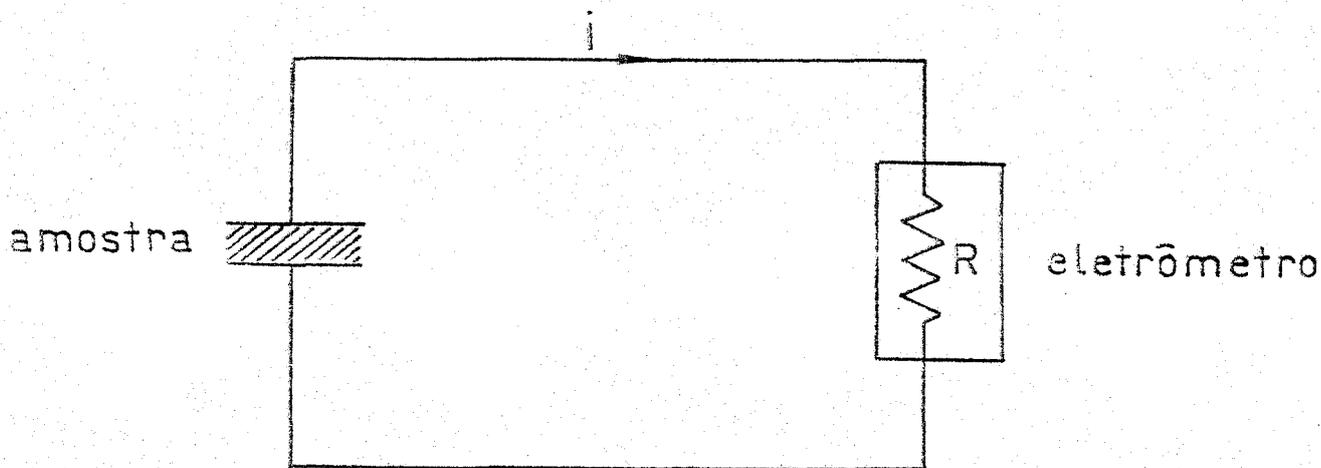


Figura III.2 - Circuito elétrico de medida da corrente termoiônica.

A tensão de polarização é fornecida por uma fonte de alta tensão modelo 245 de KEITHLEY.

3.2.2 Cristais utilizados em corrente termoiônica

Utilizamos os cristais descritos em 2.4.1, embora as amostras P apresentassem alguma dificuldade na obtenção das medidas, pois este bloco foi clivado de tal forma que as dimensões não eram adequadas para medidas de CTI. Clivamos as amostras em direções do tipo $[100]$ e as suas dimensões aproximadas variaram de $0,4$ a 1 cm^2 de área e de $0,8$ a $1,0 \text{ mm}$

de espessura. Após a clivagem receberam um tratamento térmico de uma hora a 600°C embora algumas tenham sido recozidas a 400°C para comparação com resultados de atrito interno. Estes recozimentos foram efetuados no ar e o resfriamento até à temperatura ambiente demorava de dois a três minutos. Em seguida foram pintadas com grafite para melhorar o contato elétrico.

3.2.3 Polarização das amostras

Polarizamos as amostras a aproximadamente -50°C , ou seja, um pouco acima do pico de corrente termoiônica. Verificamos que uma ligeira variação na temperatura de polarização não alterava a curva. O tempo de polarização foi de três minutos e a descida até à temperatura do nitrogênio líquido, demorava cerca de dois minutos. O campo elétrico aplicado foi da ordem de 600 V por milímetro de espessura do cristal. A escolha da temperatura e tempo de polarização e do campo aplicado foi baseada no trabalho de Laj⁽⁸⁾ que também usou LiF dopado com Mg.

3.2.4 Resultados obtidos após o recozimento

Após o recozimento medimos a corrente termoiônica para as amostras S, S-100 e H. Os resultados obtidos estão apresentados na figura III-3, curvas a, b e c, respectivamente. Consideramos estes resultados como obtidos antes da irradiação. A amostra S-100 serviu como padrão, pois não fizemos nenhum tipo de análise para saber quais os tipos e quan

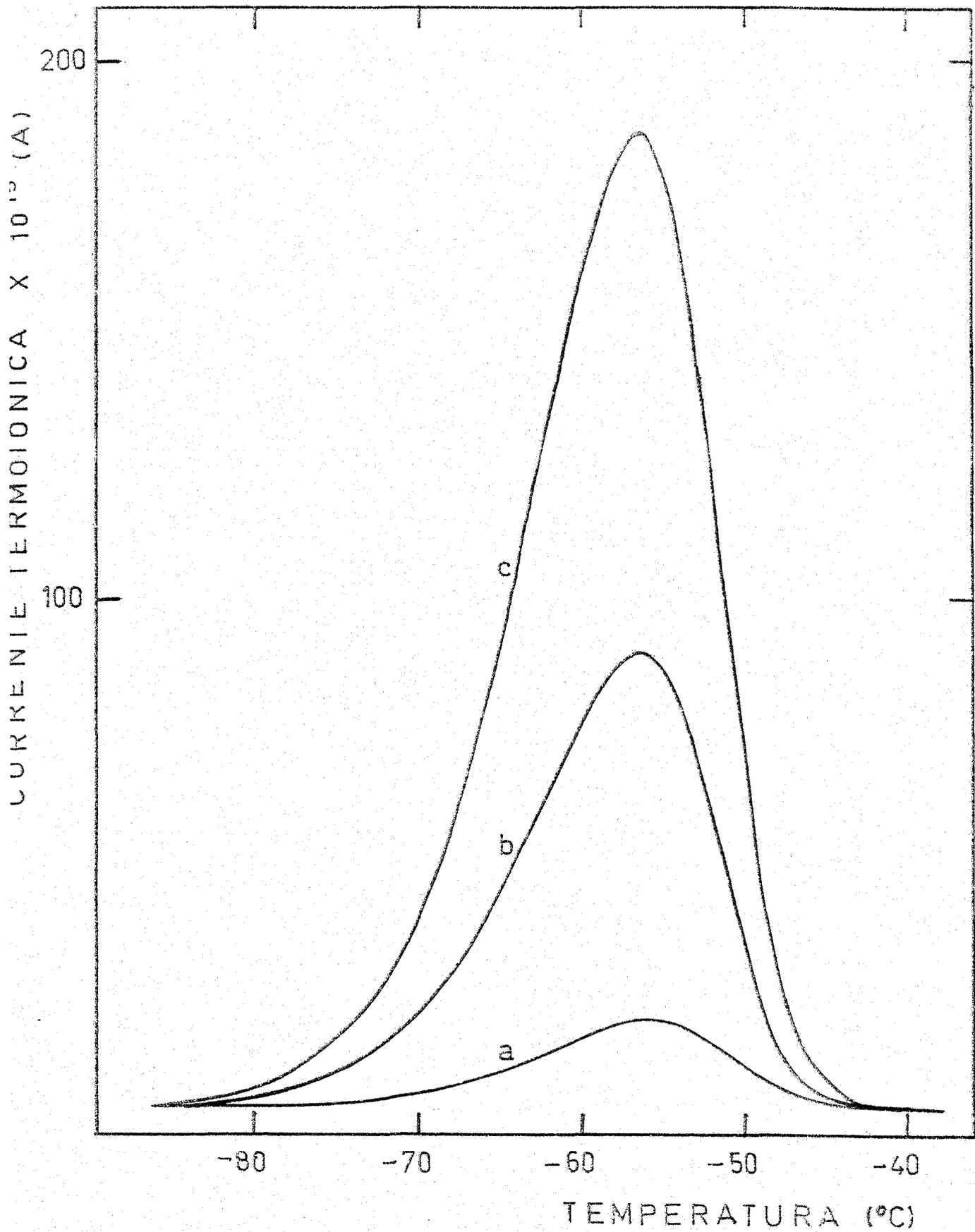


Figura III.3 - Corrente termoiônica em função da temperatura para três tipos de amostras.

tidades de impurezas presentes em nossas amostras, mas admitimos⁽⁵⁾ que a impureza principal é o magnésio.

Algumas amostras S apresentaram uma corrente aproximada de $7 \cdot 10^{-15}$ Ampères a -100°C e esta corrente não se modificou até próximo à temperatura ambiente. Esta discrepância aparente entre amostras do mesmo lote (S) pode ser explicada em termos da distribuição de impurezas durante o crescimento do cristal.

3.2.5 Escolha das fluências de neutrons térmicos

Para a escolha das fluências de neutrons térmicos, baseamo-nos no trabalho realizado por Petiau⁽⁵⁾, que estudou os efeitos de irradiação com neutrons térmicos em cristais de LiF puro e dopado com magnésio, através da técnica de relaxação dielétrica. Para fluências superiores a aproximadamente $5 \cdot 10^{16}$ neutrons/cm², ela observa a existência de dois domínios de relaxação, um a frequências baixas e outro a altas frequências. Faz um estudo da variação destes domínios com recozimentos sucessivos a temperaturas compreendidas entre 130 e 500°C .

As fluências de neutrons térmicos que usamos em nossas amostras variaram de 10^{14} a 10^{17} neutrons/cm². Na tabela I estão colocados: local da irradiação, fluxo de neutrons térmicos, tempo de irradiação e fluência.

TABELA I

LOCAL	FLUXO (n/cm ² s)	TEMPO (s)	FLUÊNCIA (n/cm ²)
Estação 1	$3,0 \cdot 10^{12}$	90	$2,7 \cdot 10^{14}$
		1800	$5,4 \cdot 10^{15}$
Guia de irradiação	$1,3 \cdot 10^{13}$	7200	$1,3 \cdot 10^{17}$

3.2.6 Resultados apresentados pelas curvas de corrente termoiônica após a irradiação

FLUÊNCIA: $2,7 \times 10^{14}$ neutrons/cm²

As amostras S que apresentavam uma corrente de fundo aproximadamente constante de 7×10^{-15} Ampères após o recozimento, não apresentaram nenhuma alteração com esta irradiação.

As amostras H apresentaram uma diminuição na altura do pico (curva b da figura III-4) em relação à curva obtida após o recozimento inicial (curva a da mesma figura).

FLUÊNCIA: $5,4 \times 10^{15}$ n/cm²

As amostras S apresentaram uma diminuição na altura do pico (curva b da figura III-5) mas não podemos afirmar quantos picos existem devido à baixa resolução dos mesmos.

Nas amostras H o pico praticamente desaparece - (curva b da figura III-6).

FLUÊNCIA: $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²

Após esta irradiação, tanto as amostras S como as H apresentaram dois novos picos: um a baixas temperaturas e outro aproximadamente à mesma temperatura que o pico existente após o recozimento inicial, curvas a da figura III-7 e III-8, respectivamente.

3.2.7 Variacão das Curvas de Corrente Termoiônica com Recozimentos

Para observarmos o comportamento dos defeitos existentes após a irradiação, com a temperatura, realizamos vários recozimentos de uma hora a temperaturas compreendidas entre 150 e 600°C.

A figura III-4 apresenta as seguintes curvas, para uma amostra H (fluência - $2,7 \times 10^{14}$ n/cm²).

- curva c - após recozimento a 150°C
- curva d - após recozimento a 300°C
- curva e - após recozimento final a 600°C

A figura III-6 apresenta as seguintes curvas, para uma amostra H (fluência - $5,4 \times 10^{15}$ n/cm²).

- curva a - após recozimento inicial a 600°C
- curva c - após recozimento a 150°C
- curva d - após recozimento a 300°C
- curva e - após recozimento a 600°C

A figura III-7 apresenta as seguintes curvas, para uma amostra S (fluência - $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²). Todos os recozimentos para esta amostra, tiveram a duração de 30 minutos.

- curva b - após recozimento a 150°C
- curva c - após um segundo recozimento a 150°C
- curva d - após recozimento a 300°C
- curva e - após recozimento a 500°C

Não apresentamos nesta figura a curva referente ao recozimento efetuado a 400°C porque não apresentou nenhuma variação na corrente de fundo neste intervalo de temperatura.

A figura III-8 apresenta as seguintes curvas, para

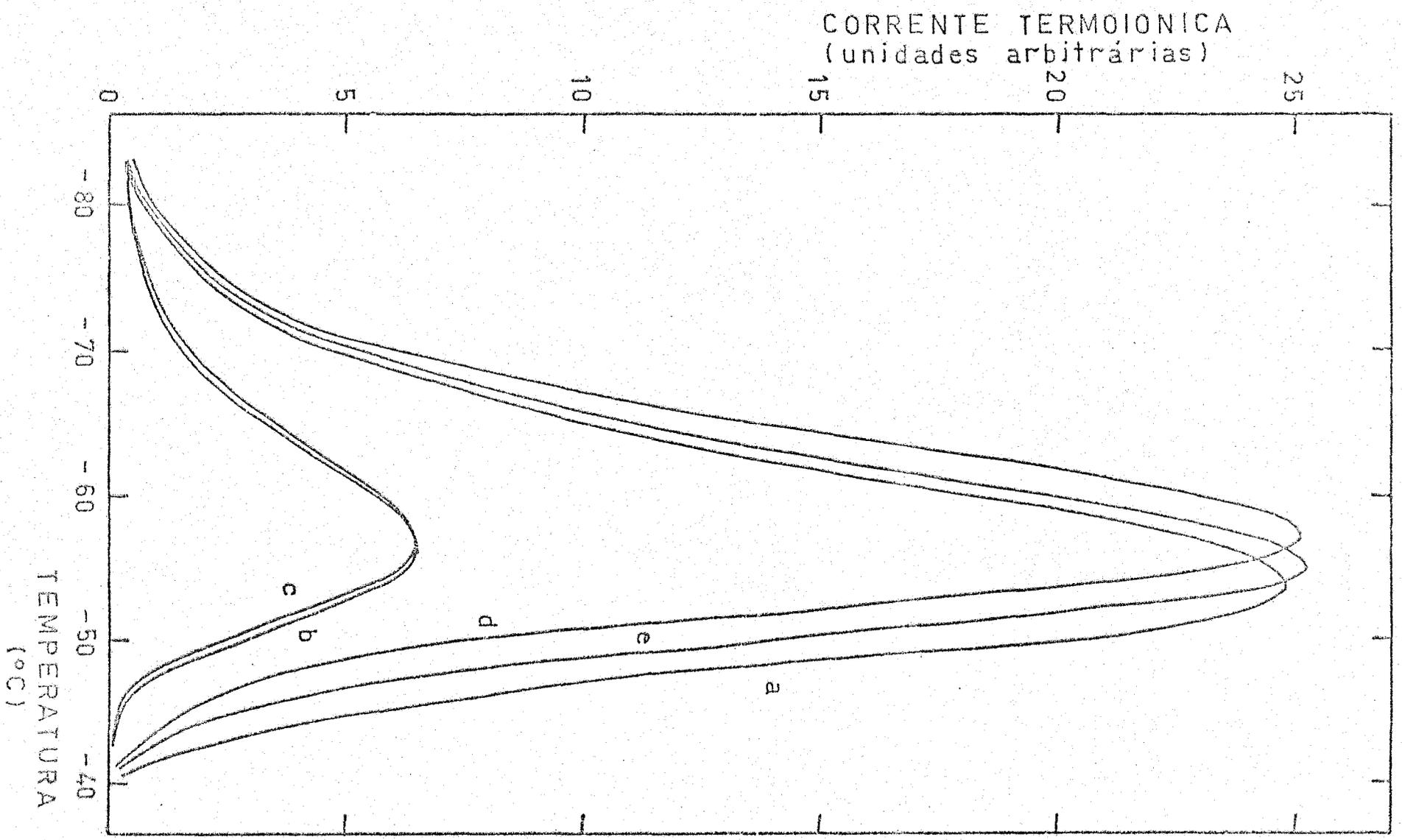


Figura III.4 - Corrente termoiónica em função da temperatura para uma amostra H. (Fluência $2,7 \times 10^{14}$ n/cm²) 72.

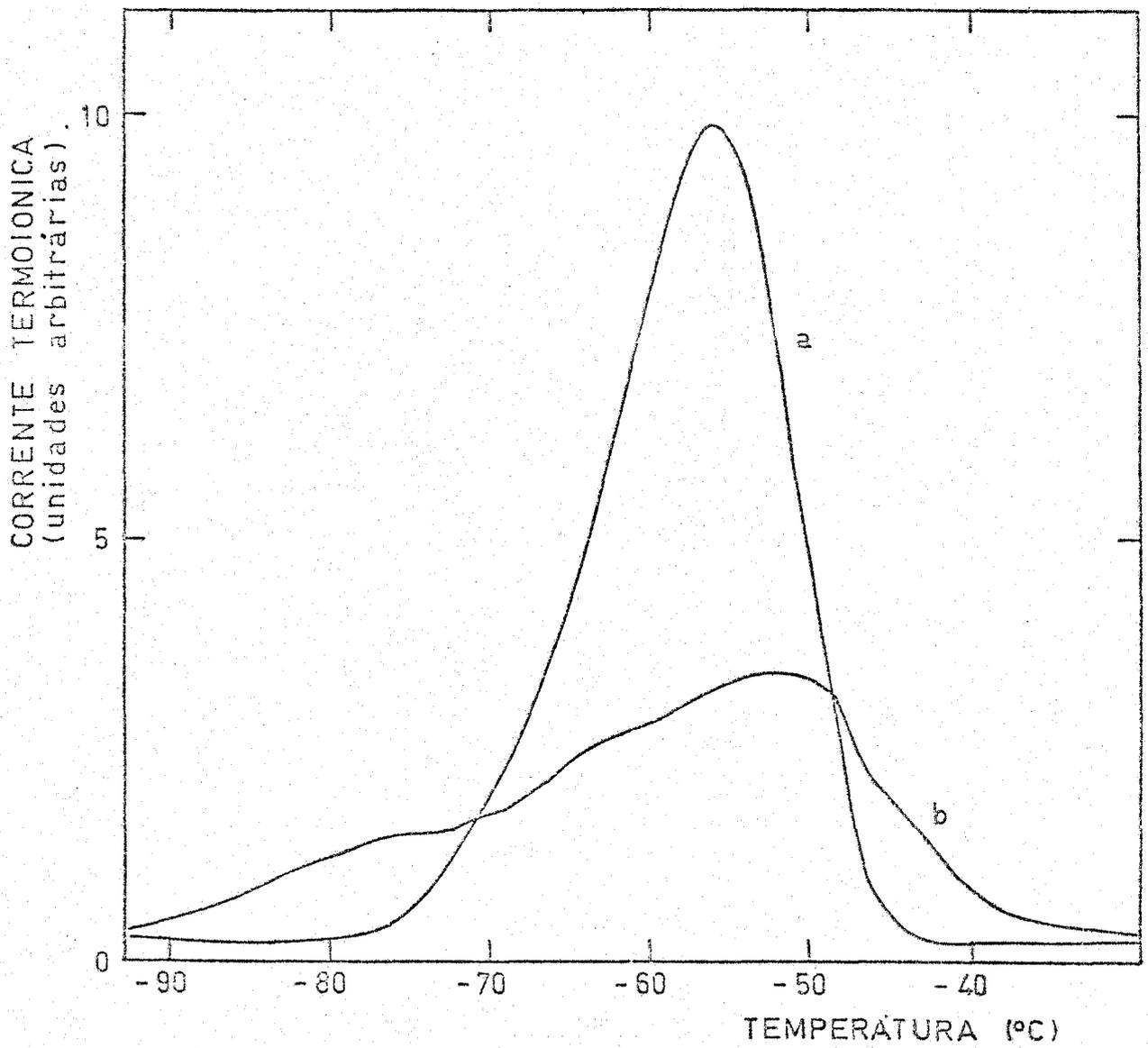


Figura III.5 - Corrente termoiônica em função da temperatura para uma amostra S (Fluência $5,4 \times 10^{15} \text{ n/cm}^3$)

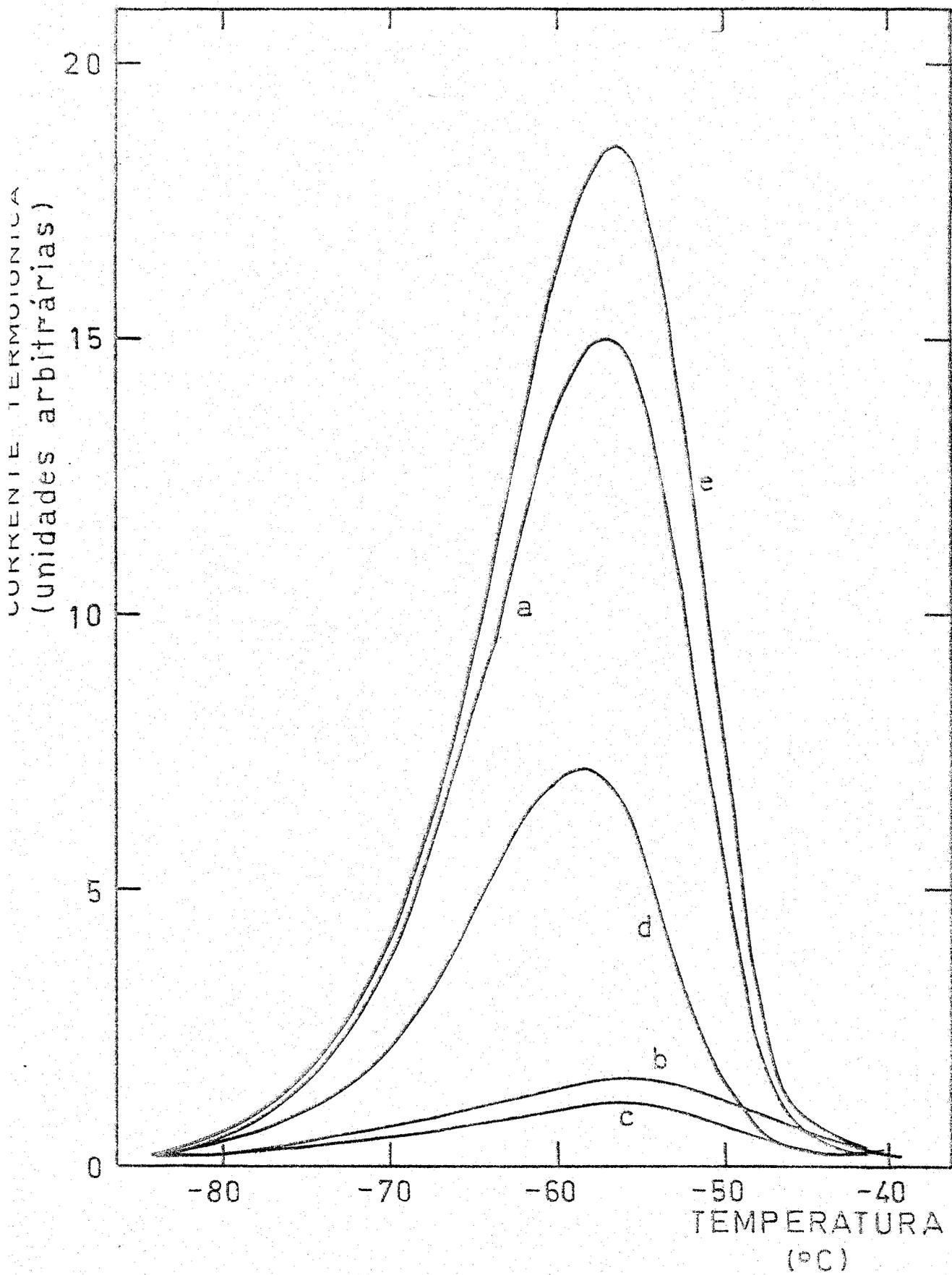


Figura III.6 - Corrente termoiônica em função da temperatura para uma amostra H (Fluência $5,4 \times 10^{15} \text{ n/cm}^3$)

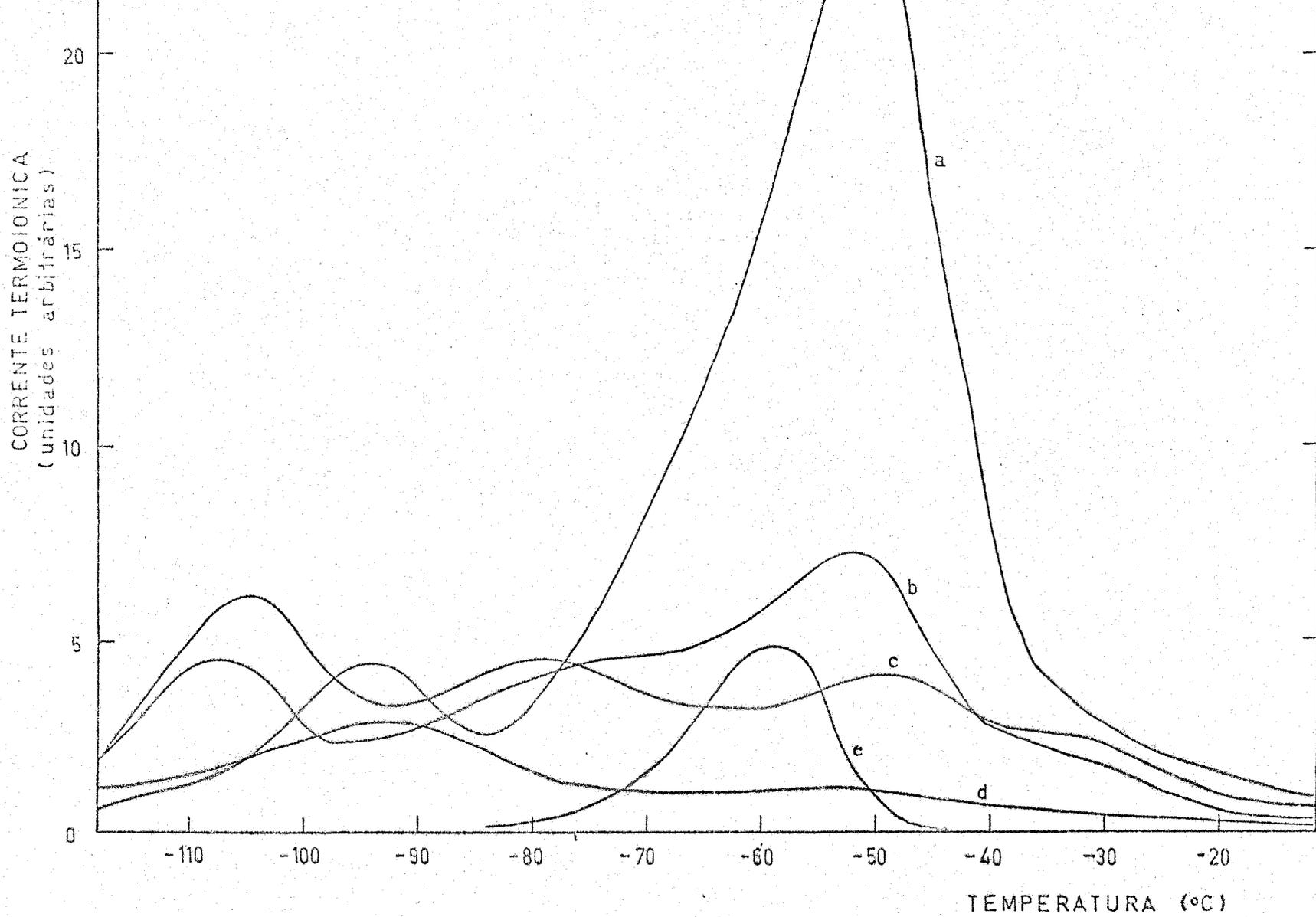


Figura III.7 - Corrente termoiônica em função da temperatura para uma amostra S.
 (Eletrodos - 1.3×10^{17} n/cm²)

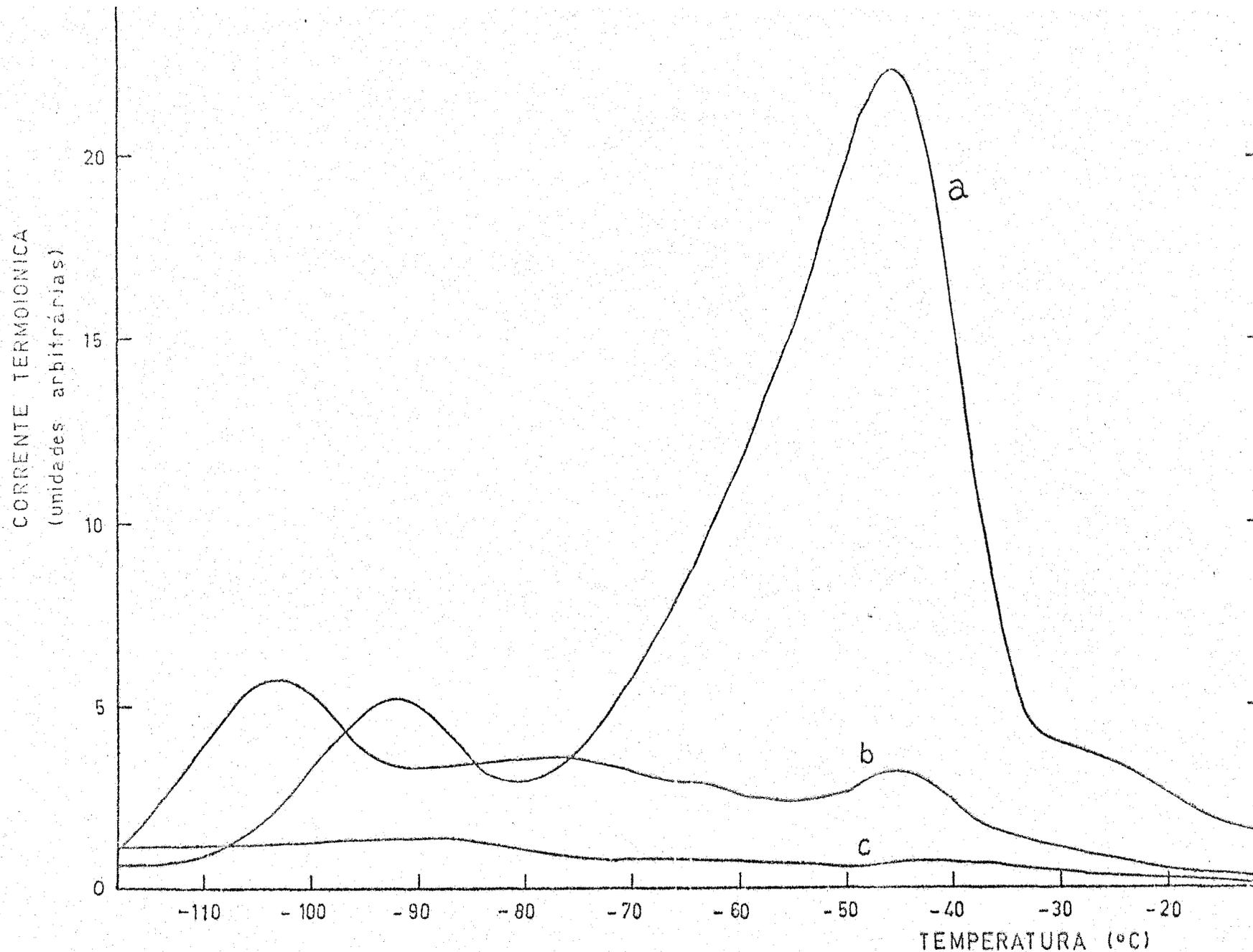


Figura III.8 - Corrente termoiônica em função da temperatura para uma amostra H.
 (Fluência - $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²)

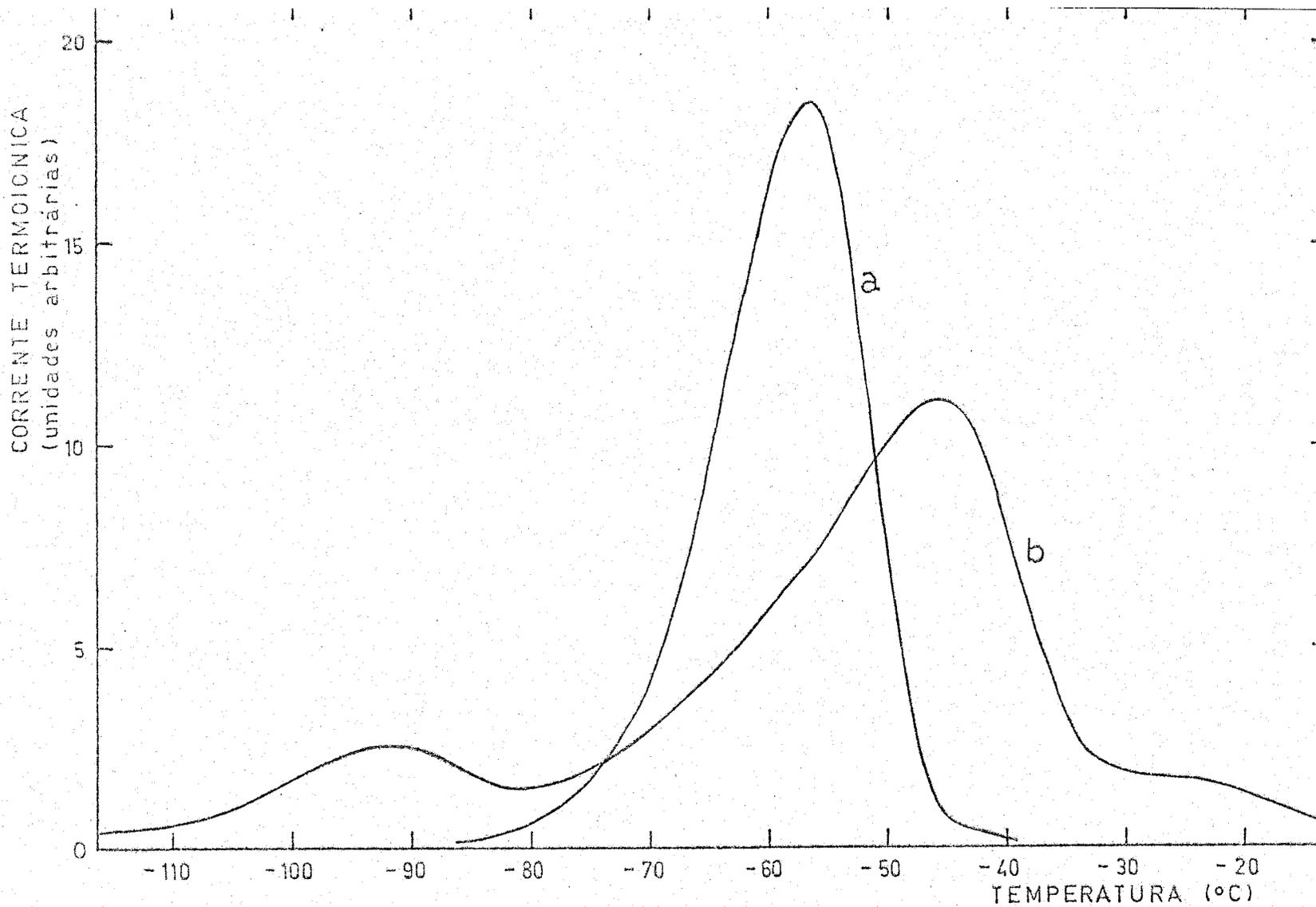


Figura III.9 - Corrente termoiônica em função da temperatura para uma amostra H.
(Fluência - $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²).

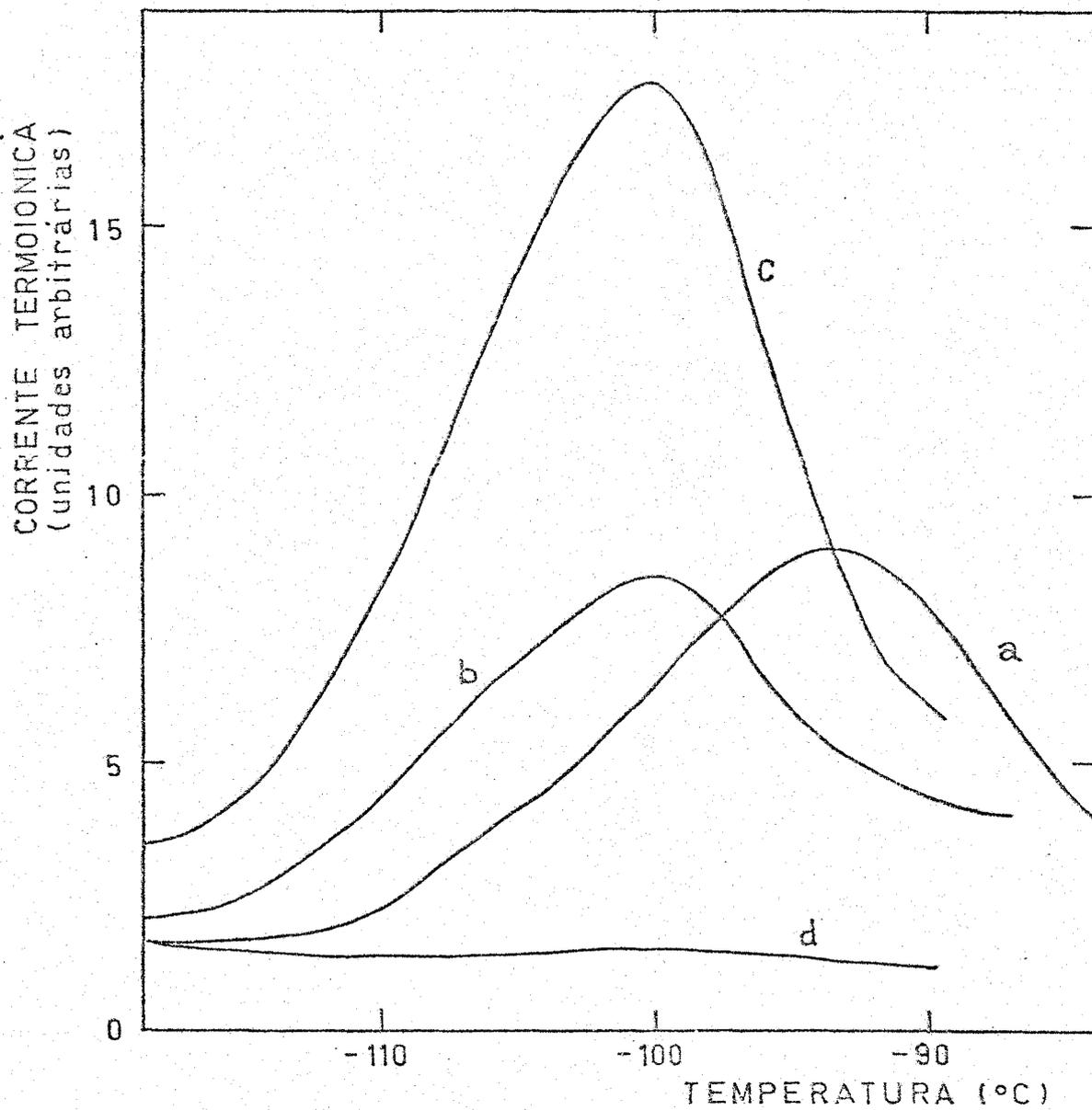


Figura III.10 - Corrente termoiónica em função da temperatura para uma amostra H . (Fluência - $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²).

uma amostra H (fluência - $1,3 \times 10^{17}$ n/cm²).

curva b - após recozimento a 150°C

curva c - após recozimento a 280°C durante 30 minutos.

Após recozimento de uma hora a 500°C, verificamos que aparece novamente o pico existente antes da irradiação, obtido em seguida ao recozimento inicial.

Ainda para esta amostra, as curvas a e b da figura III-9 representam as experiências feitas após recozimento inicial a 600°C e após irradiação, respectivamente.

A figura III-10 apresenta a evolução do pico de baixas temperaturas com recozimentos de 30 minutos, após a irradiação, para uma amostra S.

curva a - após irradiação

curva b - após recozimento a 150°C

curva c - após um segundo recozimento a 150°C

curva d - após recozimento a 280°C

As inserções nas figuras II-11 e 13 representam as curvas de corrente termoiônica para duas amostras S-400 e H, respectivamente, recozidas durante 1 hora a 400°C e resfriadas rapidamente para a temperatura ambiente.

3.2.8 Valores dos Parâmetros Característicos da Corrente Termoiônica através do Computador

Usando o programa descrito na sub-seção 3.1.2 obtemos os valores da energia de ativação e tempo de relaxação fundamental que estão apresentados na tabela II. Para maior clareza convencionamos chamar o pico que aparece na maioria das amostras após o recozimento de uma hora a 600°C, de pico

I . Os picos II e III são aqueles que aparecem nas amostras - irradiadas com fluência de $1,3 \times 10^{17}$ n/cm², sendo que o pico II está localizado a temperaturas mais baixas.

TABELA II

AMOSTRA	PICO	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (eV)	TEMPO DE RELAXAÇÃO (seg)	Nº DE CURVAS LEVANTADAS
H	I	$0,65 \pm 0,02$	$(5 \pm 2) 10^{-14}$	12
S 100	I	$0,65 \pm 0,02$	$(4 \pm 3) 10^{-14}$	3
H	II	$0,32 \pm 0,01$	$(5 \pm 3) 10^{-8}$	5
S	II	$0,33 \pm 0,01$	$(5 \pm 2) 10^{-8}$	4

Não relacionamos o pico III na tabela II porque não se ajusta a uma curva de corrente termoiônica correspondente a um único processo e as tentativas de sua resolução foram infrutíferas.

Nas figuras III-11 e 12 está representada a diferença percentual entre os valores calculados e experimentais da corrente termoiônica em função da temperatura para os picos I e II , respectivamente.

Podemos verificar agora que a imposição feita por Squire⁽⁴⁵⁾ para a validade da aproximação da integral, ou seja, $X \geq 10$, é satisfeita. De fato, temos para o pico I,

$$E/kT = \frac{0,32}{0,861 \times 10^{-4} \times 173} \approx 21 \quad \text{e para o pico II}$$

$$E/kT = \frac{0,65}{0,861 \times 10^{-4} \times 217} \approx 35.$$

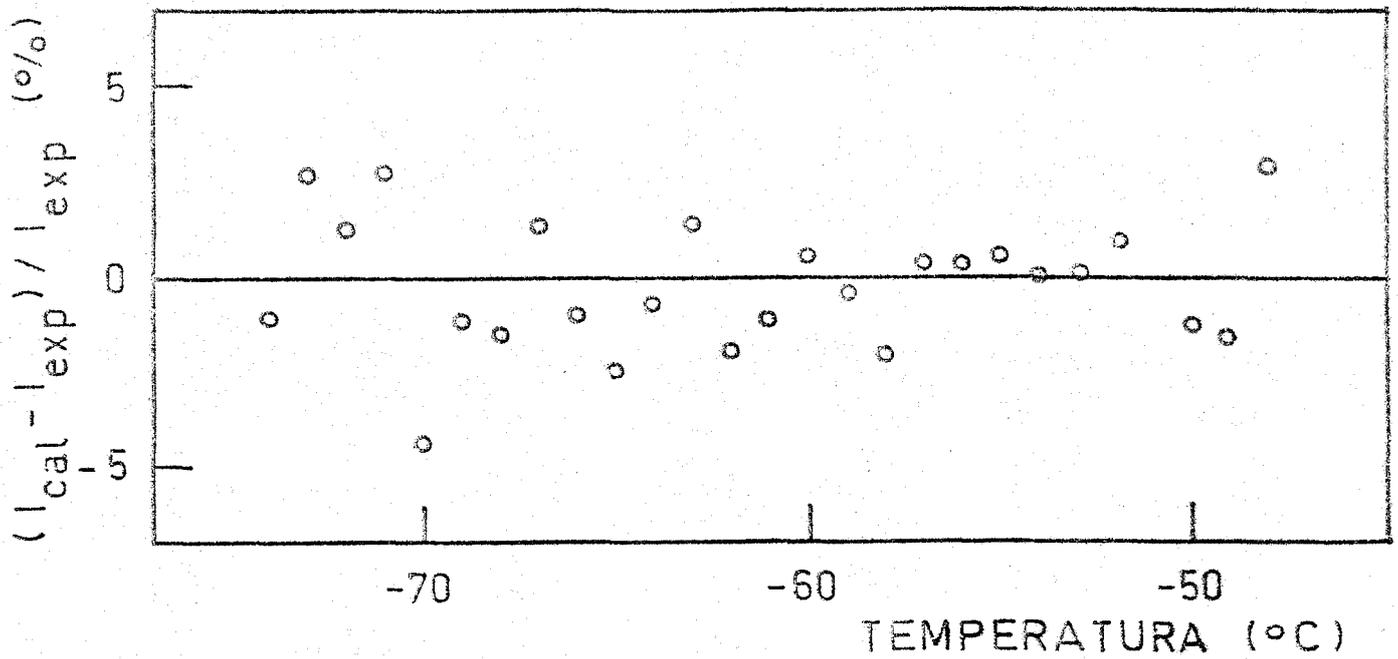


Figura III.11 - Diferença percentual entre os valores calculados e experimentais da corrente termoiônica em função da temperatura para o pico I .

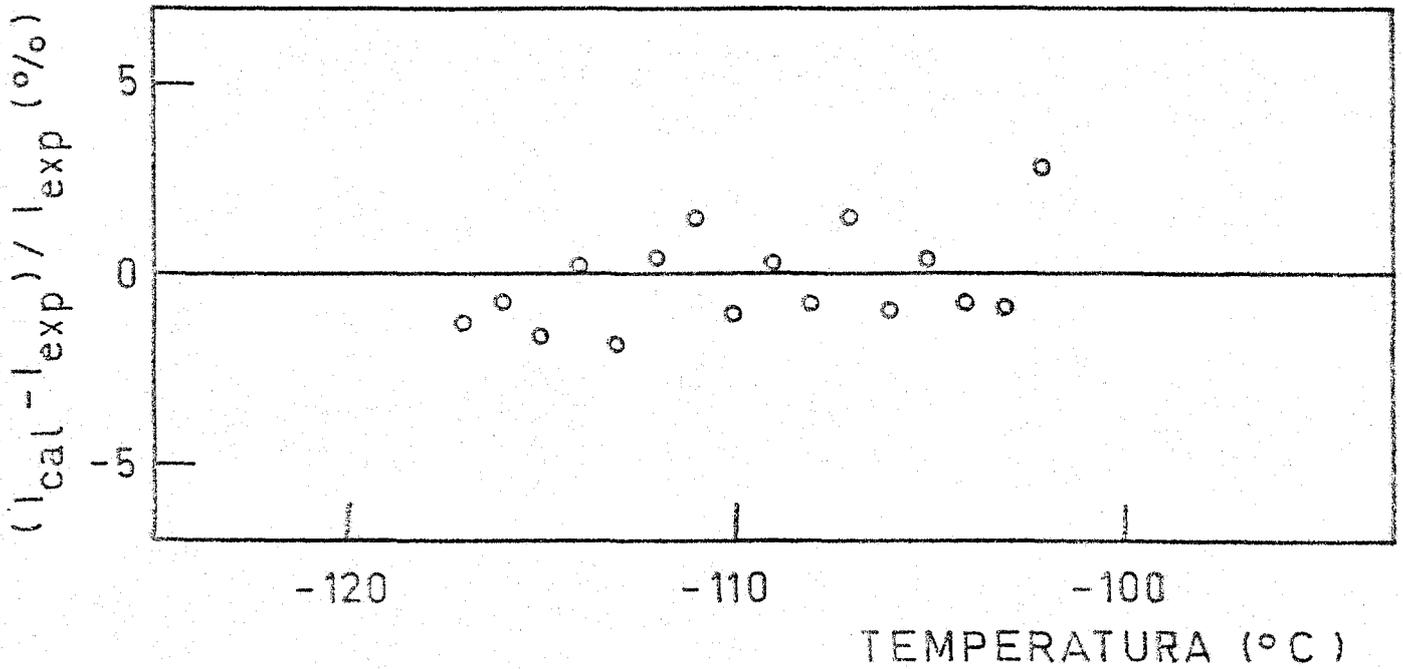


Figura III.12 - Diferença percentual entre os valores calculados e experimentais da corrente termoiônica em função da temperatura para o pico II .

C A P Í T U L O I V

4.1 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1.1 Resultados de Atrito Interno

4.1.1a Efeito da irradiação

As experiências iniciais de atrito interno, figuras II-7(a) e II-8 , confirmam a existência de um único pico, após irradiação com fluência aproximada de 10^{15} n/cm², num intervalo de temperatura desde a ambiente até -150°C. Embora a temperatura do máximo seja inferior à encontrada por Politov,⁽¹⁰⁾ acreditamos tratar-se dos mesmos defeitos. Os resultados obtidos, irradiando-se as amostras com revestimento de Cadmio , demonstram que os responsáveis pela formação deste tipo de defeitos, são os neutrons térmicos. De fato, analisando a tabela III⁽¹⁶⁾ verificamos que a contribuição dos neutrons intermediários e rápidos para a reação (n, α) é de apenas 6,52% ao passo que a de térmicos 93,48%. Como a irradiação com Cadmio bloqueia os neutrons térmicos, é de se esperar pouca eficiência da referida reação, e a criação de defeitos seria realizada através de outro tipo de interação. A figura II-7(b) mostra que, se esta hipótese for verdadeira, o número de defeitos criados é insuficiente para ser detectado .

TABELA III

Seções de choque efetivas do ${}^6\text{Li}$ para a reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ e a contribuição porcentual de diferentes espectros de neutrons para esta reação.

NEUTRONS	INTERVALO DE ENERGIA ΔE	SEÇÃO DE CHOQUE EFETIVA σ_{ef} (b)	CONTRIBUIÇÃO PORCENTUAL PARA REAÇÃO (n, α)
têrmicos	$10^{-5}\text{eV} < E < 0,45\text{eV}$	1570,0	93,48
intermediários	$0,45\text{eV} < E < 1\text{ MeV}$	109,0	6,49
rápidos	$1\text{ MeV} < E < 10\text{ MeV}$	0,368	0,03
intermediários + rápidos	$0,45\text{eV} < E < 10\text{ MeV}$	109,0	6,52
espectro total	$10^{-5}\text{eV} < E < 10\text{ MeV}$	1569,7	100,00

Concluimos então, que os complexos observados através de atrito interno são provenientes da reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$, e em sua maioria devidos aos produtos de fissão, partícula alfa e trítio, conforme sub-seção 1.4.3. Entretanto, este conhecimento ainda é insuficiente para sabermos qual a estrutura e os componentes desses defeitos.

Uma das maneiras de obtermos mais informações é observando a dependência da temperatura na formação e aniquilação dos defeitos. Para isso, realizando recozimentos isócronos a temperaturas entre a ambiente e 300°C , verificamos a sua evolução. Na figura II-8 apresentamos somente quatro cur

vas por questão de clareza, mas pelas experiências realizadas podemos afirmar que, até aproximadamente 150°C , o número de defeitos aumenta, passando a diminuir em seguida e não sendo mais detetável a partir de -270°C . Para entendermos este comportamento, é conveniente subdividirmos o intervalo de temperatura em três regiões. A primeira, entre a temperatura ambiente e aproximadamente 150°C , a segunda até próximo de 280°C e a terceira, acima desta última temperatura. Resta -nos saber agora, qual é a estabilidade dos diversos defeitos criados durante a irradiação, nestas três regiões.

1a. região: Engloba parte da faixa de temperatura onde pode ocorrer a liberação de elétrons (ou buracos) armadilhados. Sabemos que, parte da energia depositada no cristal durante a irradiação, é armazenada na forma de elétrons (ou buracos) armadilhados em estados metastáveis. As armadilhas podem ser imperfeições cristalinas, tais como, vacâncias, linhas de deslocamentos, átomos de impurezas isolados ou agregados, etc... Quando o cristal é aquecido, os elétrons de uma determinada armadilha recebem energia da vibração da rede e, podem eventualmente passar para a banda de condução onde permanecerão até serem recapturados ou recombinarem - se com buracos também armadilhados, com a possível emissão de luz. Existe ainda a possibilidade de um tunelamento dos elétrons para centros de recombinação próximos, sem a passagem intermediária para a banda de condução. A probabilidade de ocorrência destes processos, com exceção do tunelamento, é dependente da temperatura e pode produzir o que se chama curva de emissão ou termoluminescência. Se observarmos as curvas de emissão, figura IV-1, para cristais de $\text{LiF}^{(29,46)}$, verifi

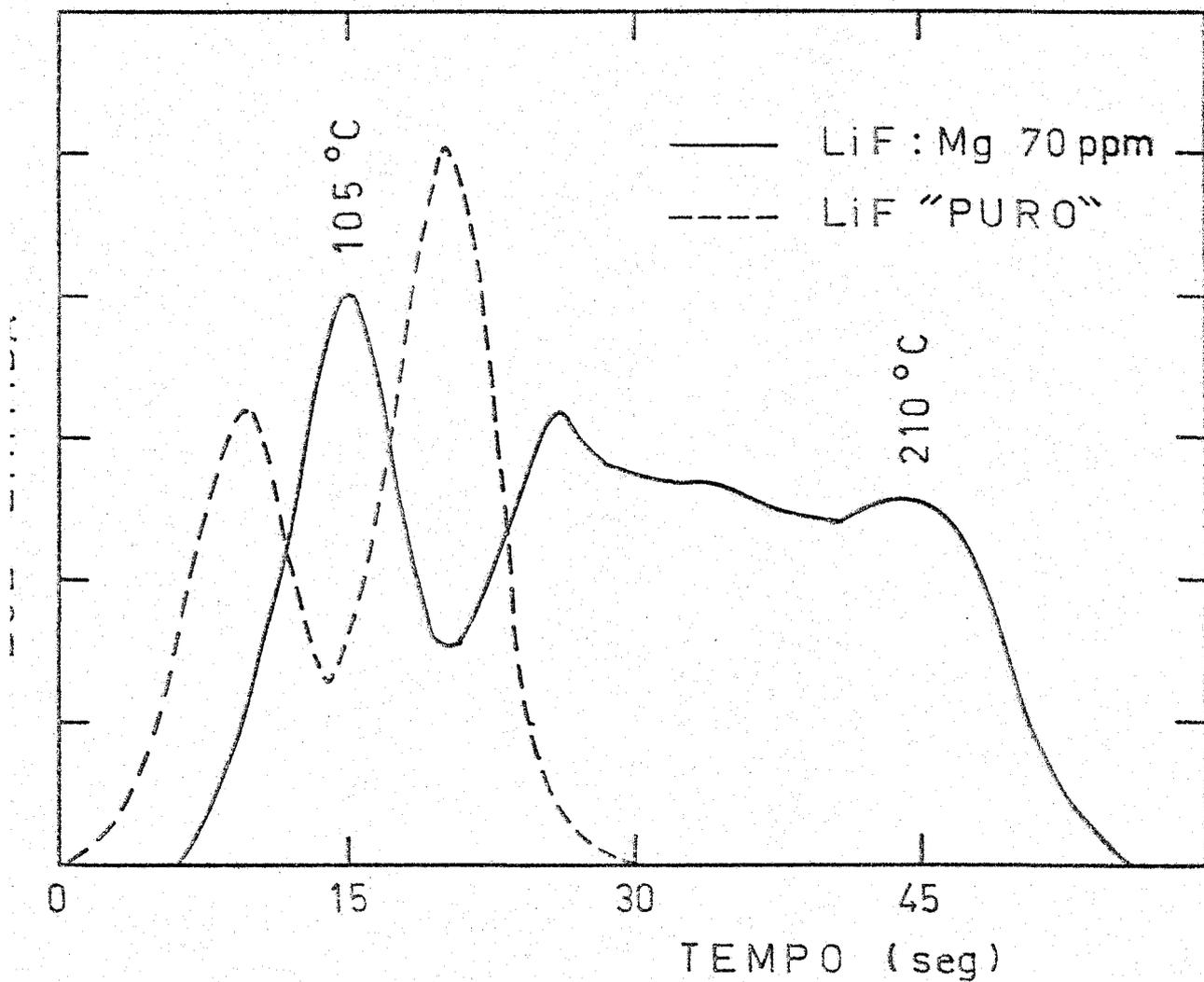


Figura IV.1 - Curvas de emissão termoluminescente (Ref.29)

caremos que existem pelo menos dois picos termoluminescentes compreendidos entre a temperatura ambiente e -150°C , e que estes aparecem em temperaturas diferentes para as amostras puras e dopadas. Embora estas amostras tenham sido irradiadas somente com radiação gama, acreditamos que para a irradiação com gama e neutrons a situação não seja muito diferente. Neste sentido estamos fazendo experiências para esclarecer este ponto e, experiências preliminares confirmaram este fato, Isto significa que, em termos eletrônicos, alguns defeitos criados por irradiação estão se modificando nesta faixa de temperatura, e o mais importante, que estes defeitos são diferentes para amostras puras e contendo Mg. Geralmente, quando uma certa distribuição de carga é modificada num cristal iônico, há uma relaxação para um novo estado de equilíbrio. Esta relaxação, embora provocada por mudanças eletrônicas, é também, em geral, uma relaxação elástica. Poderíamos então admitir que, um defeito inicialmente não interagente com a tensão aplicada, passaria, com esta transformação, a possuir um campo de deformação que interagiria com a tensão externa.

2a. região: Ainda compreende uma faixa de temperatura onde, dependendo da pureza da amostra⁽⁴⁶⁾, se observam picos de termoluminescência. Aqui, entretanto, sabemos que as vacâncias catiônicas começam a ter mobilidade⁽⁴⁷⁾. Isto significa que, a vacância catiônica pode procurar configurações energeticamente mais favoráveis, modificando o complexo existente. Estas configurações mais estáveis poderiam ser en

contradas pela variação da distância da vacância aos outros - componentes do complexo ou pela migração para as deslocções. Isto provocaria uma diminuição no número de defeitos participando da relaxação anelástica.

3a. região: A partir de 300°C as vacâncias aniônicas podem também migrar no cristal⁽⁴⁷⁾.

Esta análise ainda é insuficiente para sabermos o tipo de defeitos que participam do processo de relaxação. Podemos tentar obter informações adicionais através da análise das curvas de variação do atrito interno e do período de oscilação em função da temperatura, do próprio trabalho de Politov e Driyaev⁽¹⁰⁾ e ainda, considerando o tipo de solicitação, no caso torção.

A análise das curvas foi discutida na sub-seção 2.9. Um cálculo da energia de ativação através da largura dos picos correspondente à meia altura, equação (II.21) deu um valor da ordem de 0,30 eV. Sabemos entretanto, que este cálculo não é correto por não se tratar de um pico de Debye.

Politov e Driyaev admitiram em suas experiências que o pico observado após a irradiação com neutrons tinha a sua origem em vacâncias, sendo devido ao movimento de pares de vacâncias num campo de tensão. Para confirmar esta suposição, e sabendo que a radiação ultravioleta destrói aglomerados de vacâncias, irradiaram as amostras durante 5 horas observando em seguida um aumento na altura do pico, o que representa um acréscimo no número de defeitos participando da relaxação.

Por último, examinaremos a interação entre o campo de tensão com o par de vacâncias. Um par de vacâncias, no ca

so dos cristais iônicos, é a associação de duas vacâncias de tipo iônico diferente, isto é, uma catiônica e outra aniônica. Se a posição das duas for a mais próxima, ou seja, posição de primeiros vizinhos, teremos um dipolo em direções do tipo $[100]$ ao passo que, se a posição for de segundos vizinhos, o dipolo terá direções do tipo $[111]$. Estas situações podem ser imaginadas observando-se a figura I-2, e levando-se em conta os tipos iônicos opostos. Como nestas experiências a tensão foi de torção, podemos verificar (sub-seção 2.11.1) que, só haverá relaxação se o par de vacâncias estiver alinhado com a direção $[111]$, isto é, em posição de segundos vizinhos (n^3).

Levando em consideração todas estas informações e ainda, que as amostras que de alguma forma continham uma certa quantidade de Mg (S e S-400), não apresentaram nenhum efeito de relaxação (sub-seção 2.8), após a irradiação com neutrons, podemos afirmar que:

- 1) O Mg impede a formação dos defeitos que participam da relaxação.
- 2) Estes defeitos, ou os seus constituintes, provavelmente atuam como armadilhas para eletrons (ou buracos).
- 3) Os constituintes devem ser vacâncias dos dois tipos iônicos.

4.1.1b Efeito das impurezas

As experiências realizadas com montagem dupla, cujo resultado está apresentado na figura II-13, podem ser comparadas com as experiências efetuadas com montagem simples, figura II-11, para amostras contendo Mg e recozidas durante uma

hora a 400 °C. Observando a curva b da figura II-13, verificamos a existência de um pico de atrito interno, cujo máximo corresponde a uma temperatura aproximada de - 10 °C. Este pico, embora pouco resolvido, pode ser confirmado pela variação do período de oscilação, curva a, da mesma figura. Esta relaxação não aparece em montagem simples, o que sugere a posição de segundos vizinhos (n^3) para o complexo vacância catiônica - impureza (sub-seção 2.11). Uma outra confirmação pode ser obtida se usarmos a equação de Arrhenius e nos basearmos nos trabalhos de Laj⁽⁸⁾ e Petiau⁽⁵⁾. Ambos analisaram seus complexos com técnicas diferentes, corrente termoiônica e perdas dielétricas, respectivamente. Dos valores obtidos por Laj para a energia de ativação e frequência fundamental, e sabendo que o máximo do pico de atrito interno corresponde a $\omega\tau = 1$, a temperatura do pico corresponde a - 3°C, para a frequência de 1 cps. Por outro lado, uma análise das curvas de relaxação dielétrica em função da frequência, para temperaturas fixas, nos fornece a temperatura e a frequência correspondente ao máximo. Estes valores juntamente com o valor da energia de ativação e da frequência usado em atrito interno, substituídos na fórmula

$$f_1/f_2 = \exp E/k (1/T_2 - 1/T_1)$$

onde os índices 1 e 2 se referem a atrito interno e relaxação dielétrica, ou vice-versa, dão um valor aproximado para a temperatura do máximo do pico de atrito interno de - 9°C. Embora este cálculo não seja rigoroso, dá uma idéia da localiza-

ção do pico em temperatura, o que realmente se confirma. Além disso, estas experiências justificariam ainda a aproximação feita, na qual admitimos que a amostra, embora de seção reta, estaria sujeita a um cisalhamento puro (sub-seção 1.7).

4.1.2 Resultados de Corrente Termoiónica

Como foi exposto na seção 1.8, escolhemos a técnica de corrente termoiónica, embora outra técnica que poderia ser usada fosse a de relaxação dielétrica. A diferença principal entre estas duas técnicas diz respeito ao campo aplicado, sendo este contínuo na primeira e alternado na segunda. Duas razões podem ser citadas para o uso desta técnica: a teoria de Nowick e Heller⁽³³⁾, que fizeram um estudo sobre dipolos elétricos e elásticos dando maior ênfase aos últimos, e o trabalho de Petiau⁽⁵⁾, que utilizou monocristais de LiF dopados com Mg e irradiados com neutrons, e os estudou através de relaxação dielétrica (sub-seção 3.2.5).

As amostras que não apresentaram variação na corrente de fundo, tanto após o recozimento inicial como em seguida à irradiação com fluência de $2,7 \times 10^{14}$ n/cm², levam-nos a concluir que, ou o número de defeitos criados pela radiação é insuficiente para ser detectado ou esses defeitos não se comportam como dipolos elétricos. Esta hipótese poderia ser refutada pelo fato de que as amostras que apresentaram este comportamento foram as amostras S, que também não deram origem a processo de relaxação anelástica nas mesmas condições. Estas experiências entretanto, foram feitas também com as amostras Pe o resultado idêntico, embora as dimensões destas amostras não

fôssem as ideais ($1,1 \times 1,1 \times 10,0 \text{ mm}^3$) para as medidas de corrente termoiônica.

Até fluências da ordem de 10^{16} n/cm^2 os resultados estão de acordo com Petiau⁽⁵⁾, Laj⁽⁴⁸⁾, Berge⁽⁴⁹⁾ e outros, que observaram uma diminuição no número de complexos dipolares impureza-vacância catiônica devido, tanto à radiação gama como à de neutrons. Laj irradiou os cristais somente com gama, enquanto que Petiau e Berge com gama e neutrons. Não podemos afirmar, através destas experiências, qual é o papel desempenhado pelos neutrons, pois sabemos que a irradiação com neutrons é acompanhada pela radiação gama. Esta diminuição no número de dipolos pode ser devida à captura de um elétron (ou buraco) por um dos componentes do complexo⁽⁴⁹⁾, que perde o caráter dipolar e não contribue para a relaxação.

Fluências da ordem de 10^{17} n/cm^2 criam defeitos que dão origem a dois picos de corrente de despolarização independentemente da concentração de Mg, curva a das figuras III-7 e 8. O pico III (sub-seção 3.2.8) aparece a aproximadamente -50°C e não se ajusta a uma curva de corrente termoiônica. O pico II que, após a irradiação, apresenta o máximo a -93°C , figura III-10, curva a, se desloca para -103°C depois do recozimento a 150°C durante meia hora, curva b. A energia de ativação dos complexos dipolares que participam do pico II é $-0,33 \text{ eV}$. Estudamos a evolução destes dois picos com a temperatura e verificamos que o pico III desaparece praticamente com um recozimento a 150°C , curva b da figura III-8. O pico II aumenta com um novo recozimento a 150°C sendo que, após recozimento a -280°C também desaparece, curva c e d da figura III-10, respectivamente.

Com recozimento a 500°C há a regeneração do pico I, que é devido ao Mg, figura III-8 curva e. Este comportamento é análogo ao verificado por Petiau para os dois domínios de relaxação, o de baixa frequência (BF_2) e de alta frequência (AF), para os quais ela determina energias de ativação respectivas de $-0,65$ e $0,40$ eV. Estes dois domínios foram detectados após irradiação com neutrons para fluências de 10^{17} a 10^{18} n/cm², e provavelmente correspondem aos picos III e II observados por nós. Existe um outro domínio de baixas frequências (BF_1) que aparece após recozimento a temperaturas superiores a 300°C seguido de resfriamento rápido, e que não é observado em todas as amostras. Este domínio, cujo valor da energia de ativação encontrado por Petiau foi de $0,63$ eV, está associado à existência de Mg e corresponderia ao nosso pico I. Curien e Fructus⁽⁵⁰⁾, usando fluências compreendidas entre 2×10^{16} e 9×10^{18} n/cm², observaram também, através de relaxação dielétrica, os domínios BF_2 e AF, e verificaram que nenhum dos dois segue rigorosamente a lei de Debye, havendo uma grande dispersão de tempos de relaxação. Este resultado poderia confirmar o fato de o pico III não se ajustar a uma curva de corrente termoiônica, mas contrariaria a concordância no ajuste do pico II. O pico III parece não ser um pico único, mas não conseguimos fazer uma separação que pudesse facilitar a sua resolução.

Seguindo o restabelecimento do pico I após as irradiações com fluências crescentes em função da temperatura de recozimento, observamos que, quanto maior a fluência, mais elevada a temperatura de recozimento para que o mesmo se verifique. Isto demonstra que, quanto mais danificado o cristal

pela irradiação, mais difícil se torna a liberação dos componentes dipolares. Estes podem ser absorvidos por deslocações que são criadas para fluências mais elevadas⁽⁵¹⁾, ou formam a gregados, só voltando a apresentar seu caráter individual após a sua dissolução.

As conclusões de Petiau⁽⁵²⁾ sobre a irradiação com neutrons para fluências compreendidas entre 10^{17} e 10^{18} n/cm² são as seguintes:

- 1) ela transforma, quando existem, os dipolos formados pela associação de uma vacância Li e de um cation divalente, que reaparecem após recozimentos a 500°C .
- 2) cria dois outros tipos de defeitos dipolares, que não estão ligados diretamente à presença da impureza no cristal:

a. dipolos BF₂ cuja orientação num campo elétrico corresponde a uma energia de ativação de 0,65 eV, que é a energia associada aos saltos das vacâncias de Li . De acordo com as medidas de Berge⁽⁴⁹⁾, Petiau admitiu que estes dipolos eram formados por uma vacância Li e uma F (fluor). Como a mobilidade da vacância catiônica é muito superior à da vacância aniônica⁽²⁸⁾, a orientação do dipolo se faria através do salto da primeira.

b. defeitos dipolares AF aos quais corresponde uma energia de ativação de 0,40 eV aproximadamente. Através de suas medidas, admite que o desaparecimento dos dipolos BF₂ estaria ligado à formação dos dipolos AF , e que provavelmente os únicos dipolos criados pela irradiação seriam os do domínio BF₂ sendo que os do outro domínio só estariam presentes devido à elevação da tempe-

ratura durante a irradiação o que facilitaria a transformação $\text{BF}_2 \rightarrow \text{AF}$. Para fluências inferiores a 5×10^{16} neutrons/cm², verifica que não existe nenhum efeito específico de neutrons. O cristal se comporta como se houvesse recebido uma irradiação gama. Se observarmos a figura III-5, curva b, verificamos que, para fluências de $5,4 \times 10^{15}$ n/cm² já começam a aparecer os defeitos acima referidos embora a resolução seja bastante difícil.

4.1.3 Comparação dos Resultados obtidos através de atrito interno e corrente termoiônica

Para compararmos estes resultados, é importante sabermos qual a sensibilidade de cada técnica usada. No caso de corrente termoiônica, a nossa aparelhagem possibilita um limite de detecção mínima da ordem de 10^{17} dipolos por cm³. Já para a técnica de atrito interno este cálculo implica em conhecermos as componentes do dipolo elástico, isto é, os valores principais do tensor λ , que o caracterizam, seção 1.6. Geralmente, a intensidade de relaxação Δ , é dada por:

$$\Delta \propto C_0 v_0 (\delta \lambda)^2 / J k(T - T_c) \quad (\text{IV.1})$$

onde C_0 é a concentração total de defeitos que participam da relaxação, v_0 o volume atômico (ou molecular), J é a "compliance" elástica apropriada, T_c a "temperatura crítica" que provém dos termos de interação dos defeitos, k constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Finalmente, $\delta\lambda$ é uma diferença entre valores principais particulares do

do tensor λ , e portanto uma medida da forma elíptica da distorção macroscópica produzida pela ordenação completa dos defeitos. A constante de proporcionalidade é uma constante adimensional da ordem da unidade.

A equação (IV.1) é portanto muito útil na determinação do valor $\delta\lambda$ necessário para que uma dada concentração de defeitos seja detetável pelo método de atrito interno. Inserindo nessa equação valores aproximados, correspondentes às nossas experiências, isto é:

$$v_0 \approx 10^{-23} \text{ cm}^3, J \approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ dyne}^{-1}, T-T_c \approx 200^\circ \text{ K e } \Delta \approx 10^{-3}$$

$$\text{obtemos} \quad \delta\lambda \approx 10^{-4}/C_0^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

Esta equação indica a relação existente entre C_0 e $\delta\lambda$, ou seja, para determinado valor de uma delas, qual o valor marginal da outra para que se observe relaxação. Então, precisaríamos saber qual a simetria dos defeitos responsáveis pelo pico de atrito interno e os valores principais do tensor λ , para calcular a concentração mínima detetável. Embora não saibamos nenhum destes valores, poderíamos fazer um cálculo aproximado da concentração, em termos do número de deslocamentos causados por reação (n, α) para o ${}^6\text{Li}$. Ainda assim, encontraríamos sérios problemas devido ao fato de a tensão de torção ser altamente inhomogênea, sendo nula no eixo da amostra e máxima nas faces, equação (1.7).

A comparação dos resultados obtidos através destas duas técnicas só é válida para fluências da ordem de 10^{15} n/cm², pois para fluências superiores as amostras ficam muito

frágeis impossibilitando a montagem no pêndulo e consequentemente as medidas de atrito interno.

A evolução dos defeitos responsáveis pelo pico de atrito interno, pelo pico II de corrente termoiônica e pelo domínio de alta frequência de relaxação dielétrica, em função da temperatura de recozimento, é aproximadamente a mesma. Poderíamos supor que os defeitos detetados por métodos elétricos sejam os mesmos, pois foram observados após irradiações com fluências próximas e os valores da energia de ativação concordam. Obtivemos $E = 0,33$ eV para o pico II, enquanto que Petiau calcula uma variação entre 0,3 e 0,4 eV para o domínio AF. Existe também uma concordância entre o pico III e o domínio BF_2 , não só na evolução com a temperatura de recozimento, como também na região de temperatura em que o pico aparece, que é aproximadamente a mesma onde observamos o pico devido aos complexos impureza divalente (Mg) - vacância catiônica. Portanto é razoável associar o domínio BF_2 ao pico III e o domínio AF ao pico II.

Finalmente, para tentar explicar os resultados obtidos após irradiações com fluências da ordem de 10^{15} n/cm², faremos duas suposições, levando em consideração as condições experimentais:

- a) a técnica de atrito interno é mais sensível do que a de corrente termoiônica;
- b) o inverso é verdadeiro.

a) Explicaria o fato de não termos observado nenhum efeito, a não ser a diminuição do número de complexos responsáveis pelo pico I, quando este existia, através das medidas de corren

te termoiônica. Para fluências maiores, $\sim 10^{17}$ n/cm², o número de defeitos criados seria maior e começaria a ser detectado por este método. A explicação para o não aparecimento de um processo de relaxação, através de atrito interno, devido aos complexos que contribuem para o pico III, seria a não interação dos mesmos com a sollicitação elástica, pois estariam orientados em direções do tipo [100], como os pares impureza-vacância catiônica.

b) Teríamos que admitir que os defeitos são elásticos, mas não se comportam como complexos dipolares elétricos. Se levarmos em conta que, os constituintes desses defeitos são vacâncias dos dois tipos iônicos, conforme seção 4.1, e que a irradiação com fluências dessa ordem só cria defeitos pontuais, é difícil imaginar tal tipo de defeito. Entretanto, se existir, deverá ser mais complexo do que um simples par de vacâncias.

4.2 CONCLUSÃO

Estudamos o efeito da irradiação com neutrons em monocristais de LiF. As técnicas usadas foram: relaxação anelástica e corrente termoiônica. Através da segunda obtivemos uma análise qualitativa da impureza divalente predominante nos diversos tipos de amostras. Esta análise consistiu no cálculo dos parâmetros associados aos pares, impureza divalente-vacância catiônica, que existem no cristal após tratamento térmico adequado. Estes valores, energia de ativação - 0,65 eV e tempo de relaxação fundamental - $5 \cdot 10^{-14}$ seg, comparados com resultados obtidos por outros autores com amostras dopadas com Mg, indicam ser esta a impureza divalente.

As experiências de relaxação anelástica mostraram que a irradiação com fluências aproximadas de 10^{15} n/cm² cria defeitos que dão origem a um pico de atrito interno, em amostras de alta pureza. Entretanto, este pico já não é verificado se as amostras tiverem uma determinada concentração de Mg ou bloquearmos os neutrons térmicos. Podemos concluir que, o Mg inibe a formação dos defeitos anelásticos suscetíveis de interagir com o nosso tipo de solicitação e que estes tem a sua origem na reação ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$. Experiências realizadas após recozimentos isócronos sucessivos até aproximadamente 270 °C evidenciaram um aumento no número de defeitos até próximo de 150 °C e a sua extinção a 270 °C, e ainda, que o processo de relaxação não segue uma curva de Debye, o que dificulta a sua análise.

As experiências de corrente termoiônica apresentaram os seguintes resultados:

a) Para fluências até $\sim 10^{15}$ neutrons/cm² o único efeito observável é uma diminuição do número de complexos impureza-vacância, quando estes existem em quantidade detetável. Nas outras, não observamos alteração.

b) A partir de aproximadamente 10^{17} neutrons/cm² notamos a existência de dois picos. O pico que denominamos pico II, localizado a temperaturas mais baixas e o pico III que se situa alguns graus acima do pico I ($Mg^{++} - \square$) - Os valores dos parâmetros referentes aos complexos dipolares responsáveis pelo pico II são: energia de ativação $-0,33$ eV e tempo de relaxação $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ seg. O pico III não se ajusta a uma curva de corrente termoiônica do tipo que consideramos, e não conseguimos resolve-lo. O comportamento do pico II, em função de recozimentos posteriores à irradiação, é análogo ao do pico obtido através de relaxação elástica. O pico III praticamente desaparece com recozimentos a temperaturas de -150 °C.

Estes resultados concordam com os obtidos por Politov e Driyaev⁽¹⁰⁾ e Petiau⁽⁵⁾, embora para sabermos a estrutura verdadeira dos defeitos que participam dos diversos processos de relaxação, outras experiências sejam necessárias.

Também fizemos experiências levando em conta a simetria dos defeitos e o tipo de solicitação de tensão. Os resultados poderão ser confirmados com experiências propostas adiante.

4.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Medir o atrito interno usando frequências médias, em cristais de LiF de alta pureza e dopados com quantidades bem determinadas de Mg. Estas experiências, devido à solicitação empregada em frequências médias poderiam dar informações sobre a simetria dos defeitos.
2. Fazer o mesmo tipo de medidas, com cristais irradiados com fluências compreendidas entre 10^{14} e 10^{17} n/cm². Em frequências médias, o problema de fragilidade das amostras para fluências mais elevadas, não seria tão crítico e, então, poderíamos comparar as duas técnicas.
3. Medir a termoluminescência nesses mesmos cristais após a irradiação, para tentar obter informações sobre a influência do Mg na formação dos defeitos que dão origem à relaxação anelástica. Analisar a curva de emissão para as amostras de alta pureza até temperaturas de aproximadamente 300 °C e compará-la com a das amostras contendo Mg, para sabermos que tipos de armadilhas existem e como se comportam com a temperatura. Estas medidas poderiam dar-nos informações sobre o aumento do número de complexos elásticos entre a temperatura ambiente e - 160 °C, ou melhor, se o número destes defeitos aumenta devido à liberação de portadores de carga pelas armadilhas, ou devido à transformação dos complexos responsáveis pelo pico III que se observa através de corrente termoiônica para fluências da ordem de 10^{17} neutrons/cm².

BIBLIOGRAFIA

- (1) BRECKENRIDGE, R.G. - J.Chem.Phys. 16, 959 (1948)
J.Chem.Phys. 18, 913 (1950)
- (2) BRECKENRIDGE, R.G. - Imperfections in nearly perfect
crystals p.219-245 John Wiley, New York (1950)
- (3) DRYDEN, J.S. e RAO, N. - J.Chem.Phys. 25-2-, 222 (1956)
- (4) DREYFUS, R.W. - Phys.Rev. 121-6-, 1675 (1961)
- (5) PETIAU, J. - Tese de Doutorado (Paris, 1966)
- (6) BUCCI, C. e FIESCHI, R. - Phys.Rev.Letters 12, 16 (1964)
- (7) BUCCI, C., FIESCHI, R., GUIDI, G. - Phys. Rev. 148, 816 (1966)
- (8) LAJ, C. - Tese de Doutorado (Paris, 1969)
- (9) DREYFUS, R.W. e LAIBOWITZ, R.B. - Phys.Rev. 135, A1413 (1964)
- (10) POLITOV, N.G. e DRIYAEV, D.G. - Sov.Phys.Sol.State 9,
1206 (1967)
- (11) CURIEN, H. - Journal de Physique, 24, 543 (1963)
- (12) KAZUMATA, Y. - J.Phys. Soc. of Japan, 35, 1106 (1973)
- (13) GUENIN, G. - Tese de Doutorado (Lion, 1971)
- (14) GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. - Solid State Physics
(vol.13)-Academic Press - New York (1962)
- (15) LAMBERT, M. e GUINIER, M.A. - Compte-Rendus Acad.Sci.
244, 2791 (1957)
- (16) PIMENTEL, C.A.F. - Tese de Doutorado - Univ.S.Paulo (197
- (17) MISAKIAN, M. e KIM, Y.W. - Phys.Rev. 137, A 1226 (1965)
- (18) LILLEY, E. e NEWKIRK, J.B. - J.Mat.Sci. 2, 567 (1967)
- (19) SORDI, G.M.A.A. - Tese de Doutorado - CBPF (Rio de
Janeiro, 1974)

- (20) CHRISTY, R.W., JOHNSON, N.M. e WILBARY, R.R. - J. Appl. Phys. 38, 2099 (1967)
- (21) CRAWFORD Jr., J.H. - Adv. Phys. 17, 93 (1968)
- (22) CRAWFORD Jr., J.H. e NELSON, C.M. - Phys. Rev. Lett. 5, 314 (1960)
- (23) SEITZ, F. e KOEHLER, J.S. - Solid State Physics (vol. 2) Academic Press - New York (1956)
- (24) MATZKE, H. - Phys. Stat. Sol. 18, 317 (1966)
- (25) HAYASHIDA, H., KAZUMATA, Y. e MAETA, H. - J. Phys. Soc. of Japan 33, 1100 (1972)
- (26) BINDER, D. e STURM, W.J. - Phys. Rev. 107, 106 (1957)
- (27) KAZUMATA, Y. - J. Phys. Soc. of Japan 35, 1442 (1973)
- (28) LIDIARD, A.B. - Handbuch der Physik 20, 257 (1957)
- (29) GRANT Jr., R.M. e CAMERON, J.R. - J. Appl. Phys. 37, 3791 (1966)
- (30) NOWICK, A.S. e HELLER, W.R. - Adv. Phys. 12, 251 (1963)
- (31) NYE, J.F. - Propriétés Physiques des Cristaux - Dunod - Paris (1961) p. 141
- (32) ZENER, C. - Élasticité et Anelasticité des Métaux - Dunod - Paris (1955) p. 12 e 16.
- (33) NOWICK, A.S. e HELLER, W.R. - Adv. Phys. 14, 101 (1965)
- (34) NOWICK, A.S. e BERRY, B.S. - Anelastic Relaxation in Crystalline Solids - Academic Press - N. York (1972)
- (35) NORTON, J.T. - Rev. Sci. Instrum. 10, 77 (1939)
- (36) SNOEK, J.L. - Physica 8, 711 (1941)
- (37) WERT, C. - Phys. Rev. 79, 601 (1950)
- (38) DAYTON, I.E. e PETTUS, W.G. - Nucleonics 15, 86 (1957)
- (39) ROCKWELL, T. - Reactor Shielding Design Manual - D. Van Nostrand Company, Inc. - 1956, p. 462 e 463

- ~~(40)~~ BECKURTZ, K.H. e WIRTZ, K. - Neutron Physics - Springer
Berlin (1964) p.97 e seg.
- ~~(41)~~ NIBLETT, D.H. e WILKS, J. - Adv. in Physics 9, 1(1960)
- ~~(42)~~ KOSHIMIZU, S. - Tese de Mestrado - Instituto de Física
USP - (1975)
- ~~(43)~~ ZENER, C. - Élasticité et Anelasticité des Metaux -
Dunod - Paris (1955) p.15
- ~~(44)~~ MUCCILLO, R. e ROLFE, J. - Phys. Stat.Sol. (b) 61, 579(1974)
- ~~(45)~~ SQUIRE, W. - J.Computat.Phys. 6, 152 (1970)
- ~~(46)~~ DRYDEN, J.S. e SHUTER, B. - J.Phys.D:Appl.Phys. 6, 123(1973)
- ~~(47)~~ LAMBERT, M. e GUINIER, A. - Le Journal de Physique - 24
552 (1963)
- ~~(48)~~ LAJ, C. e BERGE, P. - J.Phys.Chem. Solids - 30, 845(1969)
- ~~(49)~~ BERGE, P. - Tese de Doutorado - Universidade de Paris
(1961)
- ~~(50)~~ CURIEN, H. e FRUCTUS, J. - Comptes Rendus Acad.Sci.
253, 850(1961)
- ~~(51)~~ GILMAN, J.J. e JOHNSTON, W.G. - J.Appl.Phys. 29, 877 (1958)
- ~~(52)~~ PETIAU, J. - Comptes-Rendus Acad. Sci. 255, 500(1962)