

400,00

1176.60.60

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO QUADRUPOLAR
ELÉTRICA NO InSb EM ALTAS PRESSÕES*

Marcia Russman Gallas

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. João A. H. da Jornada, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre
1980

A MINHA MÃE E A MEU PAI

pelo tempo e amor que dedicaram aos netos e pelo apoio que sem
pre me deram, o que tornou possível a realização deste traba-
lho.

AO JASON

pela compreensão e incentivo.

A MICHELLE E DANIEL

que involuntariamente se viram envolvidos neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação brilhante de João A.H. da Jornada. A ele meu agradecimento especial por todos os ensinamentos recebidos e por minha iniciação nas técnicas experimentais. Quero agradecer também especialmente a Fernando C. Zawislak, pela orientação na fase inicial deste trabalho.

Agradeço também

ao Grupo de Altas Pressões, nas pessoas de Suzana G. Fries, Alice Maciel e ainda João A.H. da Jornada, pelo acompanhamento constante neste trabalho, pelas inúmeras discussões e sugestões, e por todo apoio e estímulo que sempre recebi;

a Edemundo da Rocha Vieira, pelo apoio dado à criação do Grupo de Altas Pressões, incentivando-nos e proporcionando-nos melhores condições de trabalho;

a Rogério P. Livi, pelo auxílio na utilização da técnica de correlação angular;

a Suzana G. Fries e Renato L. Schreiner, pela ajuda no trabalho de computação e todo o tratamento de dados;

a Lia S. de Oliveira, pelas informações úteis obtidas através da metalografia;

a Euclides Fraga, pela preparação das fontes radioativas usadas neste trabalho;

a Elbio Francisco Branda Mirande pelo auxílio prestado em algumas fases deste trabalho;

a Joel Bellanca, Ivo Bello, Eri Bellanca e Nilo Martins, pelos trabalhos na oficina mecânica;

a Iraí Carlotto, pelos trabalhos em vidro;
a Otelo Machado, pelos trabalhos de raio-X;
a Zuleika Berto, pela eficiência e boa vontade na or
ganização da bibliografia;

a Mara Núbia C. Friedrich e Elizabeth Cauduro pela
presteza e cuidado com que datilografaram este trabalho;

a Cleto Tartarelli, pelos desenhos, e

a Waldomiro da Silva Olivo, pela confecção das cópias.

Finalmente a todas as pessoas que me auxiliaram, di-
reta ou indiretamente, na execução deste trabalho meus sinceros
agradecimentos.

Porto Alegre, 17 de dezembro de 1980

Marcia Russman Gallas

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a transição de fase (semicondutor-metal) induzida por alta pressão no InSb, através de medidas do gradiente de campo elétrico (GCE), presente no sítio do In, utilizando a técnica de correlação angular diferencial perturbada. A alta pressão (quase-hidroestática e hidroestática) foi produzida por aparelhos do tipo pistão-cilindro, capazes de gerar pressões de até 40 kbar. Na fase semicondutora de estrutura cúbica observou-se um GCE nulo, desde $P = 0$ kbar até $P = 30$ kbar. Acima desta pressão mediu-se uma frequência $\nu_0 = 134$ (1.3) MHz, com $\eta = 0.13$ (0.05) e $\delta = 0.05$ (0.01). Estes resultados nos levaram a estimar em 32 (2) kbar, a pressão de transição da fase semicondutora para a metálica. Os resultados obtidos para esta fase mostraram evidências de que sua estrutura é tetragonal e além disso, estão de acordo com a sistemática de Raghavan. Na volta à fase semicondutora, de estrutura cúbica, encontrou-se uma frequência $\nu_0 = 10$ (2) MHz com $\delta = 0.42$ (0.23). Estes resultados foram interpretados em termos de defeitos produzidos pela transição de fase. Foram feitas ainda, medidas com diferentes temperaturas de recozimento e diferentes intervalos de tempo de aplicação da pressão, de modo a elucidar alguns aspectos cinéticos. Os resultados suportam a idéia de que esta transição é reconstrutiva, procedendo via nucleação e crescimento.

ABSTRACT

In this work one studied the phase transition (semiconductor-metal) induced by high pressure in InSb, through measurements of electric field gradient (EFG) present at the In site, using the technique of differential perturbed angular correlation. The high pressure (quasi-hydrostatic and hydrostatic) was produced by a piston-cylinder apparatus that can go up to 40 kbar. In the semiconductor phase of cubic structure one observed a zero EFG from $P = 0$ kbar up to $P = 30$ kbar. Above this pressure one measured a frequency $\nu_Q = 134$ (1.3) MHz, with $\eta = 0.13$ (0.05) and $\delta = 0.05$ (0.01). These results led to 32(2) kbar the pressure of the semiconductor to metal phase transition. The results concerning this last phase evidenced its structure as tetragonal. Furthermore, the results are in agreement with Raghavan systematics. In the return to the semiconductor phase of cubic structure one found a frequency $\nu_Q = 10$ (2) MHz with $\delta = 0.42$ (0.23). These results are interpreted as defects produced by the phase transition. Measurements were also performed with different annealing temperatures and applying the pressure during different time intervals, in order to clarify some kinetics aspects. The results support the idea that this transition is a reconstructive one, proceeding by nucleation and growth.

INDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - TÉCNICAS DE ALTA PRESSÃO	5
II.1 - Sistema Pistão-cilindro	7
II.2 - Bigornas de Bridgman	9
II.3 - Materiais Empregados	15
III - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM SÓLIDOS	
III.1 - Interação Quadrupolar Elétrica	17
III.2 - Fator de Antiblindagem	22
III.3 - GCE em Metais	23
III.4 - GCE Causado por Imperfeições e Impurezas	25
IV - CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA	29
IV.1 - Correlação Angular Não Perturbada	30
IV.2 - Correlação Angular Perturbada	31
IV.3 - Correlação Angular Perturbada pela Interação Quadrupolar Elétrica	32
V - ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPOSTO InSb	
V.1 - O Composto InSb	35
V.2 - Preparação da Amostra	40
V.3 - Câmaras de Alta Pressão Utilizadas nesse Trabalho	41
V.3.1 - Câmara Pistão-cilindro para Altas Pressões Quase-hidrostáticas	42
V.3.2 - Câmara Pistão-cilindro para Altas Pressões Hidrostáticas	44
V.4 - Equipamento e Método de Medida	49
V.5 - Experiências e Resultados	54

V.6 - Discussão dos Resultados	65
VI - CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

I - INTRODUÇÃO

As propriedades do composto InSb tem sido largamente estudadas, através de diversas técnicas, ao longo destes anos. Porém, existem ainda muitos problemas que não foram devidamente elucidados, principalmente aqueles que envolvem transições de fase em alta pressão e produção de defeitos.

Este composto é um semicondutor que cristaliza numa estrutura cúbica do tipo ZnS, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ao aplicarmos alta pressão, ele passa para uma fase metálica de estrutura não cúbica.

O diagrama de fase de pressão-temperatura para o InSb, mostra pelo menos quatro fases sólidas diferentes (BL69).

Os resultados experimentais até agora obtidos, discordam quanto à pressão em que ocorre a transição da fase semicondutora para a metálica, à temperatura ambiente, assim como quanto à estrutura desta fase (MM66, OY78). Parece que o processo que envolve esta transição é bastante complexo e as tentativas de interpretação dos comportamentos observados ainda apresentam falhas. Foi visto que, dependendo da velocidade em que a pressão é aplicada, a fase metálica à temperatura ambiente, pode ser tetragonal do tipo β -Sn ou ortorrômbica (MM66). Um estudo sobre a ordenação desta fase, através da difração de raio-X não levou a bons resultados, devido à similaridade dos números atômicos do In e Sb (YSS78).

O InSb possui uma transição de fase em torno de 32 kbar à temperatura ambiente, e para produzir pressões desta ordem, existe uma técnica muito especial, chamada de técnica de

alta pressão. É difícil e pouco conhecida em nosso meio, porém, tem sido largamente empregada em praticamente todos os ramos de física do estado sólido. Esta técnica permite variar os parâmetros de rede de um sólido de maneira pura e controlável.

Na maioria dos trabalhos encontrados sobre o InSb, as medidas da variação destes parâmetros, pela técnica de alta pressão, foi feita por difração de raio-X. Tendo conhecimento desta variação, podemos observar o comportamento do gradiente de campo elétrico (GCE) como função da pressão, já que é extremamente sensível à distribuição de cargas dentro de um sólido. Estudos experimentais do GCE em metais, atualmente, estão em evidência devido, principalmente, à existência de uma correlação entre o GCE medido e o calculado, supondo-se um modelo de cargas pontuais. Esta correlação foi descoberta por Raghavan em 1976, após um estudo sistemático em diversos metais (RKR+76).

Uma das maneiras de se medir o gradiente de campo elétrico em sólidos, é através da técnica de correlação angular, já bastante conhecida e usada na área de estado sólido. Medidas do GCE, como função da pressão, já foram feitas com bastante sucesso por Raghavan (RRH72), Jornada (JZ79), entre outros, trazendo resultados muito interessantes sobre propriedades de diversos sólidos.

Devido à inexistência de conclusões satisfatórias sobre o problema da pressão de transição e toda a cinética desta transição, para o composto InSb, fazem-se necessários novos resultados experimentais, e o uso de uma técnica diferente das utilizadas até agora, pode levar a resultados proveitosos.

Nosso propósito neste trabalho, é levantar mais in-

formações sobre estes aspectos e sobre o problema de defeitos gerados num sólido devido à transição de fase, visto que este campo de estudo é de grande interesse atualmente. Para isto, utilizamos as técnicas de alta pressão e correlação angular, que juntas, ainda não tinham sido usadas para estudar o InSb.

Basicamente, este trabalho consiste em um estudo experimental dos efeitos de altas pressões (quase-hidroestáticas e hidroestáticas até ~ 36 kbar) sobre o gradiente de campo elétrico atuante no sítio do In, do composto InSb, através da técnica de correlação angular diferencial perturbada (CADP) da cascata 173-247 keV do ^{111}Cd . Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. Estudou-se também o comportamento do GCE como função da temperatura de recozimento, à pressão zero, após a amostra ter sofrido uma pressão hidroestática de 36 kbar, a fim de se observar o efeito da temperatura sobre os defeitos gerados pela alta pressão.

Investigamos ainda, o efeito da temperatura e do tempo em que a amostra foi mantida sob pressão, na cinética desta transição.

O capítulo II traz um apanhado geral sobre as técnicas de alta pressão, descrevendo os sistemas mais usados e o tipo de material empregado na sua construção.

O capítulo III contém um resumo de alguns aspectos teóricos que envolvem o estudo do GCE.

No capítulo IV é feito um resumo da técnica de correlação angular e da teoria envolvida.

No capítulo V é apresentada uma revisão do que se encontrou na literatura sobre o InSb. Nesse capítulo é descrita

a maneira como é preparada a amostra, as câmaras de alta pressão utilizadas neste trabalho, assim como o equipamento de CA e o método de medidas empregado. Traz também uma descrição das experiências e resultados, e ainda uma discussão destes resultados.

No capítulo VI encontram-se as conclusões gerais sobre este trabalho e algumas sugestões sobre trabalhos futuros.

No final é apresentada a bibliografia de referência.

II - TÉCNICAS DE ALTA PRESSÃO

A Técnica de Alta Pressão é uma ferramenta poderosa para o estudo de diversas propriedades físicas de sólidos em termos das distâncias entre os átomos, pois permite a variação destas distâncias de forma direta, pura e controlável.

O termo "alta pressão", aqui empregado, geralmente se refere a pressões acima de 10 quilobares (1 kbar = 987 atm = 10^8 Pa).

Altas pressões podem ser geradas hidrostaticamente, tendo um líquido como meio transmissor de pressão. A escolha deste líquido vai depender de diversos fatores, como: condutividade elétrica e térmica, transparência à radiação eletromagnética, viscosidade, corrosividade, ponto de solidificação, reatividade química, além do tipo de aparelho e experiência que irá se realizar (Br69).

Os líquidos mais usados são: álcool, pentano, isopentano e óleos minerais leves. Todos são bons isolantes elétricos e têm efeitos químicos negligíveis na maioria dos sólidos. Em geral, estes líquidos se solidificam a partir de 20 kbar, sendo que acima de 40 kbar, a maioria já está sólido, o que limita seu uso em alta pressão. Além disso, existe ainda o problema de vedação das cápsulas que vão conter o líquido e a amostra.

Para evitar estes tipos de problemas, quando utilizamos líquidos, podemos substituí-los por sólidos macios, como iúndio e cloreto de prata e neste caso teremos pressões quase-hidrostáticas. Estes sólidos apresentam uma hidrostaticidade mui

to boa, quando pressionados.

Bridgman (Bri46) desenvolveu métodos muito importantes, no campo de alta pressão, tanto hidrostática, como quase-hidrostática. Realizou diversos estudos sobre modificações na resistividade e volume, transformações de fase, etc. Foi praticamente o primeiro a estudar estes problemas utilizando a técnica de alta pressão.

Esta técnica pode ser associada a diversas outras, como: raio-X (PFD61), difração de neutrons (SBB66), efeito Mössbauer (Ho75), espectroscopia Raman (HSH74), NMR (CCD66), TDPAC (JZ79), técnicas de alta temperatura (EBL+80) e baixa temperatura (Pa77), etc. Existe ainda um grande interesse tecnológico na técnica de alta pressão, pela sua importância na síntese de alguns materiais especiais, na conversão de grafite em diamante, na conversão de nitreto de boro hexagonal em cúbico e ainda, na sinterização e compactação, sob alta pressão, do tungstênio, carboneto de tungstênio e ferrites.

Uma das dificuldades desta técnica é a calibração da pressão. É difícil medir a pressão efetiva na região da amostra.

Experiências no campo de altas pressões estáticas são geralmente realizadas usando um equipamento de pressão que consiste em uma prensa hidráulica e um aparelho, que concentra uma enorme força sobre uma área pequena.

Quase todos os principais mecanismos usados para produção de altas pressões estáticas foram originalmente descritos por Bridgman (Bri46, Bri50). Vamos analisar, resumidamente, cada um deles.

II.1 - Sistema pistão-cilindro

Este sistema é extremamente simples nos princípios que emprega e permite atingir pressões muito elevadas (~30 kbar). Consiste em um cilindro contendo um fluido que é pressionado por um pistão de área A (ver figura II.1). A pressão P obtida deste modo será igual a F/A , onde F é a força aplicada sobre o pistão subtraída da força de atrito com as paredes. Os pistões devem ser muito bem ajustados ao cilindro e as superfícies que ficarão em contato devem estar muito bem polidas, a fim de reduzir o atrito.

A pressão máxima, que pode ser obtida através desta configuração, irá depender da resistência à tensão, dos materiais empregados na construção.

Na figura II.2 podemos ver um corte na câmara, onde o cilindro interno é suportado por outro cilindro e este possui um outro também como suporte. Desta forma consegue-se melhor resistência à pressão, utilizando menos material. Teoricamente, é possível atingir qualquer pressão através do processo de cascadeamento ou multi-estágio, pois sempre podemos colocar o dispositivo da figura II.2 em outro semelhante. Utilizando cilindros de carboneto de tungstênio (WC) e aço temperado pode-se atingir pressões da ordem de 40 kbar.

Este sistema tem a vantagem de apresentar um grande volume útil, porém surgem problemas na realização de medidas envolvendo radiação, devido à blindagem dos cilindros. É difícil, também, a introdução de fios na câmara, para medidas de resistividade, por exemplo.

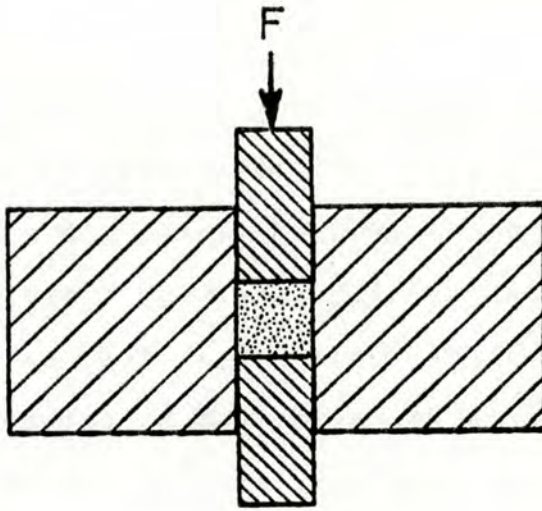


Figura II.1: Vista em corte de um sistema pistão-cilindro.

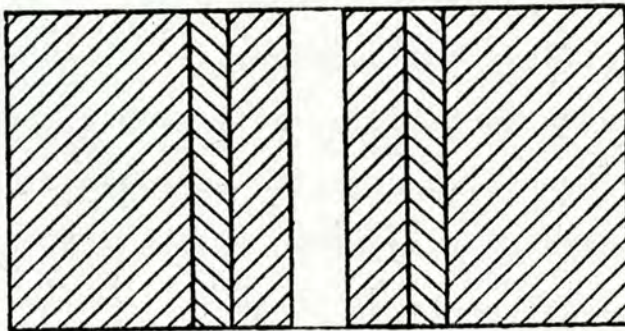


Figura II.2: Vista em corte de uma câmara com múltiplos cilindros.

A calibração deste sistema, usualmente é feita através de medidas diretas de F/A , onde F é a força aplicada menos a força de atrito, que em geral é determinada por medidas de resistividade. Nessas medidas, usualmente usa-se o Bi que apresenta três transições de fase, à temperatura ambiente, bem perceptíveis entre zero e -75 kbar, respectivamente, em 25.4, 27 e 75 kbar. Tamayama e Eyring, em 1967, fizeram um estudo detalhado sobre a calibração e distribuição de pressão num sistema pistão-cilindro, usando o Bi como calibrante (TE67). A curva de resistência versus pressão para o Bi pode ser vista na figura II.3.

II.2 - Bigornas de Bridgman

Pressões extremamente altas podem ser alcançadas de uma maneira simples, com as "bigornas" de Bridgman (Bridgman anvils). Elas têm a forma de um cone truncado, como mostra a figura II.4. Entre estes dois cilindros com extremidades de cone truncado, se coloca um disco fino que contém um orifício central onde se aloja a amostra. Em geral, a pressão neste caso não é hidrostática, pois o material colocado no orifício do disco, como meio transmissor junto a amostra é um sólido. Porém este sólido é macio o suficiente, para fluir plasticamente, fazendo com que a pressão exercida na amostra não fique muito longe de um estado hidrostático. Normalmente se coloca AgCl ou In como fluido transmissor.

A forma cônica das bigornas assegura que a alta pres

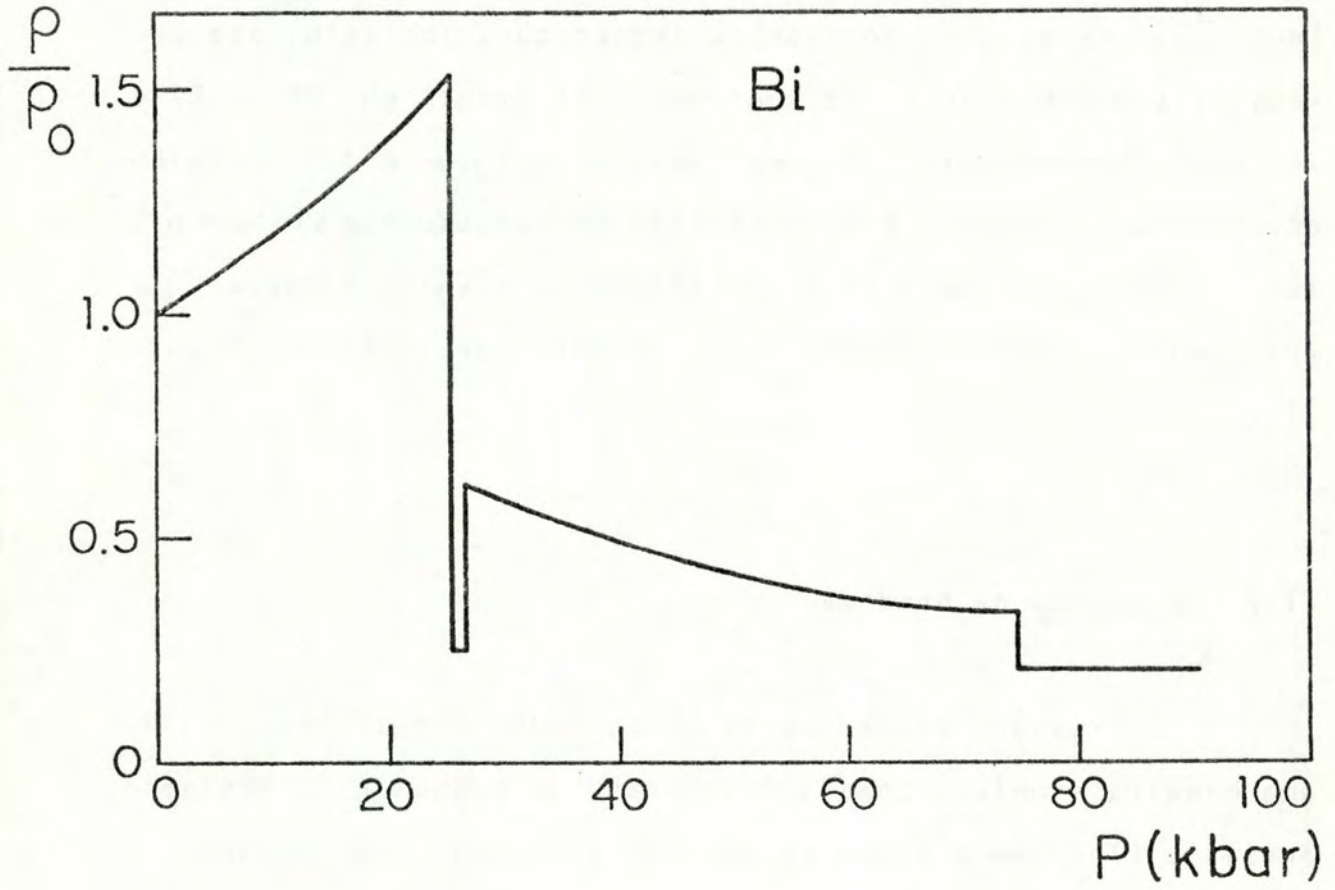


Figura II.3: curva de resistência versus pressão para o bismuto.

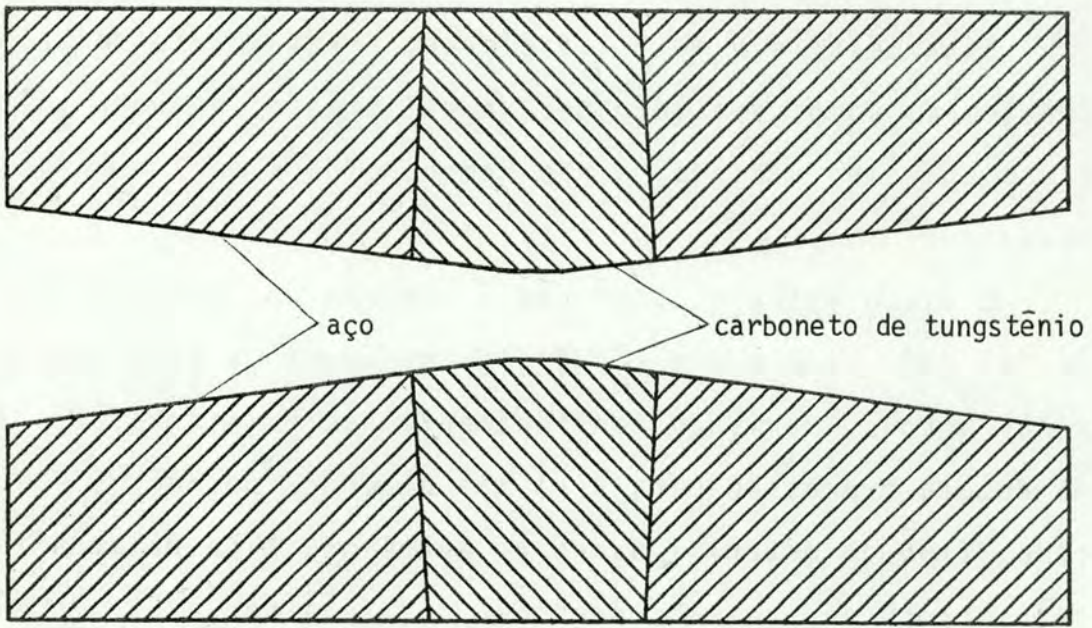


Figura II.4: bigornas de Bridgman.

são seja gerada numa pequena área, de um corpo muito grande que funciona como suporte lateral maciço, fazendo com que o material de que é feito resista muito além de sua tensão de ruptura.

Bridgman reportou atingir pressões maiores que 200 kbar usando este dispositivo.

Esta técnica é muito eficiente, porém apresenta alguns problemas, como: dificuldades na calibração, pequeno volume útil do aparelho e ainda, a não homogeneidade de P para amostras maiores.

O disco entre as bigornas é comprimido, deformando-se, de tal modo, que a pressão é alta no centro e da ordem de 1 bar nas bordas, variando continuamente neste intervalo. A escolha de uma expressão para $P(r)$ irá depender de muitos fatores, como: tipo de material usado no aparelho, tipo da amostra, meio transmissor de pressão, pressões de trabalho, etc. Podemos supor que a força que mantém a pressão no disco é devida ao atrito deste com as bigornas (Jo73). O material do disco irá escoar sempre que a força devido à pressão for maior que a força de cisalhamento até atingir uma condição de equilíbrio. Assim, numa região próxima ao centro do disco, a pressão varia pouco enquanto que em regiões próximas as bordas, sua variação será mais significativa. O material mais empregado na confecção deste disco é a pirofilite, que possui um alto coeficiente de atrito interno, o que limita seu escoamento, sob pressão.

Este método tem sido usado em muitas experiências. A pressão máxima que se alcança através dele, pode ser estendida, colocando-se todo o sistema em uma câmara pistão-cilindro

com 20 kbar de pressão, por exemplo. Usando este princípio (casateamento) Bridgman disse atingir pressões da ordem de 450 kbar, embora hoje saiba-se que não ultrapassou de 250 kbar.

A calibração deste tipo de aparelho pode ser feita através de medidas de resistividade, determinação de parâmetros de rede de uma amostra padrão (por raios X) e utilização de um sistema de fluorescência ótica que usa a linha de fluorescência do rubi, a qual varia linearmente com a pressão.

No caso de medidas de parâmetros de rede por raio-X, a amostra padrão usada, geralmente é o NaCl que é colocado junto à amostra a ser investigada. Este método não é muito usado devido ao tempo gasto em cada medida. E também, a quantidade de NaCl tem que ser grande para produzir um espectro de difração razoável e isto, em muitos casos, interfere na medida desejada. A pressão é obtida através das equações de estado dadas por Decker (De65), como sendo função do parâmetro de rede e da temperatura.

Dunn e Bundy, em 1978, fizeram um estudo de calibração da pressão através de medidas de resistência de diversos compostos (DB78). Obtiveram uma escala de pressão até 500 kbar. Esta escala serve para calibrar qualquer tipo de aparelho que possibilite medidas de resistência elétrica.

Outros aparelhos foram desenvolvidos baseados neste princípio, descrito até agora. Piermarini e Block (PB75), após 15 anos de pesquisa desenvolveram a célula de diamante, que se utiliza de bigornas de diamante. É um aparelho sofisticado e bastante pequeno, capaz de atingir pressões da ordem de 500 kbar. Pode ser aplicado para observações visuais de efeitos de

temperatura e pressão em materiais, incluindo transformações polimórficas e efeitos com luz polarizada, medidas de difração de raio-X em monocristais e policristais, espectroscopia de absorção e medidas de espalhamento Raman.

Este aparelho permite gerar pressões hidrostáticas até 100 kbar, usando uma mistura de álcool metílico e etílico na proporção de 4:1, embora seu volume útil seja extremamente pequeno.

Basset e colaboradores (BTS67) também usando bigornas de diamante natural, atingiram cerca de 350 kbar (quase-hidroestática).

Recentemente, Mao e colaboradores (MBD+79) atingiram pressões da ordem de 1.7 Mbar, usando bigornas de diamante, mas numa câmara muito especial, do tipo MBC (megabar pressure cell).

Outro tipo de aparelho que também é uma variante das "bigornas de Bridgman" é o "Belt". Ele é composto de um cinturão de metal duro, colocado ao redor do disco de compressão. Este pode ser mais espesso, pois o cinturão impede sua extrusão. A principal vantagem deste aparelho é o seu maior volume útil. Hall, em 1960, conseguiu manter pressões da ordem de 100 kbar à temperatura de 2000°C, por períodos longos de tempo (Ha60).

Outros tipos de aparelhos que produzem alta pressão, porém mais complicados, são a prensa tetraedral e a cúbica. Na prensa tetraedral, a célula de pressão é composta de um tetraedro de cerâmica (geralmente pirofilite) dentro do qual está a amostra. É prensado simultaneamente por quatro pistões de face triangular. A vantagem deste sistema é o grande volume útil. Lees descreve detalhadamente este tipo de aparelho (Le66). É

bastante complicado e oneroso.

Na prensa cúbica, a célula de pressão tem a forma cúbica, geralmente é feita de pirofilite, e é prensada por seis bigornas cúbicas (cubic-anvil). Não difere muito nas características e vantagens apresentadas para a prensa tetraedra (NYO+79).

Epain e outros (EBL+80) desenvolveram um sistema para alta pressão e alta temperatura, onde utilizaram "bigornas deslizantes". Este dispositivo é conhecido como SAD ("Sliding Anvil Devices") e emprega os princípios de suporte lateral e suporte maciço. São utilizadas seis bigornas que comprimem uma célula com volume de 370 mm^3 até pressões de 200 kbar (não limitada).

II.3 - Materiais Empregados

A escolha dos materiais para a construção de aparelhos de alta pressão irá depender de muitos fatores, como: tamanho e tipo de aparelho, tipo de medida, temperatura de operação, intervalo de pressão desejada, custo, resistência à pressão, usinagem, etc. Os materiais comumente usados num intervalo de pressão de até centenas de quilobares são tipos especiais de aço e metal duro. Sabemos que o diamante tem a maior resistência à compressão do que qualquer outra substância conhecida, porém seu custo é extremamente alto e seu uso se restringe aos aparelhos tipo bigornas de Bridgman. O aço já é um material mais versátil, pois suas propriedades mecânicas variam con

forme a composição e o tratamento empregado. O metal duro (carboneto de tungstênio sinterizado) possui alta dureza e portanto, resistência a compressão, sendo muito utilizado em câmaras de alta pressão.

As propriedades importantes que devem ser consideradas, quando discutimos materiais para alta pressão, são: dureza, resistência à compressão, resistência à fadiga, módulo de elasticidade (ou de Young) e ductilidade.

O carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, conhecido como metal duro (popularmente é chamado de wídia) associa a uma alta dureza, uma relativamente baixa ductilidade.

Outros materiais também empregados na construção de aparelhos de alta pressão, são: nitreto de boro, alumina e ligas especiais de alumínio. A utilização destes materiais vai depender das características da câmara de alta pressão.

Atualmente, existem aços especiais, do tipo "maraging", que contêm altas percentagens de Ni e outros metais como molibdênio, cobalto e muito baixo teor de carbono. Tem a vantagem de possuir um processo de endurecimento simples e uma alta resistência à compressão e ductilidade em condições normais, sendo que estas propriedades se mantêm, mesmo em temperaturas acima e abaixo da temperatura ambiente.

III - GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO EM SÓLIDOS

O gradiente de campo elétrico (GCE), num sítio atômico de um sólido, é observado, quando existe uma distribuição asimétrica de cargas elétricas ao redor deste ponto. Através do seu estudo podemos obter muitas informações sobre: a estrutura do sólido, a distribuição de cargas na rede cristalina, as imperfeições e impurezas que porventura, o sólido apresente, etc.

O uso de um núcleo radioativo, como sonda microscópica, para explorar os campos elétricos internos dos sólidos, tornou-se uma ferramenta poderosa na área de estado sólido. Como não é possível produzir gradientes apreciáveis externamente, o gradiente observado é resultado de campos internos, produzidos por cargas elétricas. Estes campos variam sensivelmente com a distribuição de cargas (CR57).

III.1 - Interação Quadrupolar Elétrica

A expressão clássica para a energia de interação entre uma distribuição de cargas externas ao núcleo, descritas por um potencial eletrostático $V(\vec{r})$, e a distribuição de cargas elétricas nucleares descritas por $\rho_n(\vec{r})$, é dado por (Ja62):

$$W = \int \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}$$

Expandindo este potencial ($V(\vec{r})$) em série de Taylor em torno do centro de massa da distribuição $\rho_n(\vec{r})$, para $\vec{r} = 0$,

e fazendo algumas substituições, vamos obter a seguinte expressão para W :

$$W = q.V(0) - \sum_i p_i E_i + \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} Q_{ij} - \dots \quad (\text{III.1})$$

$$\text{onde } q = \int \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.a})$$

$$E_i = - \left. \frac{\partial V}{\partial X_i} \right|_{\vec{r}=0}; \quad p_i = \int X_i \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.b})$$

$$V_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} \right|_{\vec{r}=0}; \quad Q_{ij} = \int (3X_i X_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.c})$$

O primeiro termo desta equação representa a interação do potencial com a carga nuclear, considerada como pontual, o segundo dá a interação do campo elétrico com o momento de dipolo elétrico nuclear, sendo que este termo é nulo, pois $\vec{E} = 0$ para um núcleo em equilíbrio, e além disso, até hoje não foi observado um momento de dipolo elétrico nuclear. O terceiro termo, que é o que nos interessa, descreve a interação do gradiente de campo elétrico V_{ij} , no sítio do núcleo, com o momento de quadrupolo elétrico nuclear Q_{ij} , que está relacionado com a não esfericidade na distribuição de cargas nucleares, sendo em geral da ordem de décimos de barns ($1b = 10^{-24} \text{ cm}^2$) em núcleos quase esféricos, assumindo valores maiores para núcleos deformados; o GCE é da ordem de $10^{17} \text{ Volts/cm}^2$ para a maioria dos metais não cúbicos.

A energia de interação quadrupolar elétrica, no formalismo da mecânica quântica, análogo ao desenvolvimento clássico feito acima, pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum_{ij} V_{ij} \hat{Q}_{ij} \quad (\text{KV79})$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema e \hat{Q}_{ij} , o operador momento de quadrupolo nuclear.

O tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} , definido na (III.c), é claramente simétrico. Pode ser diagonalizado, através de uma transformação de coordenadas, para um sistema conveniente de eixos principais. Havendo simetria cúbica no sítio do núcleo sonda, todas as direções x , y e z são equivalentes, e neste caso $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, e como $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ pela equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$), concluímos que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$, portanto não observaremos interação.

No caso de termos simetria axial, onde x e y são direções equivalentes, teremos $V_{xx} = V_{yy}$, significando que o eixo z coincide com um eixo de simetria do cristal.

V_{zz} é a componente principal do GCE, mas esta componente não é suficiente para descrever interações onde $V_{xx} \neq V_{yy}$. Criou-se então, um parâmetro η , chamado de parâmetro de assimetria definido por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

onde os eixos principais são escolhidos de tal forma que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, garantindo que $0 \leq \eta \leq 1$, pois $\nabla^2 V = 0$. O Hamiltoniano que descreve a interação, nestes casos, depende de η e do spin I do estado intermediário podendo ser escrito como:

$$H_Q = \mathcal{H}\omega_Q \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 - I_-^2) \right]$$

onde $\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$, $I = I_x \pm iI_y$ (Li79)

ω_Q é a chamada frequência angular da interação quadrupolar.

A variação dos autovalores de energia, como função de η para spin 5/2, estão plotados na figura III.1

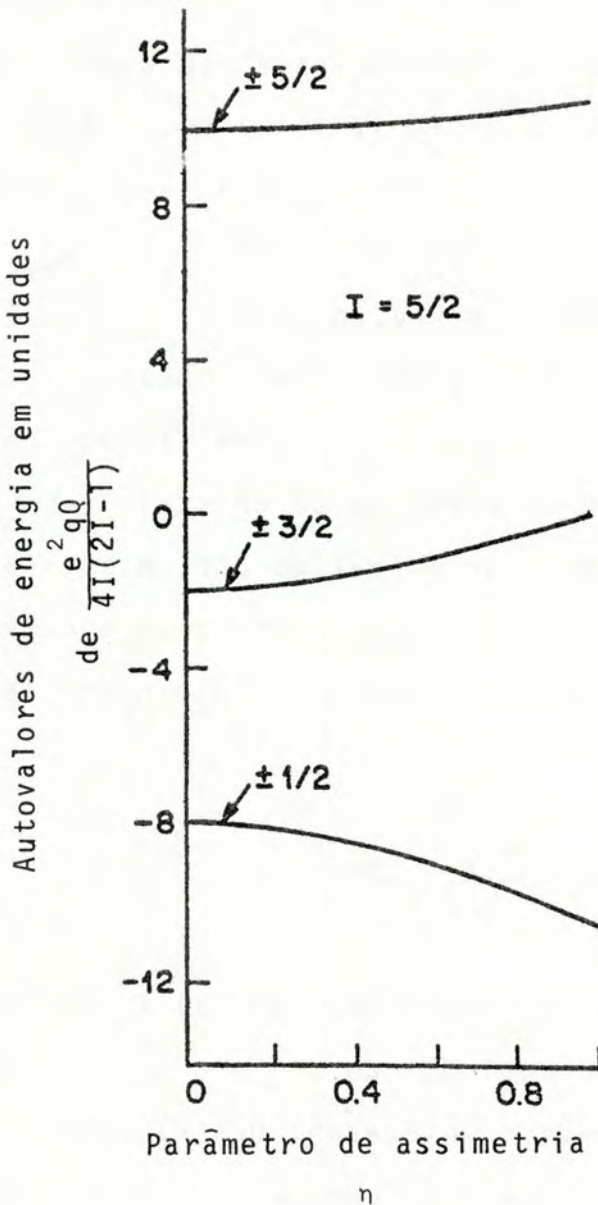


Figura III.1

Por considerações de simetria, o valor de η é nulo para estruturas do tipo trigonal, tetragonal e hexagonal onde $V_{xx} = V_{yy}$, e nestas condições, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H_Q = \hbar\omega_Q [3 I_z^2 - I(I+1)]$$

e os autovalores de energia correspondentes, serão:

$$E_m = \hbar\omega_Q [3m^2 - I(I+1)]$$

Para o caso do ^{111}Cd , que foi usado como núcleo sonda neste trabalho, o spin I do estado intermediário é $5/2$ e a separação dos níveis, conforme a equação de autovalores de energia, pode ser vista na figura III.2 (Li79).

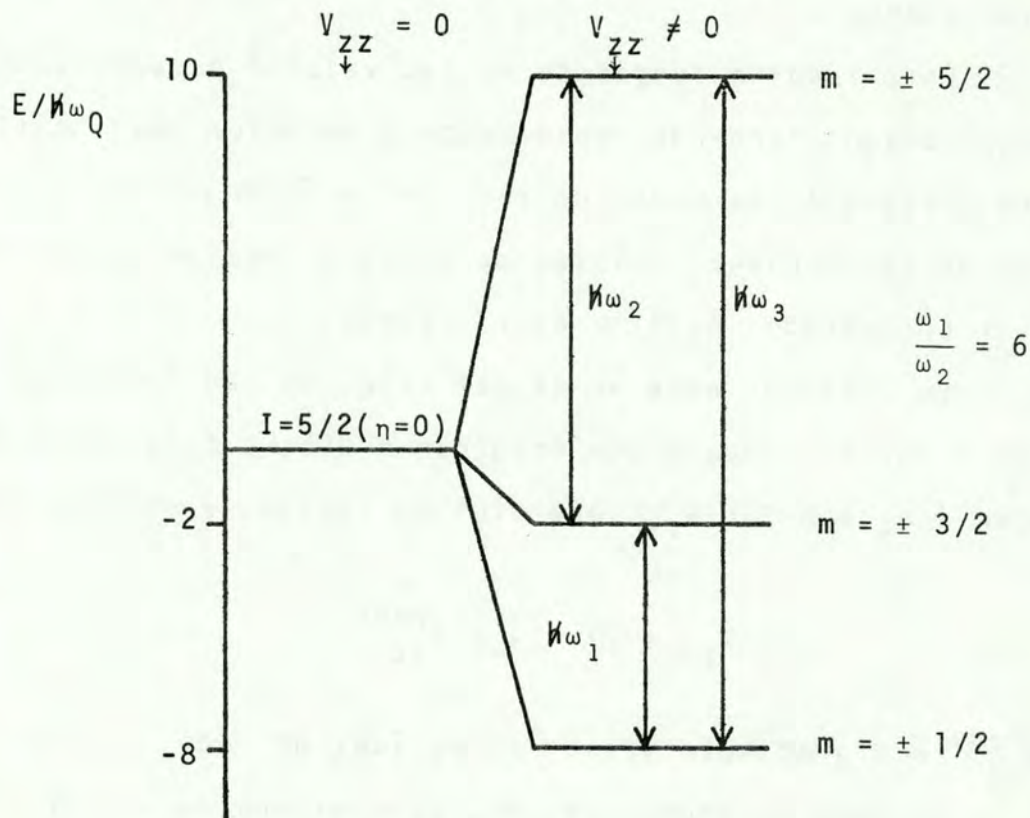


Figura III.2

Para estruturas cúbicas η também é nulo. Todas estas suposições, quanto a η e V_{ij} , são válidas para cristais perfeitos e para uma escolha conveniente do sistema de coordenadas.

III.2 - Fator de Antiblindagem

Vamos considerar uma distribuição de cargas num sólido, que produz um gradiente de campo elétrico em um determinado íon, que contém o núcleo sonda. Os elétrons do caroço deste íon são distorcidos pelo campo quadrupolar do núcleo, e também pelo gradiente de campo externo ao núcleo. Esta distorção vai gerar um GCE adicional - γV_{ij} , ao GCE total, onde γ é o "fator de antiblindagem".

Este fator é função de \vec{r} . Seu valor é pequeno dentro do caroço iônico, tendendo rapidamente a um valor assintótico γ_∞ , para distâncias da ordem do raio iônico. É chamado neste caso, de fator de Sternheimer. Valores de γ_∞ para muitos elementos podem ser encontrados na literatura (FJ69).

Em sistemas onde as cargas externas ao íon onde se encontra o núcleo sonda é que originam o GCE, o fator de antiblindagem é γ_∞ e o GCE V_{ZZ} , que atua no núcleo, é escrito como:

$$V_{ZZ} = (1 - \gamma_\infty) V_{ZZ}^{\text{rede}}$$

onde V_{ZZ}^{rede} é o gradiente gerado pelos íons da rede.

No caso de átomos livres, os elétrons de valência produzem um GCE V_{ZZ}^{el} , que é modificado pela distorção dos elétrons

das camadas fechadas. Este efeito usualmente é descrito pela constante R , chamada de constante de blindagem tal que $V_{ZZ} = (1 - R) V_{ZZ}^{el}$. Porém em geral, R é pequeno frente a unidade, e em muitos casos é desprezado.

III.3 - GCE em Metais

Em metais é mais complexo o cálculo do GCE, pois além das distribuições dos caroços iônicos nas posições da rede cristalina, devemos levar em conta também, os elétrons de condução e os elétrons dos orbitais localizados. Estes elétrons dão origem a um termo dominante na expressão para o GCE.

O GCE V_{ZZ} que atua em um núcleo colocado na origem do sistema de coordenadas pode ser escrito como

$$V_{ZZ} = 2 \int \rho(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} d\vec{r} \quad (\text{III.3})$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de cargas elétricas externas ao núcleo e $P_2(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2, sendo θ o ângulo entre \vec{r} e o eixo z . Esta expressão é obtida partindo da definição do GCE (III.c) e da expressão para o potencial eletrostático $V(\vec{r})$.

A partir da equação III.3 poderíamos calcular corretamente o valor do GCE, porém devido a dificuldades para obtenção de $\rho(\vec{r})$ e mesmo para o cálculo das integrais envolvidas, foram feitas grandes simplificações. O problema é resolvido por partes, isto é, calcula-se as diversas contribuições ao GCE independentemente.

Para metais, uma expressão bastante simplificada para representar o GCE, onde o fator R é desprezado, é:

$$V_{ZZ} = V_{ZZ}^{el} + V_{ZZ}^{rede} (1 - \gamma_{\infty})$$

onde V_{ZZ}^{el} é a contribuição ao GCE devido aos elétrons de condução sendo um termo dominante na equação, e V_{ZZ}^{rede} é a contribuição devido aos caroços iônicos carregados positivamente nas posições da rede cristalina.

O cálculo de V_{ZZ}^{rede} é simples e pode ser obtido através de uma soma sobre todos os pontos da rede, exceto aquele em que se encontra o íon sonda, sabendo-se a simetria e os parâmetros de rede do metal. Porém, o cálculo de V_{ZZ}^{el} já é bem mais complexo, por causa da precisão necessária para a função densidade de elétrons $\rho^{el}(\vec{r})$. Para se obter esta função, é necessário o conhecimento das funções de onda eletrônicas em todo o volume de Fermi ocupado.

Raghavan e colaboradores, em 1976 (RKR+76), conseguiram determinar V_{ZZ}^{el} de forma empírica, subtraindo do V_{ZZ} medido experimentalmente, o valor $(1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{rede}$, onde os fatores de Sternheimer γ_{∞} , são calculados para íons livres e V_{ZZ}^{rede} é calculado através de uma soma na rede. Eles plotaram os valores de V_{ZZ}^{el} assim obtidos, contra os valores de $(1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{rede}$ e surgiu uma correlação interessante, que pode ser escrita como:

$$V_{ZZ}^{el} \sim K(1 - \gamma_{\infty}) V_{ZZ}^{rede}$$

onde K é uma constante que está em torno de 3.

O V_{zz} total pode ser escrito então, como:

$$V_{zz} \sim (1 - K)(1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{\text{rede}}$$

Esta relação foi testada para diversos metais e os resultados podem ser vistos na figura III.3.

III.4 - GCE Causado por Imperfeições e Impurezas

Até agora estávamos tratando de cristais perfeitos, porém, o GCE pode ser gerado devido a imperfeições na rede. Numa rede cúbica perfeita sabemos que o GCE é nulo, porém vamos observar um $GCE \neq 0$, se colocarmos átomos de impureza com carga ou tamanho diferentes daqueles da matriz cúbica, pois a simetria da rede será quebrada nesse caso, surgindo um GCE nas vizinhanças da impureza (JBB+78). O mesmo ocorre se houver defeitos na rede, como vacâncias, interstícios, deslocções, etc., que também irão destruir a simetria da rede.

O cálculo para o GCE nesses casos, é ainda mais complexo do que para metais não cúbicos e é um assunto de grande interesse e estudo atualmente (BK76).

No caso de imperfeições em um cristal com simetria não cúbica, o GCE a que está sujeito o núcleo sonda, varia consideravelmente de núcleo para núcleo. Esta variação resulta numa distribuição de probabilidades $P(\omega_0)$ da frequência de interação quadrupolar ω_0 (SF64). Esta distribuição de frequências geralmente é representada por uma função Gaussiana ou Lorentz

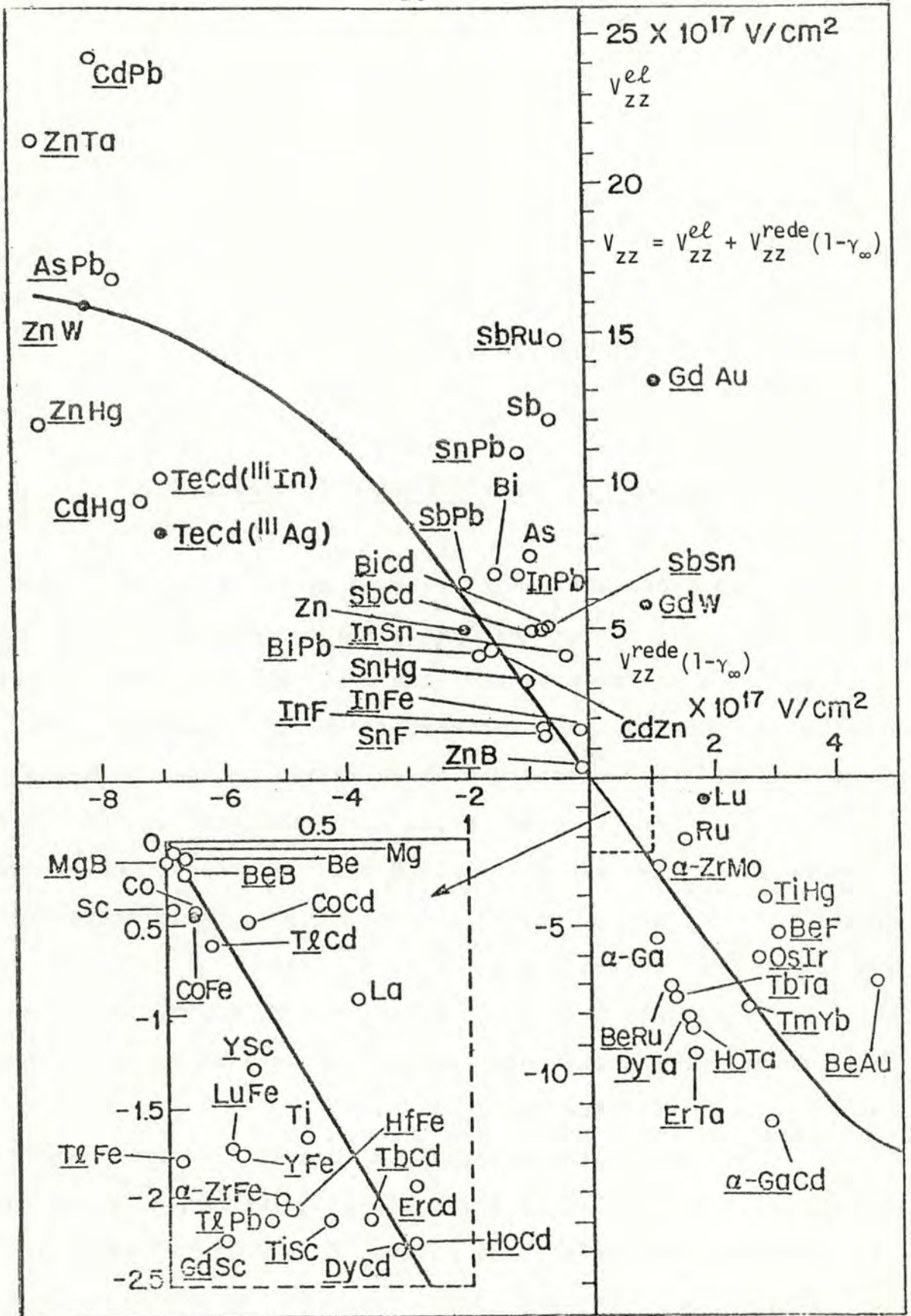


Figura III.3: Valores de V_{zz}^{el} versus $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{rede}$ encontrados para diversos metais, por Raghavan e colaboradores.

iana, que além de descreverem bem os resultados experimentais, são funções simples de serem colocadas nos ajustes. Um dos parâmetros extraído da experiência é a largura relativa (δ) desta distribuição, que é igual a $\delta = \frac{\sigma}{\omega_0^0}$ onde σ e ω_0^0 estão definidos na figura abaixo.

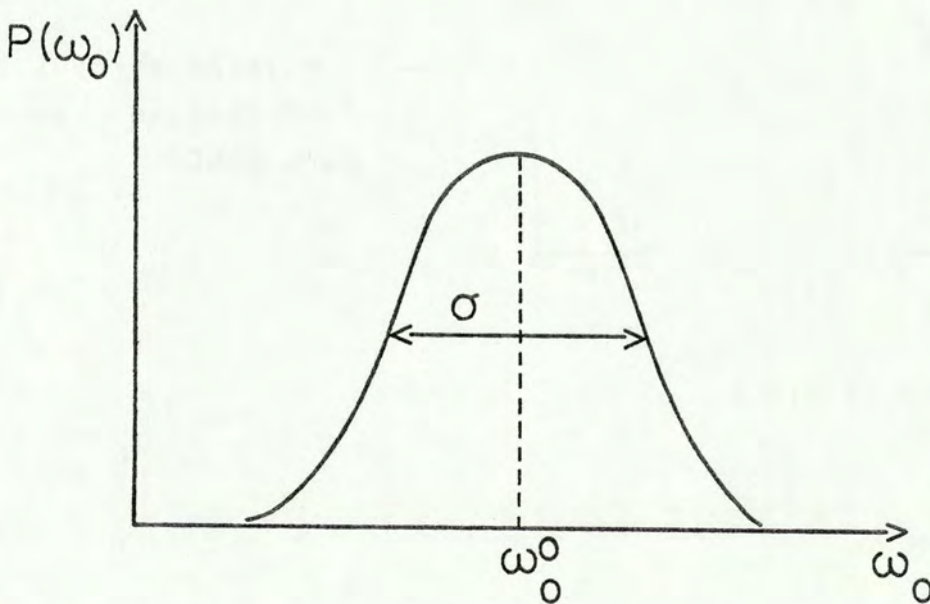


Figura III.4

Numa rede não cúbica, de simetria tal que daria $n=0$, se fosse perfeita, pode-se observar valores não nulos para n e δ . A origem destes dois parâmetros está relacionada com imperfeições na rede cristalina. É interessante notar que existe uma relação entre eles como podemos ver na figura III.5 extraída do trabalho de Budtz e Nielsen (BN75).

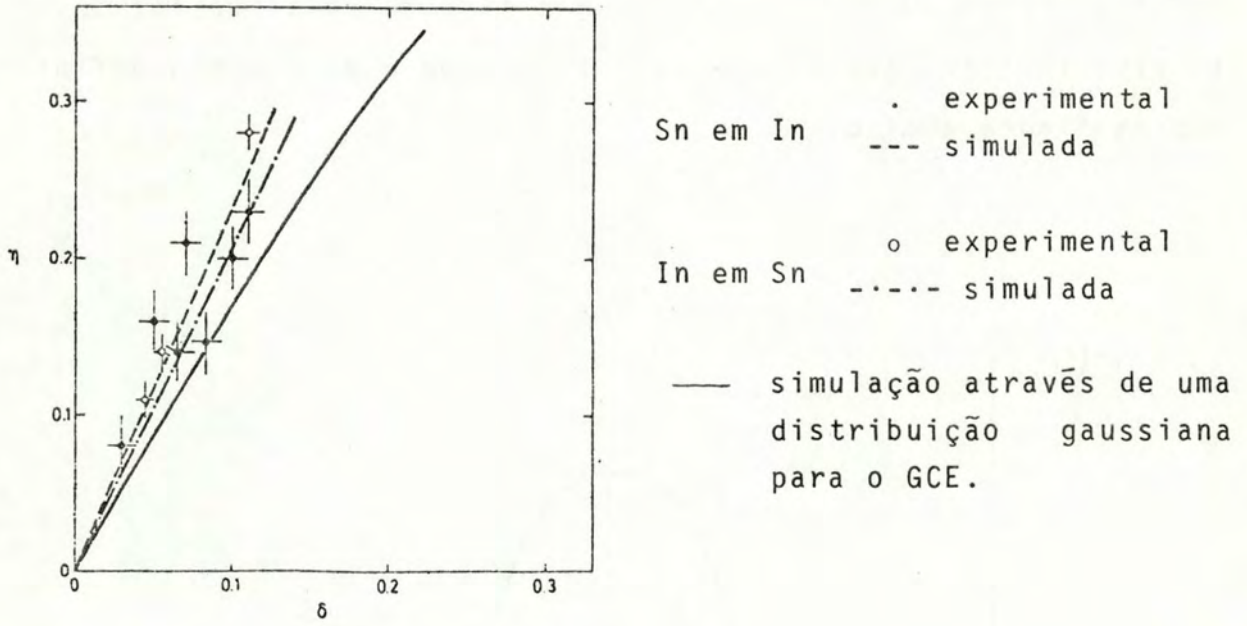


Figura III.5

IV - CORRELAÇÕES ANGULARES GAMA-GAMA

O estudo das correlações angulares de radiações emitidas pelo núcleo, nos dá um método geral para a determinação das propriedades dos níveis nucleares envolvidos, da radiação emitida e dos campos extranucleares.

A observação das radiações vindas de uma amostra radioativa em condições usuais, mostrará que elas se distribuem isotropicamente. Isto acontece, porque os spins nucleares estão orientados aleatoriamente e neste caso, não haverá uma direção preferencial para emissão das radiações.

A probabilidade de emissão de uma radiação nuclear é descrita como função do ângulo entre a radiação emitida e alguma direção fixa, como o eixo de spin nuclear. Para se observar esta anisotropia temos que orientar os spins nucleares, pois deste modo teremos uma direção preferencial de emissão. Um dos métodos de observá-la é através da correlação angular, que consiste em considerar uma população de núcleos cujo decaimento se processa pela emissão de dois gamas sucessivos, γ_1 e γ_2 , como mostra a figura IV.1, em cascata, formando um ângulo θ entre eles.

Se os núcleos não estão orientados, γ_1 e γ_2 serão emitidos isotropicamente. Porém, devido ao fato de a probabilidade de emissão depender da orientação relativa entre a direção de emissão e do spin nuclear, a detecção de γ_1 em uma dada direção, corresponde a efetuar uma orientação da população de estados intermediários. A distribuição espacial de γ_2 em relação a γ_1 apresentará uma anisotropia, chamada correlação angular.

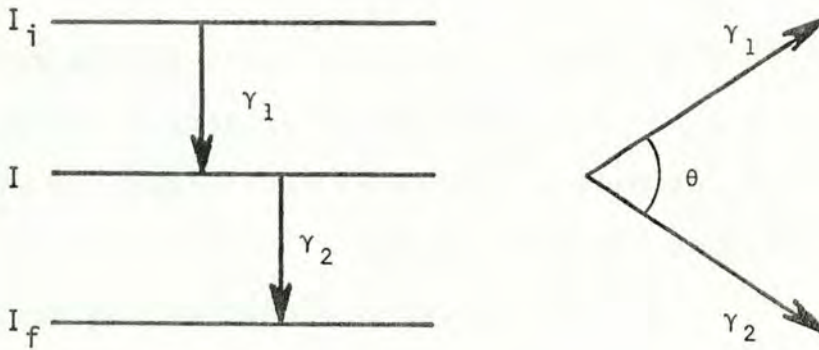


Figura VI.1

IV.1 - Correlação Angular Não Perturbada

Supondo que os núcleos não são perturbados por campos extranucleares, que é o que se verifica quando a vida média τ do estado intermediário é muito menor que o tempo de precessão do núcleo no campo externo, a função correlação angular não perturbada pode ser escrita como:

$$W(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (\text{SF64}) \quad (\text{IV.1})$$

onde θ é o ângulo entre γ_1 e γ_2 , k é par e $k_{\text{máx}} = \min(2I, 2L_1, 2L_2)$; I é o spin do estado intermediário, L_1 e L_2 as ordens multipolares de γ_1 e γ_2 respectivamente, e $P_k(\cos\theta)$ os polinômios de Legendre de ordem k . Os coeficientes A_{kk} dependem dos spins dos níveis e das multipolaridades envolvidas, e são obtidos através das medidas de correlação.

As correlações mensuráveis podem ser expressas, para spin $I = 5/2$, onde $k_{\text{máx}} = 4$, como:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) + A_{44} P_4(\cos\theta) \quad (\text{SF64}) \quad (\text{IV.2})$$

pois apenas duas constantes podem ser obtidas das medidas.

IV.2 - Correlação Angular Perturbada

A presença de perturbações no núcleo em seu estado intermediário, através da interação dos momentos nucleares com campos externos, causa uma variação na orientação nuclear, no intervalo de tempo entre as emissões de γ_1 e γ_2 , tornando os coeficientes da correlação angular dependentes do tempo. A função correlação angular então, para amostras policristalinas, pode ser expressa como:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\text{máx}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (\text{SF64}) \quad (\text{IV.3})$$

A forma explícita de $G_{kk}(t)$ que é o fator de perturbação, irá depender do spin do nível intermediário e das propriedades da interação núcleo-campo externo. Este fator carrega a informação sobre os campos que atuam no núcleo. A partir dele se obtêm as expressões próprias para cada tipo de interação (SF64). Portanto, esta técnica constitui-se num método importante na investigação dos campos hiperfinos em sólidos, que atuam no núcleo, revelando os efeitos da vizinhança química e estrutural.

Este fator, para interações estáticas e com simetria axial, pode ser escrito como:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n, n'} \left(\begin{matrix} I & I & k \\ n' & -n & p \end{matrix} \right)^2 e^{-(i/\hbar) (E_n - E_{n'}) t} \quad (\text{IV.4})$$

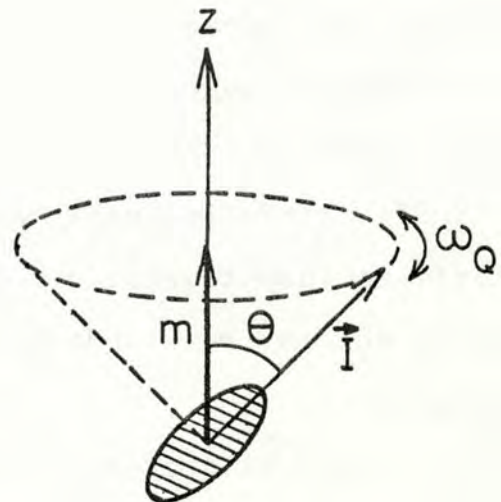
onde E_n são os autovalores do Hamiltoniano da interação hiperfina núcleo-campo externo e a quantidade entre parênteses é o coeficiente $3j$ de Wigner.

IV.3 - Correlação Angular Perturbada pela Interação Quadrupolar Elétrica

A perturbação do tipo quadrupolar elétrica consiste na interação do momento de quadrupolo elétrico Q do núcleo, com um gradiente de campo externo $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j}$ gerado pela distribuição de cargas eletrônicas externas ao núcleo.

Esta interação irá originar uma ou mais frequências de precessão do momento de quadrupolo elétrico Q e do spin I em torno do eixo de simetria do campo elétrico cristalino (ver figura IV.2) (Fr79).

Figura IV.2



Neste trabalho utilizamos o ^{111}Cd como núcleo sonda, cujo spin do estado intermediário é $5/2$, e para este caso, a função correlação angular pode ser escrita como:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \quad (\text{IV.5})$$

pois A_{44} é desprezível e $A_{22} = -0.18$ (SF64).

O fator de perturbação para $I = 5/2$, em amostras policristalinas, com núcleos sujeitos a GCE axialmente simétricos, será:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_n \cos n\omega_1 t \quad (\text{IV.6})$$

onde σ_n são funções de η e estão tabeladas (SF64).

A medida experimental nos dá $W(\theta, t)$, o que permite determinar $G_{22}(t)$ e deste modo determinar ω_1 e η . A seguir, podemos determinar a frequência quadrupolar ν_Q , que está relacionada a ω_1 (para $I = 5/2$) por:

$$\nu_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_1$$

Esta frequência quadrupolar é definida como:

$$\nu_Q = \frac{e Q V_{zz}}{h}$$

Assim, sabendo o momento de quadrupolo elétrico nuclear Q , podemos finalmente determinar o GCE atuante no sítio do núcleo.

Até agora, estávamos supondo que o GCE que atua no momento de quadrupolo nuclear é exatamente o mesmo para todos os sítios nucleares, porém isto não reflete a situação real. Imperfeições e centros de impureza podem causar variações nos campos cristalinos.

Este problema já foi tratado na seção III.4.

V - ESTUDO EXPERIMENTAL DO COMPOSTO InSb

V.1 - O Composto InSb

Nos últimos anos muitos estudos experimentais têm sido realizados sobre as fases de alta pressão do antimoneto de índio. Este composto pertence ao grupo dos semicondutores que são formados por elementos III e V da tabela periódica. Em condições de temperatura e pressão ambientes, o InSb cristaliza na estrutura cúbica do tipo ZnS (zincblende) e possui dois átomos diferentes por célula unitária, como pode-se ver na figura V.1. Sob alta pressão transforma-se em metal de estrutura não cúbica.

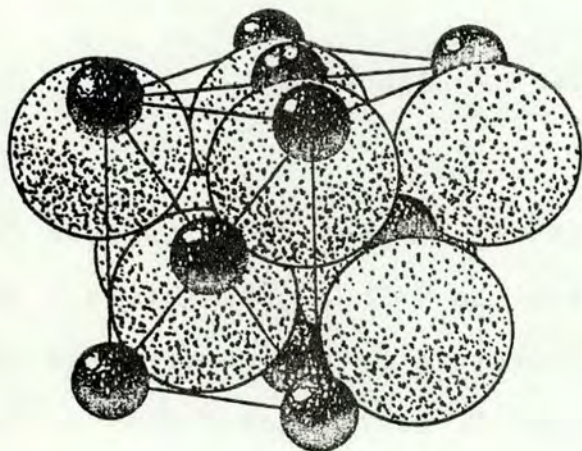


Figura V.1: estrutura do tipo ZnS.

Gebbie e colaboradores (GSA+60) constataram que à temperatura ambiente, a resistividade do InSb apresentava uma queda brusca quando a pressão atingia 30 kbar. Jayaraman e outros

(JNK61) e Banus e Lavine (BL67) estabeleceram diagramas de fase para pressão-temperatura o qual mostrava uma transição sólido (I) - sólido (II) para o InSb em 23 kbar, também à temperatura ambiente. Smith e Martin (SM62) e Banus e Lavine (BL67) além de outros, examinaram a estrutura cristalina do InSb em alta pressão e encontraram uma estrutura do tipo do Sn metálico (β -Sn), mostrada na figura V.2.

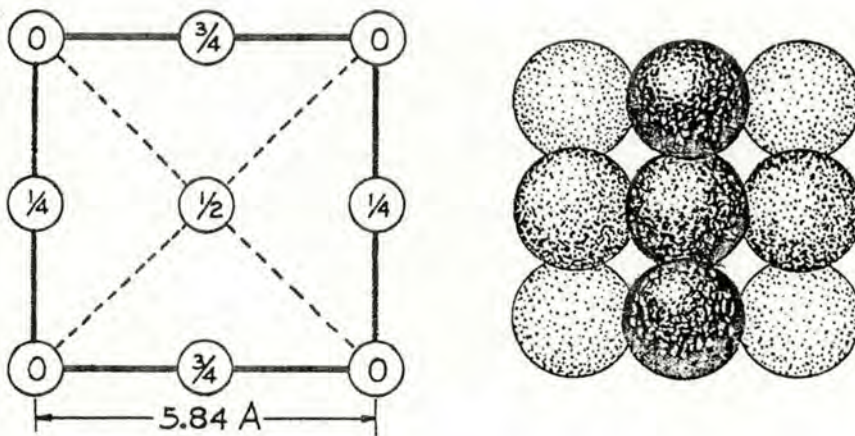


Figura V.2: estrutura do tipo β -Sn.

Kasper e Brandhorst (KB64) através de estudos de raio-X, sugeriram que a fase estável do InSb à temperatura ambiente, em 30 kbar, tinha uma estrutura ortorrômbica e não do tipo β -Sn, proposta anteriormente. De acordo com McWhan e Marezio (MM66) pode-se atingir uma fase onde a estrutura é tetragonal e outra onde é ortorrômbica, à temperatura ambiente e pressão de ~ 30 kbar, porém isto irá depender da velocidade com que é aplicada a pressão. Eles observaram que pode haver uma mistura destas duas fases, através de medidas de difração de raio-X.

Banus e Lavine, em 1967, refizeram as medidas de transição de fase, através da difração de raio-X, encontrando 23 kbar como pressão de transição da estrutura cúbica para tetragonal à temperatura ambiente. Eles encontraram uma nova transição de fase, em alta pressão e alta temperatura, através de medidas de temperatura de transição supercondutora (T_c) versus temperatura de recozimento. Em 1969, esses autores apresentaram um diagrama de fase P-T para o InSb, propondo como sendo de estrutura hexagonal, a fase encontrada em 1967. A figura V.3 mostra este diagrama (BL69).

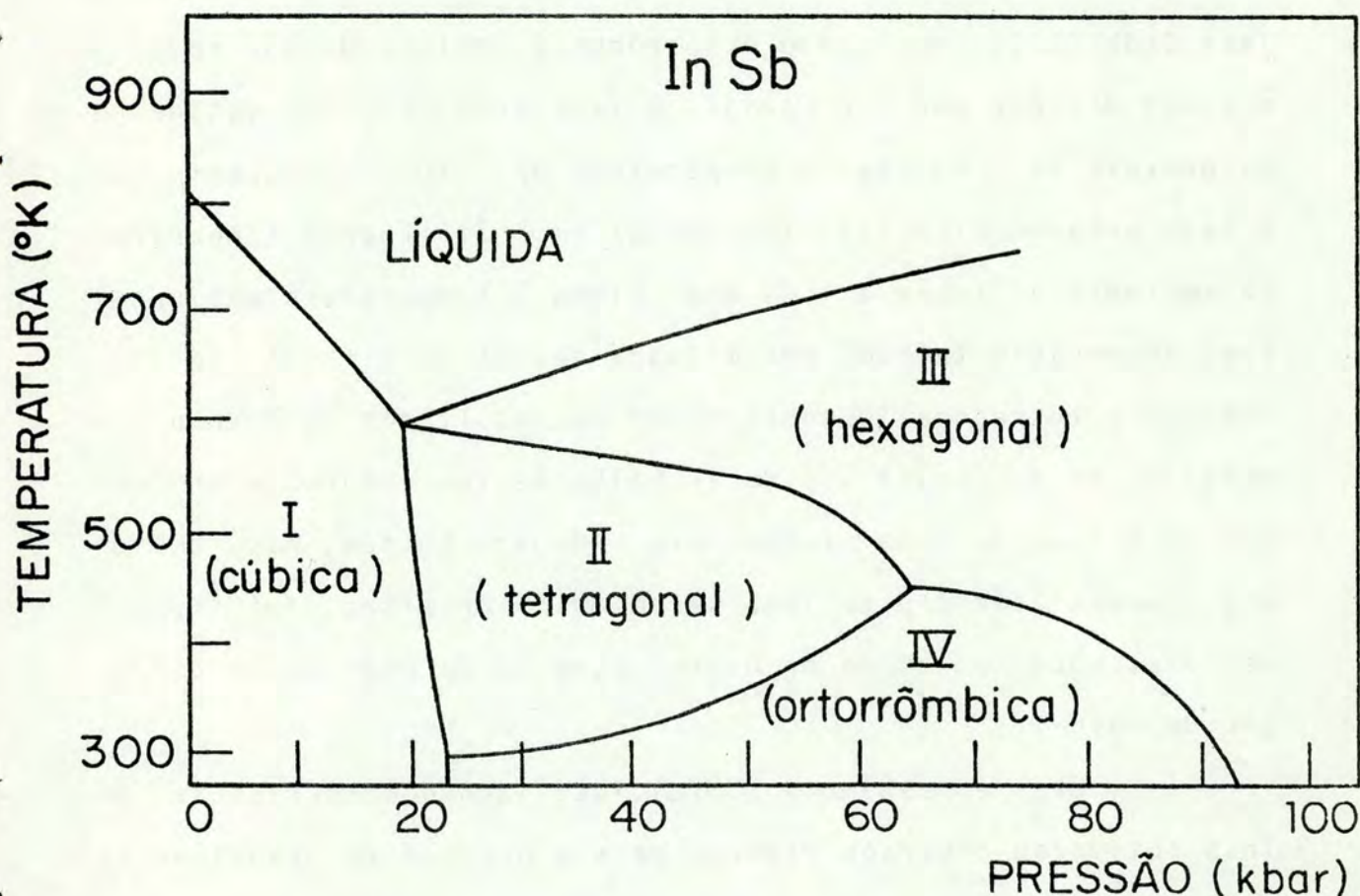


Figura V.3: diagrama de fase P-T para o InSb.

De acordo com este diagrama é difícil dizer se a ~ 30 kbar e temperatura ambiente, a transição será de InSb (I) → InSb (II) ou InSb (I) → InSb (IV). Banus e Lavine fizeram diversas medidas (inclusive nas condições sugeridas por McWhan e Marezio) e concluíram que na temperatura ambiente, sob condições hidrostáticas e aumentando a pressão lentamente, a estrutura estável era ortorrômbica. Se a pressão fosse aplicada rapidamente, poderia haver uma pequena elevação de temperatura na amostra, levando à estrutura tetragonal (ver figura V.3).

Yu, Spain e Skelton (YSS78) fizeram um estudo da estrutura do InSb, através de difração de raio-X e encontraram a fase InSb (III) como sendo ortorrômbica, diferindo dos resultados obtidos por Banus e Lavine. A fase InSb (II) foi obtida numa pressão de ~ 43 kbar e temperatura de ~ 100°C, enquanto que a fase ortorrômbica (IV) foi obtida em ~ 115 kbar à temperatura ambiente e também a ~ 44 kbar ainda à temperatura ambiente. Eles observaram também, uma mistura destas duas fases (ortorrômbica e tetragonal), confirmando os resultados de McWhan e Marezio. Um dos objetivos do trabalho destes autores era testar se a fase de alta pressão era ordenada ou não, mas devido aos números atômicos do InSb serem muito próximos, foi impossível distinguir um átomo do outro, através de medidas de difração de raio-X.

Okai e Yoshimoto (OY78), utilizando monocristais de InSb obtiveram diversos valores para a pressão de transição semicondutor-metal, conforme o tipo de pressão aplicada. Para pressões puramente hidrostáticas este valor foi de 31,5 kbar, para pressões quase-hidrostáticas ficou em torno de 27 kbar, e

para pressões uniaxiais variou de 18 kbar a 22,5 kbar, conforme a orientação do monocristal. É interessante notar que quanto menos hidrostático foi o meio transmissor de pressão, menor foi o valor da pressão de transição. Eles obtiveram tanto a estrutura ortorrômbica, como a tetragonal para a fase metálica, dependendo da velocidade com que a pressão era aplicada. Através de medidas de difração de raio-X, foram observadas simultaneamente linhas de estrutura tetragonal e ortorrômbica, já observadas anteriormente por McWhan e Yu e colaboradores, na fase metálica. Okai e Yoshimoto sugeriram que o processo de transição de fase gera algum tipo de crescimento por nucleação no cristal, isto é, a transição ocorre em regiões diferentes do cristal e o tipo de estrutura pode variar nestas regiões, já que podemos ter estrutura ortorrômbica ou tetragonal para uma determinada pressão, dependendo apenas de uma pequena elevação na temperatura, como pode ser visto no diagrama de fase da figura V.3.

Fizeram também medidas de resistência e encontraram uma histerese bem acentuada na curva de resistência contra pressão.

Darnell e Libby (DL64) obtiveram a fase metálica do InSb aplicando alta pressão e alta temperatura, e conseguiram manter a fase metaestável InSb (II), baixando a temperatura até -196°C e retirando a pressão até 1 atm. Esta fase foi mantida por bastante tempo nestas condições. Eles observaram que os parâmetros de rede nesta fase são praticamente idênticos àqueles do Sn metálico (β -Sn), e também que a transformação do InSb (II) metaestável para o InSb (I) é aparentemente lenta a -196°C .

Porém quando a temperatura é aumentada até -65°C , esta transformação ocorre rapidamente, transformando a amostra num pó fino.

Os estudos do InSb na forma amorfa, feitos por Asaumi e colaboradores (ASM76) e Shimomura e colaboradores (SAS+76), levaram também a resultados interessantes. Através de estudos de difração de raio-X como função da pressão observaram uma transformação contínua da fase amorfa para um estado cristalino de estrutura do tipo NaCl entre 4 e 28 kbar, que permaneceu estável mesmo após a retirada da pressão e à temperatura ambiente. Acima desta pressão (28 kbar), duas estruturas foram observadas, do tipo β -Sn e do tipo ZnS, e após retirada a pressão, a estrutura que se mostrou estável foi a ZnS à temperatura ambiente.

Como podemos observar, nesta breve revisão bibliográfica sobre o composto InSb, os resultados diferem quanto a pressão de transição e quanto a estrutura da fase metálica à temperatura ambiente. Realmente, o processo que envolve o rearranjo dos átomos durante a transição de fase é bastante complicado e aparentemente, depende das condições em que as experiências são realizadas.

V.2 - Preparação da Amostra de InSb

Este composto foi obtido através da fusão (650°C) de uma mistura estequiométrica de In e Sb (pureza de 99,999%) em cápsula de vicor selada em vácuo.

Nas experiências que envolviam amostra radioativa, incorporou-se à matriz de InSb, átomos radioativos de ^{111}In , com meia vida de 2,8 dias, que decai para ^{111}Cd por captura de elétrons e que foi o núcleo sonda usado para medir o GCE.

O In radioativo é obtido bombardeando-se uma folha de Ag pura com partículas α de 28 MeV produzindo a reação $^{109}\text{Ag}(\alpha, 2n)^{111}\text{In}$. Esta folha de Ag passa então por um tratamento químico de onde é retirado o ^{111}In na forma livre de portador ("carrier free").

O procedimento na preparação de nossas amostras foi o seguinte: o In radioativo com quantidades pequenas de portador inativo é eletrodepositado sobre um filamento de tungstênio. Este filamento é então colocado em uma cápsula de quartzo, junto com uma certa porção de InSb, selada em vácuo. Esta cápsula é colocada no forno, ocorrendo a destilação do In para o InSb durante ~ 2 horas numa temperatura de 650°C . Após é feito um resfriamento lento. A quantidade de In colocada é mínima ($<1\mu\text{g}$), para não comprometer a estequiometria do composto (Jo 79).

V.3 - Câmaras de alta pressão utilizadas neste trabalho

Foram utilizadas duas câmaras do tipo pistão-cilindro, que serão descritas a seguir:

V.3.1 - Câmara pistão-cilindro para altas pressões quase-hidroestáticas

Esta câmara já foi utilizada em trabalhos anteriores por Jornada (Jo79). É possível gerar pressões de até 40 kbar, quase-hidroestáticas. Seu volume útil é da ordem de 10 mm^3 .

É composta de um cilindro de alumina suportado lateralmente por um cilindro maior de duralumínio, que além de funcionar como suporte lateral, serve de guia aos pistões externos (ver figura V.4). A amostra é colocada em uma cápsula de alumínio, entre camadas alternadas de In, que funciona como fluido transmissor de pressão, pois é um dos sólidos onde a pressão mais se aproxima da hidroestática. Esta cápsula é colocada no interior do cilindro de alumina (diâmetro interno de 3 mm), como mostra a figura V.4 e é comprimida por dois pistões de carboneto de tungstênio. Para a calibração utiliza-se a relação F/A (F = força aplicada menos força de atrito e A = área da base do pistão). Este processo é descrito com mais detalhes na secção V.3.2.

Esta câmara, com a respectiva prensa, foi instalada na mesa de correlação angular. O material usado na sua construção é razoavelmente transparente à radiação. A taxa de contagens é cerca de 30% daquela medida fora da câmara.

Com este equipamento, pode-se acompanhar todo o processo de transição de fase através das variações do GCE.

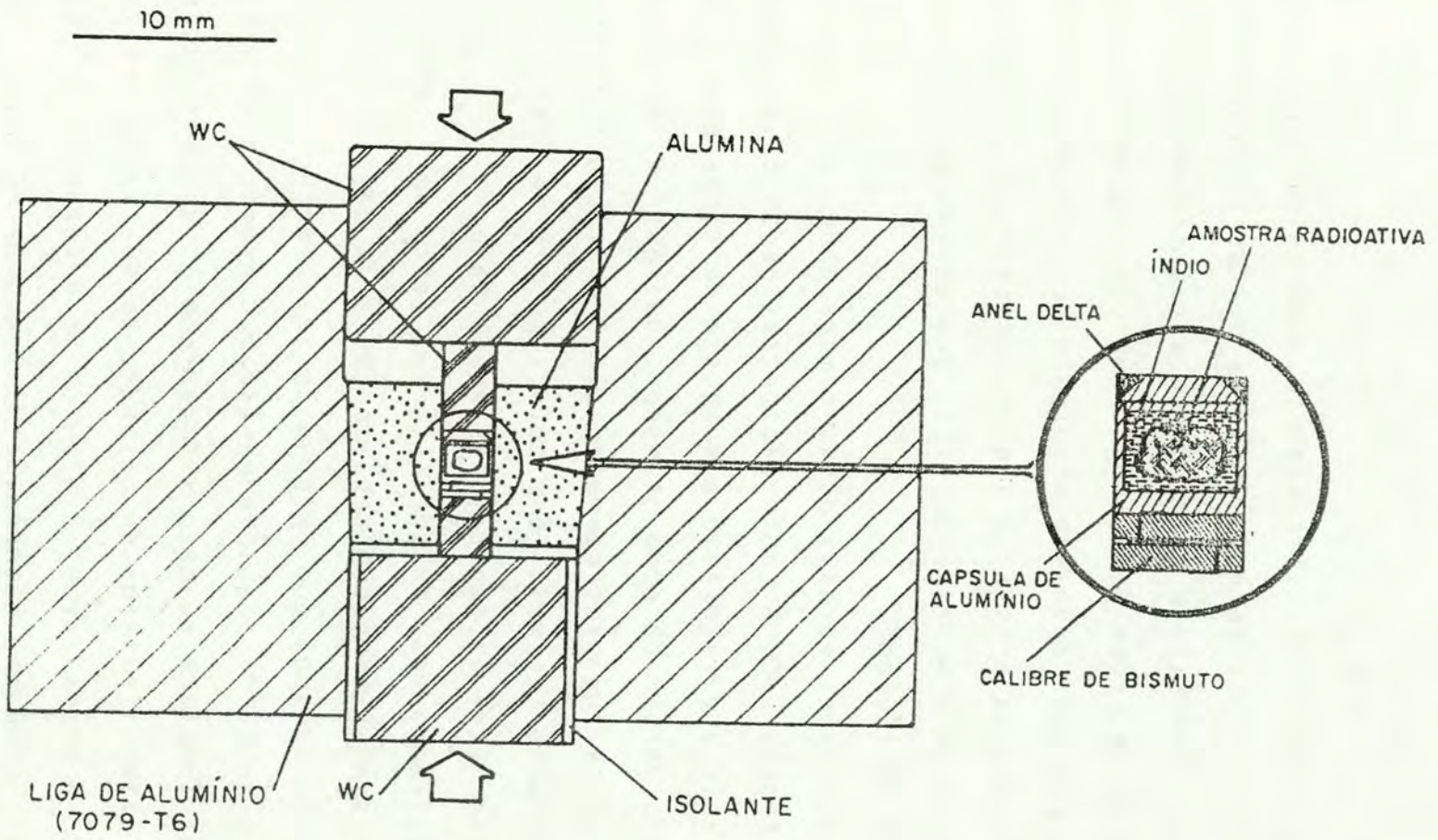


Figura V.4: vista em corte da câmara de altas pressões quase-hidroestáticas

V.3.2 - Câmara pistão-cilindro para altas pressões hidrostáticas

Esta câmara foi especialmente construída para este trabalho (GFJ80). Ela difere de todas as outras câmaras existentes aqui, por permitir a produção de altas pressões puramente hidrostáticas da ordem de 40 kbar. Sua construção foi um pouco mais elaborada pois envolveu problemas de vedação, já que o meio transmissor de pressão é líquido (mistura de álcool metílico e etílico na proporção de 4:1). Seu volume útil também é maior, cerca de 100 mm³.

As partes essenciais dessa câmara podem ser vistas, em corte, na figura V.5. A confecção destas peças é extremamente delicada, pois o paralelismo e o ajuste de todas elas são críticos, tendo margem de erro de micra. Qualquer falha na sua confecção ocasiona rupturas no material. O orifício onde deslizam os pistões deve ser muito bem polido, a fim de diminuir a força de atrito entre as superfícies em contato.

O cilindro mais interno (1) foi feito de carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto (WC + 4% de Co), e encaixado no cilindro de aço, com um grau de interferência de 0,2%. Este encaixe é feito da seguinte maneira: o orifício do cilindro de aço foi torneado de modo a ficar com 1^o de conicidade e a superfície lateral externa do cilindro de WC também foi torneada seguindo a mesma forma. O grau de interferência de 0,2% significa que o diâmetro externo do cilindro de WC deve ser 0,2% maior que o diâmetro interno do cilindro de aço. A seguir, um cilindro é encaixado no outro sob pressão, e a superfície

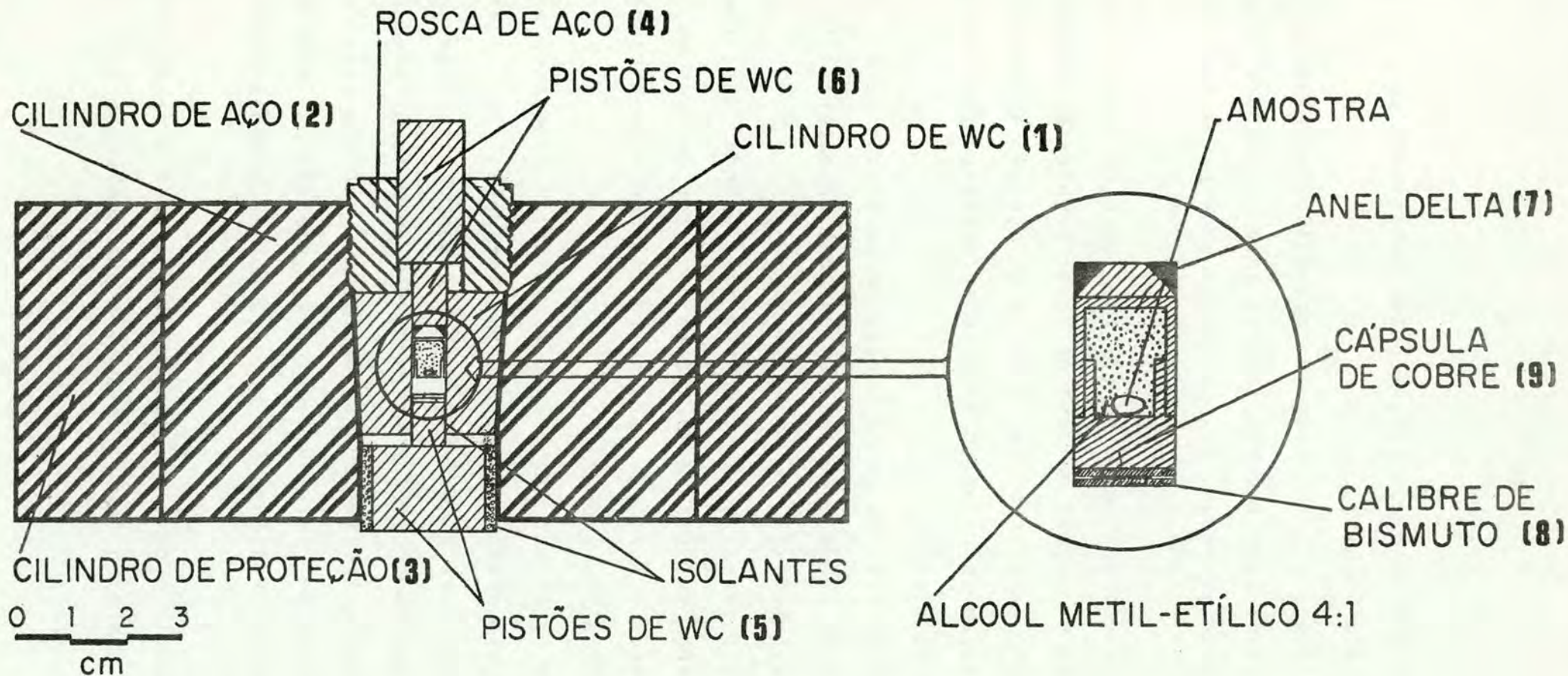


Figura V.5: vista em corte da câmara pistão-cilindro para altas pressões hidrostáticas.

interna que não ficou em contato, é então retificada de modo a ficar bem paralela e polida.

O cilindro (2) foi feito de aço 8340, temperado para 40 RC. Ele funciona como suporte lateral para o cilindro de WC impedindo que este se rompa, já que o WC possui baixa resistência à tração.

O cilindro mais externo (3) foi feito de alumínio macio e serve como proteção, no caso de haver problemas de fraturas nos cilindros mais internos. A rosca de aço (4) também funciona como proteção ao cilindro de WC e ao mesmo tempo, serve como guia para os pistões.

Todos os pistões desta câmara foram feitos de WC. Os pistões inferiores foram cobertos com camadas de material isolante (Mylard e Ambatex).

Estes pistões, assim como o orifício onde deslizam, foram lubrificados com uma pasta à base de dissulfeto de molibdênio, que diminui a força de atrito, resultando numa histerese em torno de 7 a 10% apenas.

A fim de evitar escoamento de material no espaço entre o cilindro e o pistão, foi usado um anel delta (7) feito de aço temperado. Para a calibração da pressão utilizou-se uma lâmina de Bi, que foi colocada entre discos de Mylard, trespassados por lâminas estreitas de Au que fazem o contato elétrico, permitindo medidas de resistividade contra pressão. A pressão será então dada por F/A onde F é a força aplicada menos a força de atrito.

A cápsula onde foi colocada a amostra é a parte mais delicada deste aparelho. Utilizamos para sua confecção materia

is como teflon, PVC, alumínio e cobre, além de diversos tipos de cola para se efetuar uma boa vedação. O material que apresentou os melhores resultados foi o cobre, e a geometria que permitiu uma vedação muito boa é a mostrada na figura abaixo:

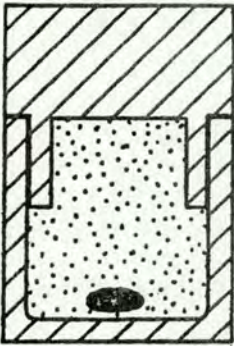


Figura V.6a: vista em corte da cápsula de cobre.

O ajuste desta cápsula ao cilindro, e o próprio ajuste da tampa ao corpo da cápsula, são críticas.

Além do tipo de calibração mostrado na figura V.3, existem ainda outros processos que foram testados. É possível tirar fios pela tampa, a fim de calibrar a pressão, no interior da cápsula, através de medidas de resistividade, usando ainda o Bi como calibre. Foi projetado, para este fim, um tipo de tampa especial, que permitisse o uso de fios, como mostramos na figura V.6b. O material escolhido foi o aço VCl31 temperado para ~ 60RC. Neste caso, não podia ser um material macio, pois para retirar os fios para fora da câmara, foi necessário fazer ranhuras na tampa e se utilizássemos cobre, certamente haveria deformação plástica que comprometeria a saída dos fios. O problema que aparece também neste caso, é o vazamento do líquido pelo orifício (~ 0,5 mm de diâmetro) em que são retira-

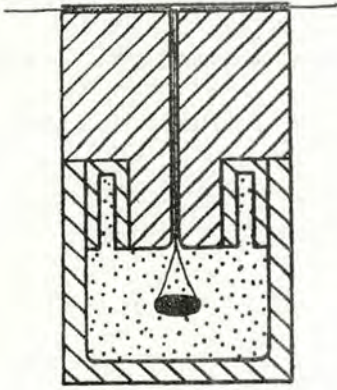


Figura V.6b: vista em corte da cápsula de cobre com tampa de aço para retirada de fios.

dos os fios. Resolvemos isso, usando uma mistura de cola epoxi (Araldite) e pó de pirofilite, que apresentou ótimos resultados como vedante.

Esta câmara permite gerar pressões da ordem de 40 kbar, e para isto é necessário forças correspondentes a ~ 14 toneladas, que são obtidas através de uma prensa hidráulica.

Este sistema não pode ser acoplado ao equipamento de correlação angular, pois a câmara não é transparente à radiação. As medidas foram feitas da seguinte maneira: a amostra, já radioativa, preparada como foi descrito anteriormente (secção V.2) era colocada dentro da cápsula, junto com a mistura de álcool, e após a montagem do sistema (ver figura V.5), era prensada. Depois a amostra era retirada da cápsula e colocada no equipamento de correlação angular, para se efetuar as medidas de GCE.

V.4 - Equipamento e Método de Medida

O equipamento utilizado neste trabalho é de configuração já bastante conhecida. É do tipo convencional "rápido-lento" utilizando duas fotomultiplicadoras acopladas a cristais cintiladores NaI (Tl) com 7,6 cm de diâmetro e 7,6 cm de comprimento.

Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na figura V.7.

Os sinais "lentos" e "rápidos" que saem das fotomultiplicadoras alimentam, respectivamente, os analisadores e os discriminadores rápidos.

Os pulsos de saída dos discriminadores rápidos (tipo LLT) alimentam um conversor tempo-amplitude (CTA) que possui conectores de partida e parada. Os γ_1 e γ_2 vindos nesta ordem acionam respectivamente o conector de partida e o conector de parada, e a diferença de tempos de chegada entre eles é convertida em um impulso de saída cuja amplitude é proporcional a esta diferença. Estes sinais de saída vão para um analisador multicanal.

Os sinais lentos são amplificados e é feita uma análise em energia, através de discriminadores. Estes impulsos de saída vão para um módulo de coincidências, e só saíra sinal, se os gamas detetados satisfizerem as condições de tempo, no circuito de coincidências, e as condições de energia, nos discriminadores, isto é, se possuírem as energias correspondentes à cascata γ - γ utilizada.

O analisador multicanal somente analisa um impulso

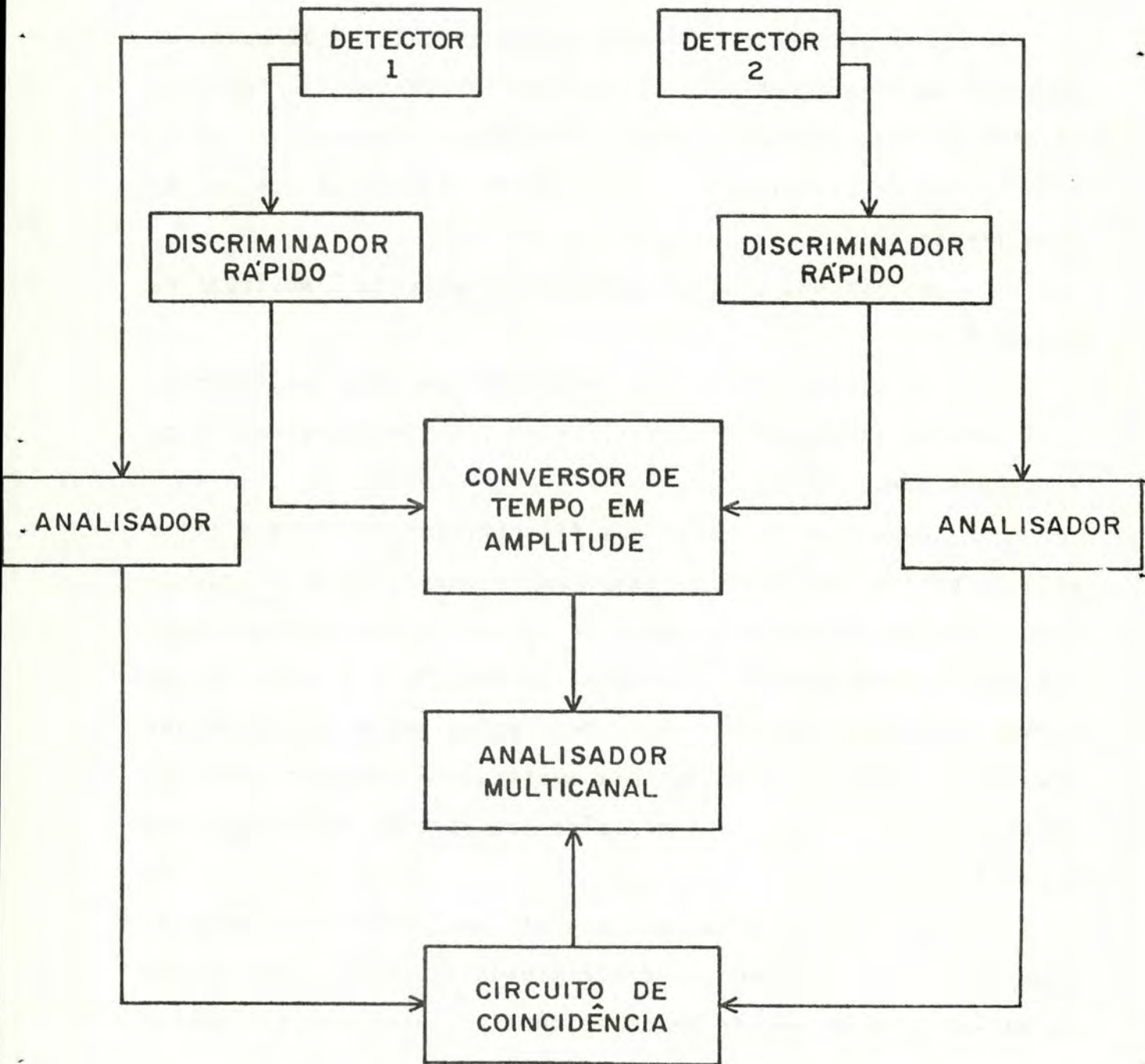


Figura V.7: diagrama simplificado do equipamento de CA utilizado.

do CTA, se receber simultaneamente um sinal vindo do circuito de coincidência, acumulando então, as coincidências a cada ângulo (90° e 180° , no nosso caso) como função do tempo.

A resolução do equipamento é finita ficando em torno de 3ns nas nossas experiências.

Os detectores foram posicionados alternadamente em ângulos de 90° e 180° , um em relação ao outro. Um detector foi mantido fixo. As medidas foram feitas em ciclos, com a seguinte seqüência: 90° , 180° , 180° e 90° .

A medida de correlação angular nos dá o número de coincidências ($C(\theta, t)$) em cada ângulo, como função do tempo de retardo entre γ_1 e γ_2 , que será proporcional à respectiva função correlação angular $W(\theta, t)$ multiplicada por um fator $e^{-\lambda t}$ que descreve o decaimento do estado nuclear intermediário:

$$C(\theta, t) = W(\theta, t) e^{-\lambda t} = (A'_{00} + A'_{22} G_{22}(t) + \dots) e^{-\lambda t}$$

Em geral $W(\theta, t)$ é normalizada por A'_{00} , como pode ser visto na eq. IV.5, na secção IV.3.

Teremos ainda, contagens acidentais (AC), pois o segundo γ pode não ter vindo do mesmo núcleo que emitiu o primeiro γ detectado. Esta contribuição é praticamente constante no tempo. A estimativa das acidentais pode ser feita através das contagens nos tempos negativos de onde obtivemos valores muito próximos aos encontrados através do ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, da função $(A'_{00} e^{-\lambda t} + AC)$ calculada a partir dos mesmos dados experimentais, e levando em consideração a meia-vida do estado intermediário.

O fator de perturbação $G_{22}(t)$ é obtido destes dados experimentais a partir da relação:

$$\overline{A}_{22} G_{22}(t) = -2 \frac{C(90,t) - C(180,t)}{2C(90,t) + C(180,t) - 3AC} \quad (\text{Jo79})$$

onde $C(90,t)$ e $C(180,t)$ são as coincidências a 90° e 180° respectivamente, e \overline{A}_{22} é uma constante onde se inclui os efeitos de ângulo sólido e eficiência dos detectores.

Esta expressão, então, é ajustada à curva teórica, que no nosso caso é dada por

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^3 \sigma_n \cos n\omega_1 t \quad (\text{IV.6})$$

utilizando um processo de mínimos quadrados (Va73).

Este processo de ajuste foi feito através de diversos programas de computador, e os parâmetros principais, que são extraídos no final, são: n , ω_1 e δ , respectivamente, parâmetro de assimetria, frequência fundamental e largura da distribuição de frequências (utilizou-se uma distribuição Lorentziana), sendo que os parâmetros de resolução ($3ns$) e tempo inicial (zero) foram mantidos fixos.

O procedimento utilizado no tratamento de dados é mostrado na figura V.8.

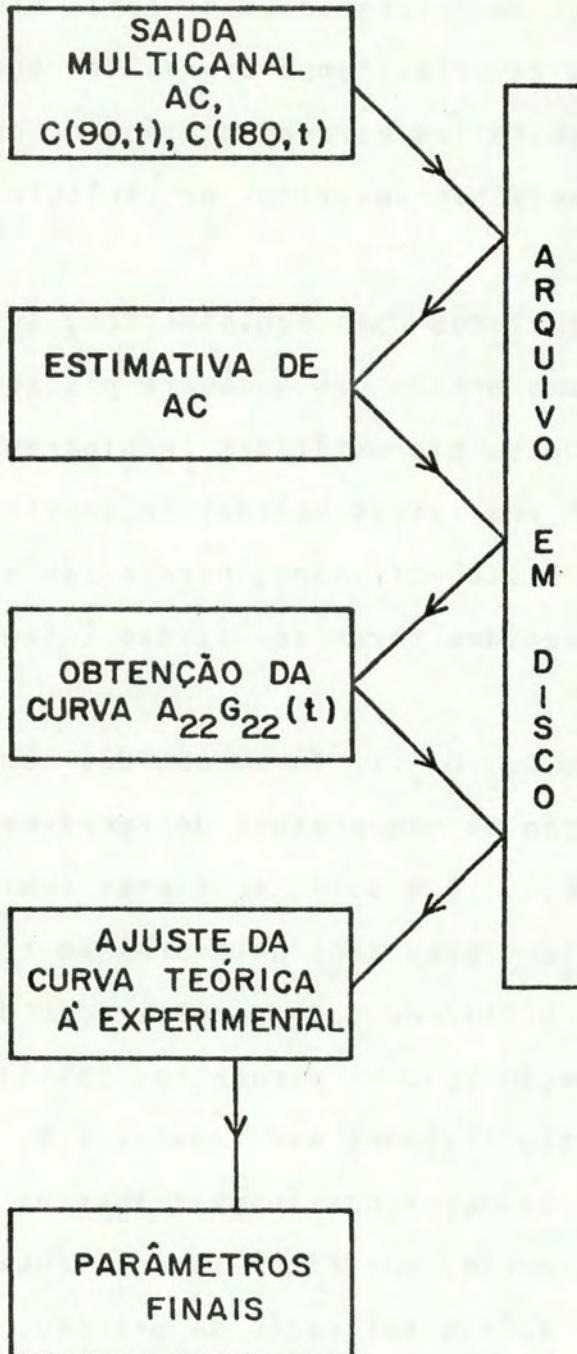


Figura V.8

V.5 - Experiências e Resultados

As medidas de Interação Quadrupolar Elétrica como função da pressão e de diversas temperaturas de recozimento, no composto InSb, foram feitas através da técnica de Correlação Angular, conforme detalhes descritos no capítulo IV e na seção V.4.

Foram utilizados dois equipamentos, sendo que num deles foi instalada uma prensa com a câmara pistão-cilindro, para altas pressões quase-hidroestáticas (equipamento A), e no outro (equipamento B) realizamos medidas na amostra previamente prensada na câmara pistão-cilindro, para altas pressões hidroestáticas. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$).

As curvas $A_{22} G_{22}(t)$ foram obtidas como função da pressão e como função da temperatura de recozimento, como mostram as figuras V.9, V.10 e V.11. As linhas cheias representam os ajustes por mínimos quadrados da expressão teórica (eq. IV.6). O procedimento utilizado para a realização destes ajustes está descrito na seção V.4. Os parâmetros obtidos, referentes a estas curvas, estão listados nas tabelas V.9, V.10 e V.11.

A fim de detectar possíveis falhas na preparação da amostra e principalmente, verificar se foi causado algum dano à rede cristalina, após a aplicação da pressão, foram realizadas medidas à pressão atmosférica ($P = 0$ kbar nas figuras V.9 e V.10) antes e depois da aplicação de alta pressão.

As experiências feitas no equipamento A visaram a determinação da pressão de transição do InSb, da fase semicondu-

tora para a fase metálica, e o tipo de estrutura desta fase (FGJ80). As figuras V.9 e V.10 mostram as curvas de $A_{22} G_{22}(t)$ relativas a estas experiências. Conforme podemos notar nestas figuras, o fator $A_{22} G_{22}(t)$ é constante para $P = 0$ kbar, antes de pressionarmos a amostra, indicando um GCE nulo, que é o esperado para uma rede cúbica onde praticamente não existem imperfeições, e comprovando uma boa preparação da amostra.

Em aproximadamente 32(2) kbar, observou-se uma oscilação no fator $A_{22} G_{22}(t)$ que pode ser vista nas figuras V.9 e V.10, a 33 kbar e 34 kbar, indicando que por volta de 32 kbar ocorreu a transição de fase. Observamos uma histerese após a retirada da pressão. Nas figuras V.9 e V.10, podemos ver que a transição de volta para a fase semicondutora, não se dá ainda em 20 e 22 kbar. Em medidas preliminares de resistividade elétrica, observamos que esta transição só ocorre por volta de 15 kbar.

Em medidas recentes, Okai e Yoshimoto, utilizando pressão hidrostática, encontraram como pressão de transição da fase cúbica para tetragonal do tipo β -Sn, 31.5 kbar (0Y78).

As curvas a 33, 34, 22 e 20 kbar apresentam uma atenuação do fator $A_{22} G_{22}(t)$ para tempos grandes, e isso certamente indica a presença de uma distribuição de frequências e talvez de um valor diferente de zero para η . Podemos ter pelo menos duas interpretações para a presença destes parâmetros, ou a fase metálica não é tetragonal (onde $\eta = 0$) ou estes parâmetros estão associados a imperfeições da rede.

Os nossos cálculos para η através do modelo de cargas pontuais, supondo uma estrutura ortorrômbica, não condizem

com os dados experimentais. Usando a sistemática de Raghavan, porém, para uma fase tetragonal ($\eta = 0$) do tipo β -Sn, o cálculo do GCE deu um valor 2 para a constante de correlação de Raghavan. Detalhes sobre estes cálculos estão na discussão dos resultados.

Além destes cálculos, as curvas a 0 kbar, após a aplicação da pressão, reforçam a nossa segunda interpretação. Sabemos que a fase semicondutora é cúbica e portanto $\eta = 0$, e para um cristal sem imperfeições o fator $A_{22} G_{22}(t)$ deve ser constante ($\nu_Q = 0$), como já foi observado antes da aplicação da pressão, e no entanto, encontramos uma frequência baixa, com uma grande distribuição, supondo para o ajuste $\eta = 0$.

Nas tabelas V.9 e V.10 estão os resultados da frequência quadrupolar ν_Q , do parâmetro de assimetria η e da largura relativa da distribuição de frequências δ , como função da pressão, relativos as figuras V.9 e V.10 respectivamente.

Podemos ainda, ter outra interpretação para a presença destes parâmetros. Existe a possibilidade deste efeito ter origem na não hidrostaticidade da pressão aplicada causando uma deformação plástica na amostra, e gerando imperfeições na rede. Para testar esta hipótese, foi necessário o uso da câmara para altas pressões hidrostáticas. A amostra (já radioativa) foi pressionada hidrostaticamente até 36 kbar e mantida nesta pressão por ~ 10 horas, à temperatura ambiente. Após, a pressão foi retirada voltando a zero kbar. Então a amostra foi colocada no equipamento de CA, medindo à temperatura ambiente e pressão $P = 0$ kbar. Posteriormente, esta amostra foi colocada num forno previamente aquecido a 100°C durante 1 hora e colocada nova

mente no equipamento. Este procedimento repetiu-se até 500°C . As curvas de $A_{22} G_{22}(t)$ obtidas nesta experiência são mostradas na figura V.11. Podemos notar que a curva obtida logo após a prensagem da amostra é semelhante as curvas a $P = 0$ kbar, após a transição de fase nas figuras V.9 e V.10. Isto indica que a falta de hidrostaticidade não foi o fator que gerou defeitos na rede (GFJ+8?).

A partir destes dados acreditamos que a própria transição de fase tenha gerado defeitos na amostra.

No conjunto de curvas, mostradas na figura V.11, notamos claramente que a frequência diminui a medida que a temperatura de recozimento aumenta, apesar do erro ser grande nas medidas. Mesmo a 500°C , notamos uma pequena frequência com distribuição. O ajuste destas curvas foi feito supondo $n = 0$, por simplicidade.

A tabela V.11 contém os resultados para a frequência quadrupolar ν_Q , para a largura absoluta da distribuição ($\Delta\nu_Q = \delta \cdot \nu_Q$) e para a proporção do núcleo que sente o GCE, nas diversas temperaturas de recozimento. A largura absoluta desta distribuição $\Delta\nu_Q$, comparada com a da fase de alta pressão é aproximadamente a mesma.

Na figura V.12 tentamos ilustrar os efeitos cinéticos desta transição de fase. As curvas I, II e III mostram o fator $A_{22} G_{22}(t)$ para o InSb, à pressão zero e temperatura ambiente, após ter sido pressionada hidrostaticamente até 36 kbar. Na curva I, esta pressão foi mantida por ~ 10 horas e a amostra estava à temperatura ambiente; na curva II, a pressão foi mantida durante ~ 10 min, ainda à temperatura ambiente e na cur

va III, o período de permanência da pressão é o mesmo da anterior, porém agora, a câmara onde a amostra foi pressionada, estava imersa num recipiente contendo gelo a 0°C .

Podemos notar neste conjunto de curvas que a frequência diminui com a diminuição do tempo de permanência da pressão sobre a amostra, e com o abaixamento da temperatura em que se encontra a amostra.

É interessante comparar este conjunto de curvas com a figura V.13, extraída do trabalho de Okai e Yoshimoto(0Y-78) que mostra a variação da resistência do InSb com o tempo, após ter ocorrido a transição de fase. Nota-se perfeitamente nesta curva que existe um efeito de relaxação com o tempo, como o observado em nossas medidas.

Uma discussão mais detalhada sobre todos estes aspectos que se apresentaram nestas experiências é feita na próxima secção.

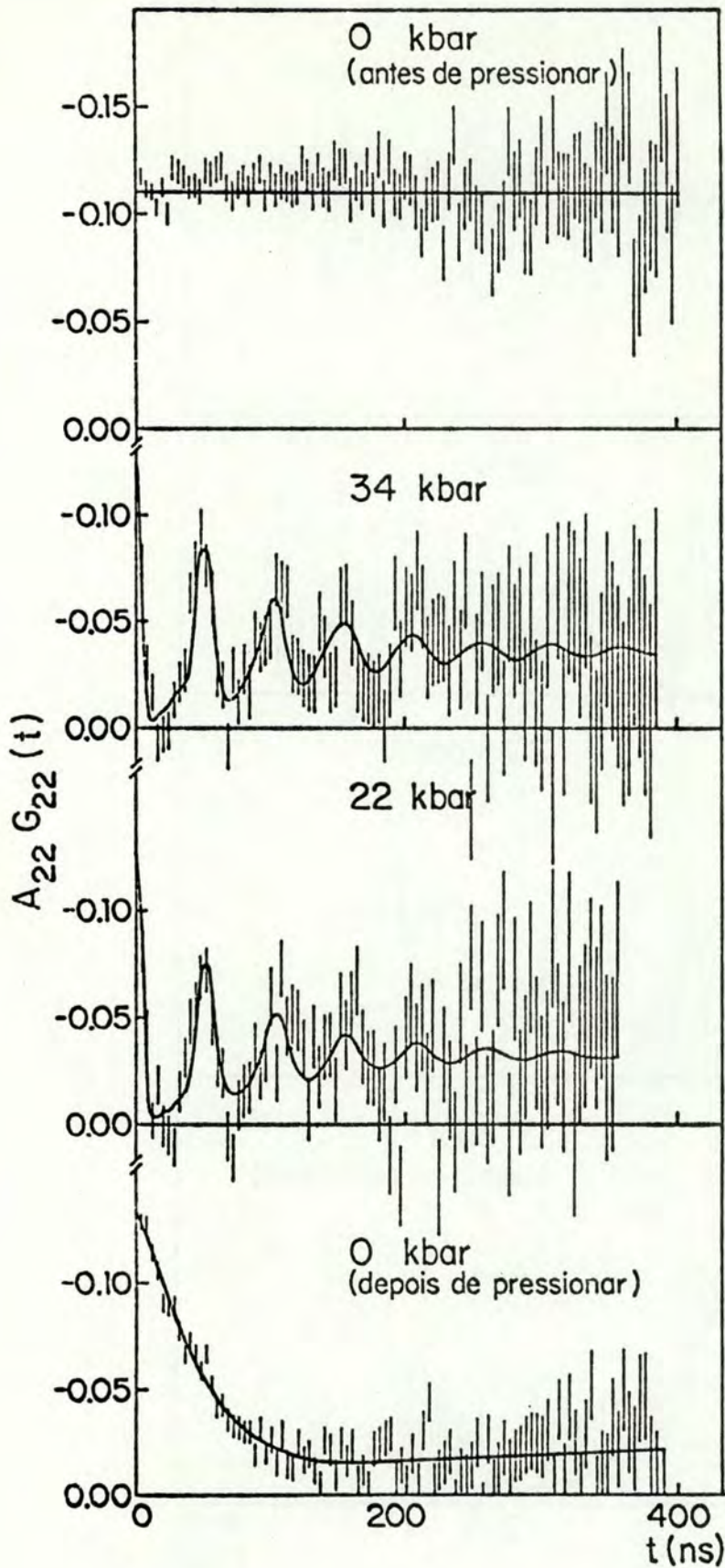


Figura V.9: curvas de $A_{22} G_{22}(t)$ para o In, no composto InSb , a diferentes pressões.

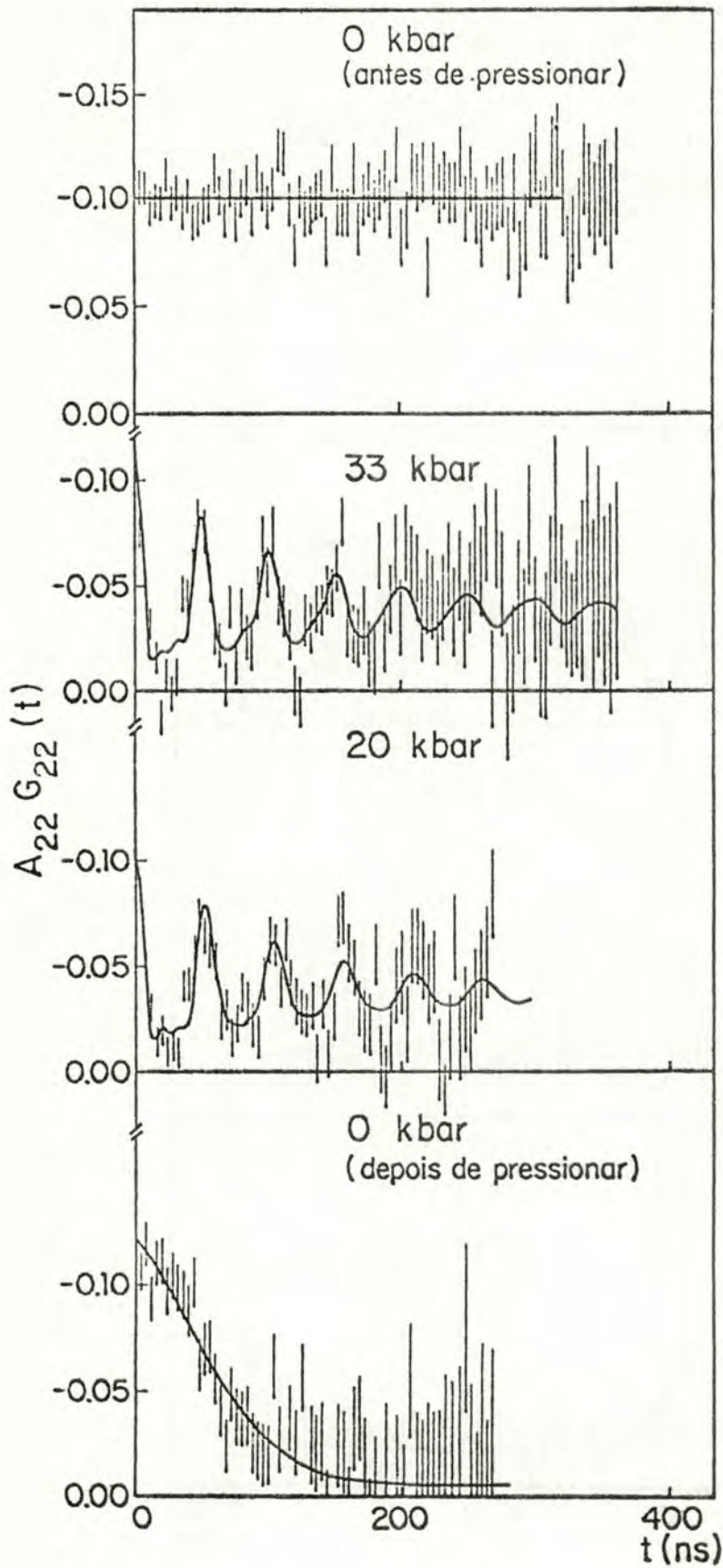


Figura V.10: curvas de $A_{22} G_{22}(t)$ para o In, no composto $\text{In}_{22}\text{Sb}_{22}$, a diferentes pressões.

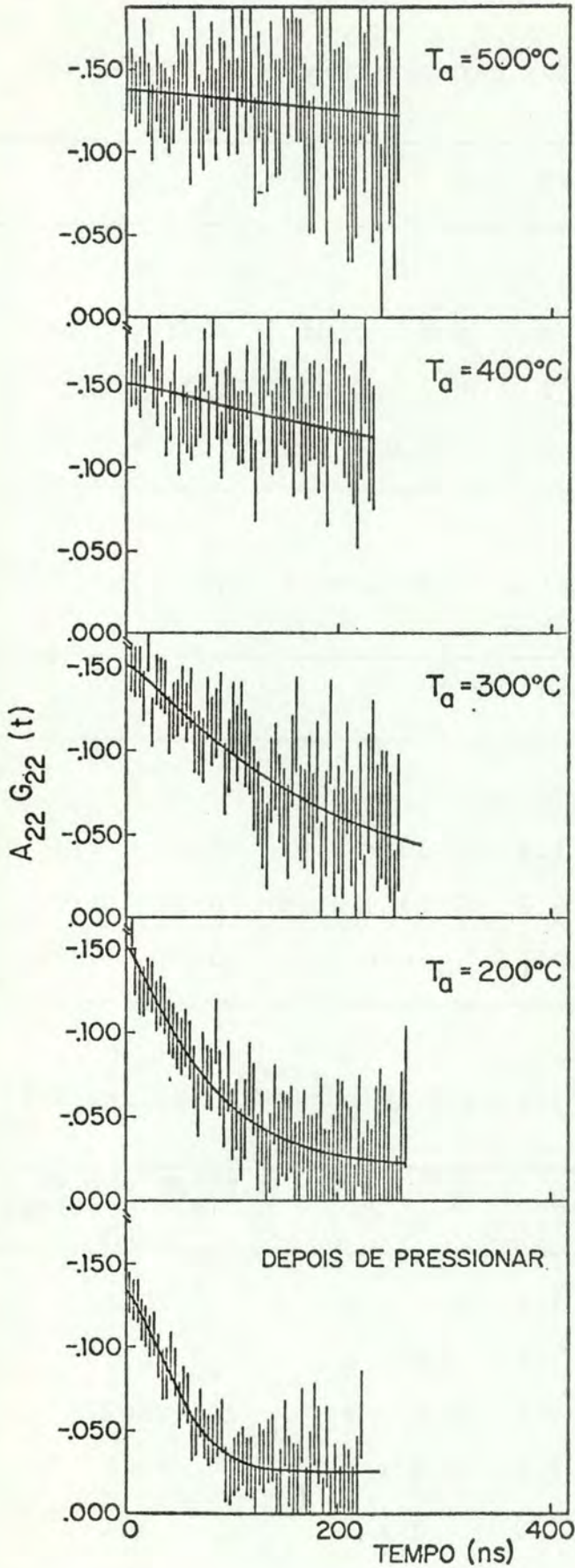


Figura V.11: curvas de $A_{22} G_{22}(t)$ para o In no composto InSb, em diferentes temperaturas de recozimento, após ter ocorrido a transição de fase. As curvas de ajuste foram feitas considerando $\eta = 0$.

Tabela V.9: parâmetros obtidos para as curvas da figura V.9

Pressão (kbar)	ν_Q (MHz)	n	δ
0	0	0	0
34	130 ± 2	0.1 ± 0.04	0.11 ± 0.01
22	123 ± 2	0.1 ± 0.09	0.11 ± 0.01
depois	10 ± 2	0	1 ± 0.30

Tabela V.10: dados referentes as curvas da figura V.10.

Pressão (kbar)	ν_Q (MHz)	n	δ
0	0	0	0
33	134 ± 1.3	0.13 ± 0.05	0.05 ± 0.01
20	129 ± 0.3	0.01 ± 0.15	0.06 ± 0.01
depois	10 ± 0.7	0	0.42 ± 0.23

Tabela V.11: parâmetros obtidos para as curvas da figura V.11.

Temperatura de recozimento	ν_Q (MHz)	$\Delta\nu_Q$ (MHz)	Proporção de núcleos sentindo o GCE
T.A.	12.6 ± 1.5	4.6 ± 2	100%
100	11.6 ± 1.0	3.9 ± 2	100%
200	6.7 ± 2.5	5.9 ± 2	100%
300	3.4 ± 2.0	2.8 ± 2	100%
400	2.0 ± 1.0	1.3 ± 2	50%
500	1.6 ± 2.0	0.6 ± 2	40%

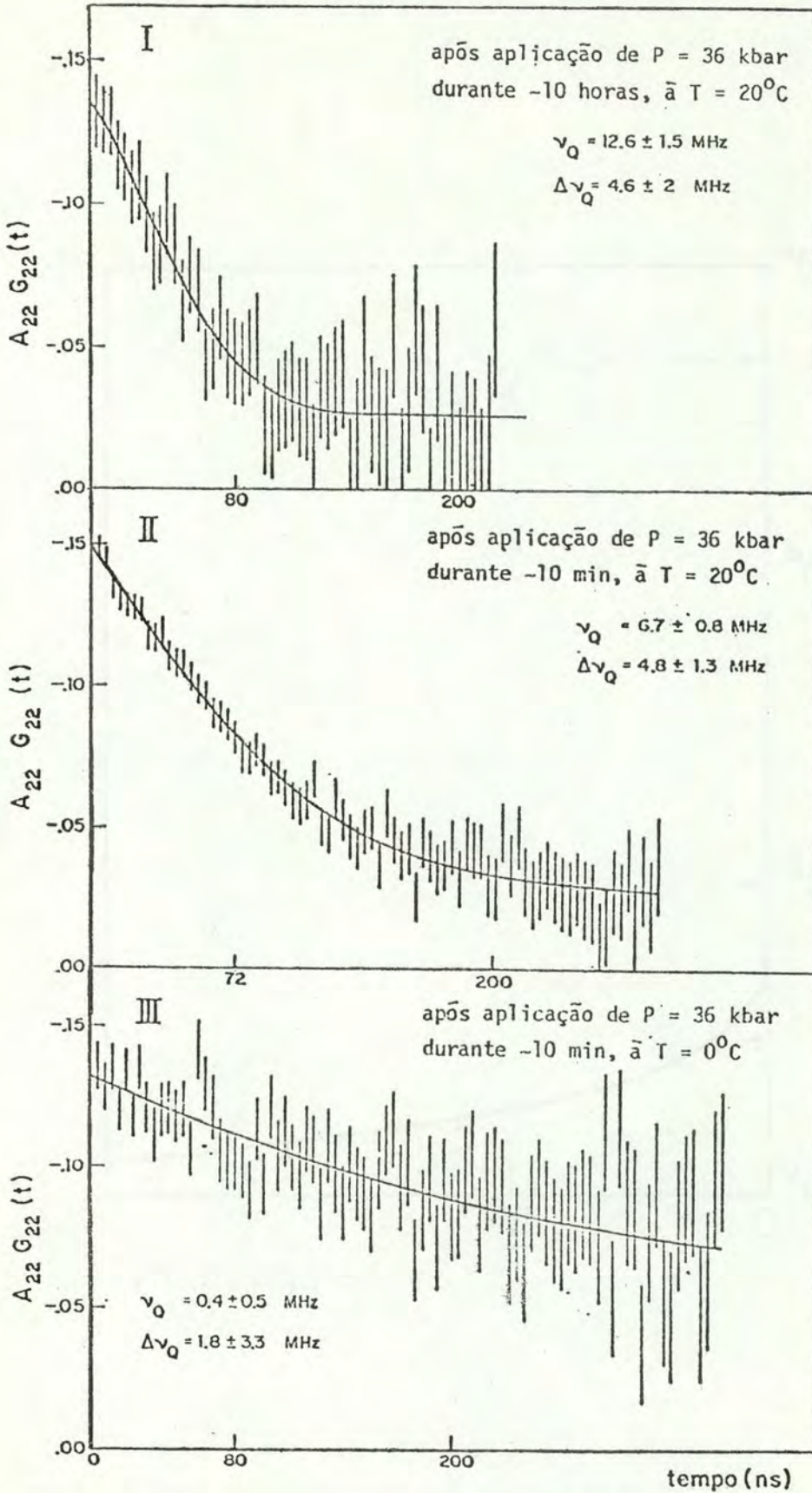


Figura V.12: Fator $A_{22} G_{22}(t)$ para o InSb medido a $P = 0$ kbar e temperatura ambiente.

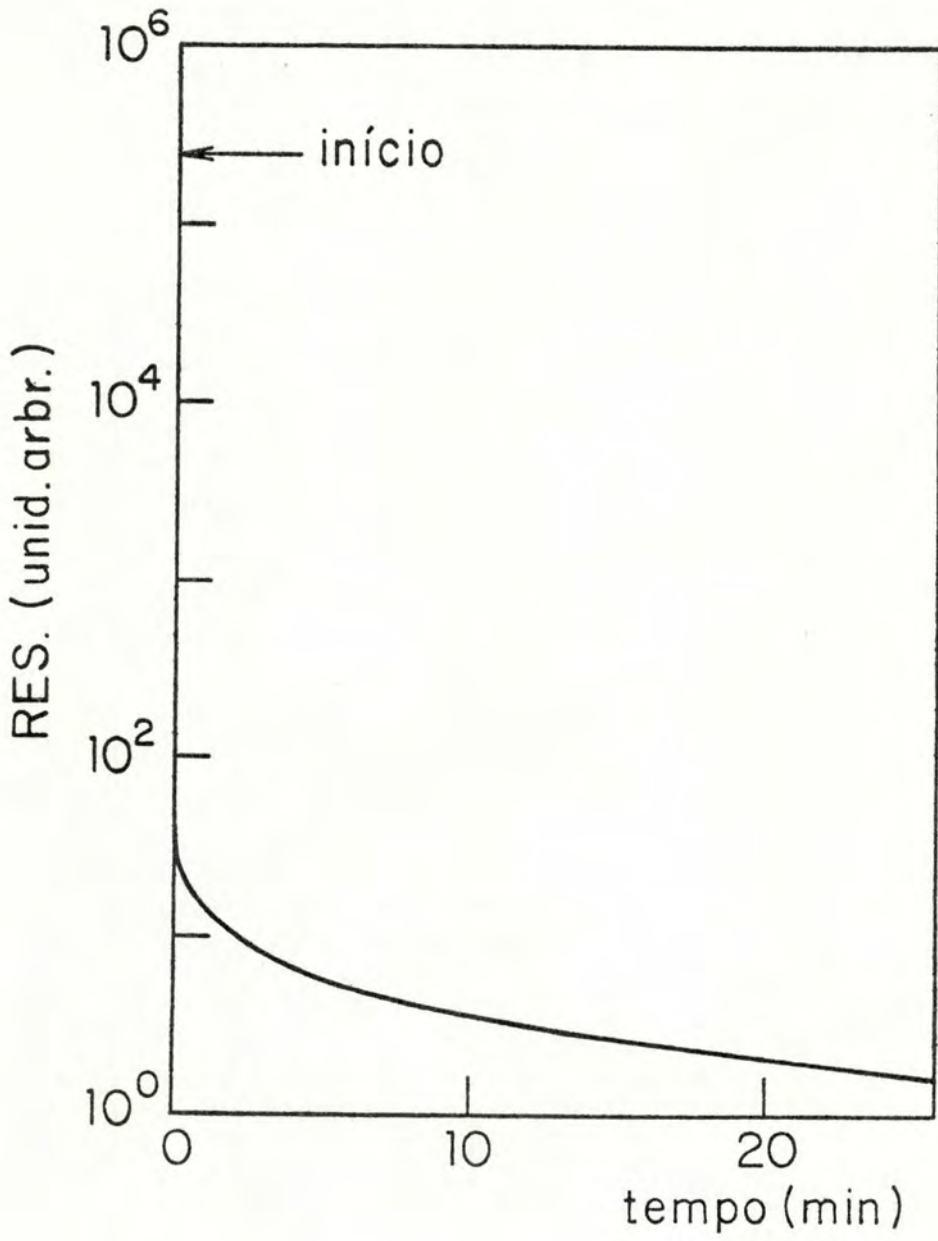


Figura V.13: Comportamento da resistência com o tempo para o InSb.

V.6 - Discussão dos Resultados

As frequências quadrupolares das tabelas V.9 e V.10 podem ser convertidas em GCE utilizando a relação

$$\nu_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{h}$$

Para o nível 5/2 do ^{111}Cd , o valor do momento de quadrupolo elétrico Q usado foi $Q = 0.77b$ (RKR+76). O GCE pode então, ser escrito como:

$$V_{ZZ} \left(\frac{\text{volts}}{\text{cm}^2} \right) = 5,37 \times 10^9 \nu_Q (\text{Hz})$$

Os valores de V_{ZZ} obtidos variam de $7,2 \times 10^{17} \frac{\text{volts}}{\text{cm}^2}$ para a frequência mais alta (tabela V.10) até $0,11 \times 10^{17} \text{ volts/cm}^2$ relativo a frequência mais baixa (tabela V.11), sendo que ficou em torno de $0,6 \times 10^{17} \text{ volts/cm}^2$ para as frequências medidas logo após a transição da fase metálica para a semicondutora.

Conforme já foi descrito no capítulo III, Raghavan encontrou uma expressão empírica que relaciona o GCE medido com o calculado dentro do modelo de cargas pontuais, através da expressão

$$V_{ZZ} \approx (1-K) (1 - \gamma_\infty) V_{ZZ}^{\text{rede}}$$

Para o cálculo do V_{ZZ}^{rede} , na fase metálica, consideramos a estrutura tetragonal com $c/a = 0.535$ onde $a = 5.79 \text{ \AA}$ (MM66), e cargas +3 para o In e +5 para o Sb, e utilizamos um modelo

de cargas pontuais com um fundo compensador uniforme de cargas negativas. Através de uma soma na rede, feita no computador (Va73), encontramos $V_{zz}^{rede} = -0.22 \times 10^{17}$ volts/cm².

Como não podemos determinar o sinal do GCE no tipo de experiência que realizamos, consideramos que este seria oposto ao do GCE calculado, de acordo com a sistemática de Raghavan. Fazendo esta suposição e usando o valor 30.3 para $(1-\gamma_{\infty})$, com $V_{zz} = 6.98 \times 10^{17}$ volts/cm² ($\nu_Q = 130$ MHz) na fase metálica, encontramos 2.05 para a constante de correlação de Raghavan (K), que não está longe dos valores estabelecidos para esta constante.

Nas nossas medidas, encontramos η e δ diferentes de zero, na fase metálica. Supondo que esta fase fosse tetragonal, η deveria ser nulo. De acordo com o que foi visto no capítulo III, estes parâmetros, η e δ , são correlacionados (ver figura III.5) e parece que estão ligados a defeitos ou impurezas que se encontram na amostra.

Porém, como uma das estruturas na fase de alta pressão do InSb, encontrada na literatura é a ortorrômbica, que possui $\eta \neq 0$, realizamos um cálculo de V_{zz}^{rede} para esta estrutura, supondo carga +3 para o In e +5 para o Sb e encontramos $\eta=0.23$, que é um valor bem diferente dos obtidos experimentalmente de cerca de 0.1 (ver tabela V.9 e V.10). O valor de V_{zz}^{rede} foi de 0.45×10^{17} volts/cm² e usando a sistemática de Raghavan, encontramos $K \sim 1.56$. Este valor de K não permite nenhuma conclusão, porém a diferença entre η_{exp} e η_{calc} , nos faz acreditar que realmente a fase metálica possui estrutura tetragonal, já que esta diferença para η é bastante significativa. Este argu-

mento nos deixa a alternativa de que o η encontrado em nossas experiências, deve estar ligado a defeitos na rede cristalina e conseqüentemente, δ também, já que como vimos, são parâmetros correlacionados.

Além disso, na maioria de nossas experiências, a amostra foi prensada rapidamente (~ 10 min), o que segundo McWhan e Marezio leva a uma estrutura do tipo β -Sn para a fase metálica do InSb.

A possibilidade de ocorrência simultânea das duas estruturas, tetragonal e ortorrômbica, citada por alguns autores, foi afastada pois não houve melhora no ajuste dos dados experimentais quando usamos duas frequências.

Quanto à pressão de transição da fase semicondutora para a metálica, o valor encontrado foi de 32(2) kbar, o que está dentro do erro dos valores encontrados por outros autores (OY78). Acreditamos que a cinética desta transformação é bastante complexa e que esta variação para o valor da pressão de transição, está ligada a defeitos na amostra e ao tipo de amostra usada nas diversas experiências.

Notamos que na maioria dos casos descritos na literatura, a amostra usada era em forma de pó e em pequenas quantidades, já que os aparelhos de alta pressão empregados (tipo bigornas de Bridgman) permitem um volume útil muito pequeno. No nosso caso, utilizamos amostras maiores e que não sofreram deformação plástica antes da aplicação da pressão.

Observamos uma baixa frequência com grande largura de distribuição na volta a fase semicondutora e que não desapareceu completamente, mesmo após diversos recozimentos, quase

até a temperatura de fusão do composto (de 525°C) (figura V.11 e tabela V.11). Isto nos levou a crer que o processo de transição deve ter gerado defeitos complexos que não têm uma temperatura bem definida de aniquilação. Como a estrutura da fase semicondutora é cúbica, o GCE observado deve ser unicamente devido a defeitos.

Em 1965, Roymans (Ro69) investigou o comportamento do composto LiInS_2 sob alta pressão e temperatura ambiente, através de raio-X e observou que a fase de alta pressão apresentava desordem, já que as linhas de superestrutura não eram vistas no espectro de raio-X. Ao retirar a pressão, esta estrutura continuou desordenada, porém ao aplicar pressão, agora a 400°C , a fase de alta pressão obtida era ordenada. A conclusão de Roymans foi de que à temperatura ambiente, a difusão dos íons para suas posições de equilíbrio deve ser lenta e a transição em alta pressão deve proceder muito rapidamente, de modo que um processo de crescimento, através de uma difusão controlada parece não ser possível neste caso.

Este processo de transição à temperatura ambiente, parece ser semelhante ao nosso, porém não podemos ter idéia através de raio-X se as imperfeições causadas na nossa amostra são de fato alguma desordem nas posições do In e Sb, pois os números atômicos destes elementos são muito próximos. Somente através de difração de neutrons isto pode ser facilmente verificado.

Observando os dados da tabela V.9 e V.10, notamos que a largura absoluta da distribuição ($\Delta v_Q = v_Q \cdot \delta$), após a transição de fase é aproximadamente a mesma da fase de alta pressão,

o que pode significar que ambas as distribuições podem ter a mesma origem — defeitos gerados durante a transição de fase. Nas curvas da figura V.12, o Δv_Q também é aproximadamente o mesmo, para os três casos (I, II e III).

O tipo de transição que ocorre no InSb envolve um grande rearranjo de átomos, provavelmente, através de nucleação e crescimento (OY78), necessitando de uma difusão para formar a nova fase. Além disto, estas duas fases possuem densidades bastante diferentes (cerca de 20%) o que acarretará grandes tensões internas e portanto, defeitos durante a transição. Segundo Samara (Sa76), que estudou a dependência das propriedades dielétricas do PbF_2 com a temperatura e pressão, este tipo de transição acompanhada por grande diminuição no volume, gera muitos defeitos na rede. Neste estudo ele observou que o processo de transição apresentava fortes efeitos cinéticos. Também Rimai e colaboradores (RCS80) estudando o comportamento de fonons ultrasônicos, perto da transformação da fase cúbica para ortorrômbica, induzida por pressão, no PbF_2 , atribuíram a defeitos gerados na transição de fase, a aparência opaca do PbF_2 depois de sofrer transição em 4 kbar.

Numa publicação recente, Jornada e Zawislak (JZ79) estudaram o efeito da alta pressão no GCE, para diversos metais, e entre eles, o Tl, que passa de uma estrutura hexagonal para cúbica, e obtiveram um GCE nulo para esta fase. O efeito que observamos no InSb, na fase cúbica, após a transição, parece não estar presente no Tl. Talvez uma das explicações para este fato seja de que a transição não ocorreu por nucleação e crescimento e por isto, não houve uma farta produção de defei-

tos. Além disso, a variação do volume é pequena (cerca de 0.7%).

Nas curvas mostradas na figura V.12, observamos que a frequência diminui com a diminuição do tempo em que a amostra é mantida sob pressão e também, com a diminuição da temperatura. Nas curvas à temperatura ambiente (I e II), onde variamos o tempo em que a amostra foi mantida sob alta pressão, observamos que para $t \sim 10$ horas a frequência é mais alta e de acordo com nossos resultados, já discutidos anteriormente, esta frequência (GCE) é observada, basicamente, devido a defeitos introduzidos na rede pela transição de fase. Pensando em termos de nucleação e crescimento, nos parece claro que quanto maior o crescimento dos núcleos, mais defeitos são gerados e que isto é fortemente dependente do tempo em que a amostra é mantida sob pressão. Isto será válido até um certo valor de tempo, a partir do qual ocorrerá o impingimento dos núcleos.

Na curva III, com $T = 0^{\circ}\text{C}$, a frequência é baixíssima, indicando que o crescimento foi menor e que portanto, a produção de defeitos também, o que evidencia que a temperatura também é um parâmetro importante, como seria de se esperar num tipo de transição que ocorre por nucleação e crescimento, pois a mobilidade dos átomos é fortemente dependente da temperatura.

É interessante comparar estas curvas com a curva da figura V.13, extraída do trabalho de Okai e Yoshimoto (OY78). Eles observaram a dependência com o tempo, da resistência elétrica para o InSb e pode-se notar que também há uma relaxação, comprovando assim, nossas observações.

Uma explicação possível para a observação da baixa frequência após a transição, na fase cúbica é a de que poderia

haver formação de pequenas regiões de ordem que cresceriam com a temperatura e com o tempo de recozimento, originando domínios de antifase ou microgrãos. O efeito da temperatura de recozimento seria o de aumentar estas regiões, e isso faria com que a proporção de núcleos sonda sentindo as imperfeições dos contornos, fosse diminuindo (ver tabela V.11). Na figura V.12, podemos notar que o fundo aumentou, também a $T = 0^{\circ}\text{C}$, significando que a proporção de núcleos que sentem o GCE foi menor. Neste caso parece que a explicação seria de que em muitos pontos do cristal não ocorreu a transição.

Acreditamos que este conjunto de curvas ilustra muito bem a importância dos aspectos cinéticos desta transformação, confirmando a idéia de que esta transição de fase é do tipo reconstrutiva, procedendo via nucleação e crescimento.

Um tipo de defeito, que deve ser levado em consideração seria a possível formação de uma rede de deslocamentos.

A medida que a temperatura aumenta, a tensão interna diminui, isto é, as deslocamentos adquirem mobilidade e muitas podem chegar a superfície do cristal, desaparecendo. Esta também seria uma explicação para o aniquilamento dos defeitos com a temperatura, e porque este aniquilamento não é total a uma temperatura bem definida.

Mais informações sobre estes processos foram obtidas, através de uma análise metalográfica, feita por L. Oliveira (01-80), utilizando um microscópio eletrônico de varredura. Neste trabalho, pudemos observar a presença de vazios na amostra após todo o processo de transição induzido por alta pressão.

Destefanis e Gailliard (DG80), num trabalho recente, mostram a grande formação de vazios em uma amostra de InSb, a través da implantação de íons. Eles estudaram a evolução da formação destes vazios como função da massa, energia e dose dos íons implantados. Acreditamos que a formação deste vazios está ligada a diferença de densidade existente entre a fase te tragonal e a cúbica. Certamente a implantação de íons deve ter induzido uma transição de fase semelhante a nossa, devido a di latações locais causadas pelos "thermal spikes".

Infelizmente, a estatística de nossas medidas não foi boa o suficiente. para permitir que se fizesse um modelo, que relacionasse os diferentes defeitos induzidos pela transição de fase, ou já existentes na amostra, com os parâmetros δ e η obtidos através do ajuste da curva teórica ã experimental, já que vimos que estes parâmetros estão intimamente ligados a defeitos e imperfeições da rede cristalina. Um modelo quanti tativo será feito, como próximo trabalho, pois nos parece muito importante obter mais informações sobre defeitos num sólido, já que este assunto é muito atual e ainda não existe uma teoria que explique os fenômenos envolvidos.

VI - CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental, do comportamento do GCE com a pressão, à temperatura ambiente, para o composto InSb, no qual ocorreu uma transição de fase em ~ 32 kbar, passando de uma fase semicondutora de estrutura cúbica do tipo ZnS, para uma fase metálica de estrutura tetragonal do tipo β -Sn. Estudamos também, o efeito da temperatura de recozimento na recuperação da curva $A_{22} G_{22}(t)$ da fase cúbica do InSb. Para complementar estes estudos e também a fim de obter alguma informação sobre a cinética desta transformação, obtivemos algumas curvas de $A_{22} G_{22}(t)$, onde o tempo em que a amostra foi mantida sob pressão e a temperatura da amostra no momento da prensagem, variaram.

Estas curvas, de $A_{22} G_{22}(t)$, foram obtidas através da técnica de correlação angular diferencial perturbada para a cascata gama-gama de 173-247 keV do ^{111}Cd populado pelo decaimento do ^{111}In , que foi incorporado ao InSb. O GCE é um dos parâmetros que pode ser extraído destas curvas, e para obter o seu comportamento com a pressão, utilizamos uma câmara para altas pressões quase-hidrostáticas (atê ~ 40 kbar) acoplada ao equipamento de correlação angular (Jo79).

Para os outros estudos utilizamos uma câmara para altas pressões hidrostáticas, construída especialmente para este trabalho, onde a amostra era prensada (atê ~ 36 kbar) e posteriormente colocada no equipamento de correlação angular. Neste caso, observamos apenas o comportamento do GCE após a transição de fase.

Nos trabalhos encontrados na literatura sobre o InSb, constatamos que o processo de transição de fase para este composto, não é totalmente conhecido. Alguns autores discordam quanto à estrutura da fase metálica e também, quanto ao valor para a pressão de transição. Além disto, sabe-se muito pouco sobre a cinética de transição de fase.

Em nossas medidas encontramos para pressões até ~ 30 (2) kbar uma frequência quadrupolar nula, assim como $\eta = 0$ e $\delta = 0$. O mesmo resultado foi encontrado em medidas feitas antes da aplicação da pressão, significando que a fase semicondutora é realmente cúbica e sem imperfeições significativas.

Em ~ 33(2) kbar observamos uma frequência de cerca de 134(1.3) MHz, com $\eta = 0.13(0.05)$ e $\delta = 0.05(0.01)$. Sabemos que esta fase é metálica e que sua estrutura pode ser ortorrômbica ou tetragonal, de acordo com a literatura, porém calculamos o valor de η para a estrutura ortorrômbica ($\eta_{\text{cal}} \sim 0.23$) e vimos que difere significativamente do η_{exp} , concluimos então, que esta fase é tetragonal e o $\eta \neq 0$ observado deve estar ligado a defeitos, assim como o δ , já que são parâmetros correlacionados. Ainda o valor do GCE encontrado para esta fase e o calculado através do modelo de cargas pontuais confirmam a sistemática de Raghavan, apesar do InSb ser um composto intermetálico. Esta sistemática, em geral, aplicada para metais puros, mostrou-se válida também para o InSb na fase metálica.

De acordo com nossos resultados, a transição para a fase metálica deve ter ocorrido em torno de 32(2) kbar. Este valor é compatível com medidas de resistividade feitas por Okai. A diferença entre este valor e os encontrados por outros auto-

res, deve estar relacionado com defeitos na amostra, e com o próprio volume e forma da amostra empregada nos diversos trabalhos.

Após retirarmos a pressão, permaneceu uma frequência $\nu_Q = 10(2)$ MHz, com $\delta = 0.42(0.23)$ e como, através de medidas de raio-X, constatou-se que esta fase é realmente cúbica, a ocorrência desta frequência com distribuição deve estar ligada também a defeitos gerados na amostra pelo processo de transição de fase. Ainda, a volta à fase semicondutora só ocorreu em 15 kbar, observando-se uma histerese grande na curva de pressão.

Fazendo um recozimento na amostra a diversas temperaturas, durante uma hora, vimos que a frequência diminuiu, porém mesmo para $T = 500^\circ\text{C}$, encontramos uma proporção de núcleos de 40% sentindo ainda uma frequência $\nu_Q = 1.6(2)$ MHz, com $\Delta\nu_Q(\nu_Q \cdot \sigma) = 0.6(2)$ MHz. Apesar do erro ser grande notou-se claramente que o efeito ainda permaneceu, não sendo possível recuperar totalmente o espectro de correlação angular para a fase cúbica.

Este efeito poderia ter-se originado na quase-hidrostaticidade da pressão aplicada, mas esta hipótese foi logo afastada, pois mesmo aplicando altas pressões puramente hidrostáticas, este efeito persistiu. Concluímos então que o processo de transição de fase, realmente induziu defeitos na amostra e que a cinética deste processo deve ser bastante complexa, sendo que o GCE observado na fase cúbica, após a transição, deve ser essencialmente devido a defeitos, assim como os parâmetros η e δ que foram observados na fase de alta pressão. Também, a largura absoluta da distribuição permaneceu aproximadamente constan

te nas duas fases, levando-nos a pensar, que ambas as distribuições se originam dos mesmos defeitos gerados na transição de fase.

Nas experiências onde variamos a temperatura ($T=20^{\circ}\text{C}$ e $T=0^{\circ}\text{C}$) da amostra durante a prensagem, e o tempo ($t=10$ horas e $t=10$ min) da aplicação da pressão na amostra, observamos uma diminuição bastante significativa na frequência com a diminuição do tempo e da temperatura. Ficou evidenciado que a cinética desta transição é dependente destes parâmetros. Esta relaxação com o tempo também foi observada por Okai, através de medidas de resistência elétrica. Estas observações confirmam a idéia de que esta transição dá-se por nucleação e crescimento e que é do tipo reconstrutiva, envolvendo um rearranjo de átomos muito grande, pois a coordenação atômica e o tipo de ligação diferem nas duas fases.

Num trabalho de metalografia, feito por Oliveira e outros, foram observados vazios no InSb, após o processo de transição induzido por alta pressão. O mesmo foi observado por Destefanis e Gailliard, porém, após a implantação de íons. Acreditamos que a formação destes vazios é devido, basicamente, ao alívio de tensões gerados pela grande diferença de volume durante a transição de fase. Estas tensões devem ser os fatores responsáveis pelos defeitos que geram a distribuição de frequência, após a aplicação da pressão.

Um estudo sistemático de compostos similares ao InSb, onde fossem utilizadas outras técnicas, como microscopia eletrônica e difração de neutrons seria de grande utilidade para elucidar a natureza dos defeitos gerados pela transição de fa-

se, e o processo que envolveu o rearranjo dos átomos.

Um melhor conhecimento sobre defeitos é de extrema importância para o entendimento de certos resultados encontrados na literatura, que ainda não possuem explicação muito clara. Por exemplo, em medidas recentes, da interação quadrupolar do ^{57}Fe em $\alpha\text{-Sn}$ e $\beta\text{-Sn}$, feitas através da técnica Mössbauer, por Shimotomai e Doyama (SD80), foi observado um efeito semelhante ao que observamos no InSb, porém os autores atribuíram este efeito a impurezas em sítios intersticiais. Encontrase em fase inicial, um trabalho para investigar este efeito através da técnica de correlação angular. É um estudo muito interessante para ser feito já que o Sn possui uma transição de fase bastante semelhante a do InSb, passando de uma fase tetragonal ($\beta\text{-Sn}$), à temperatura e pressão ambientes, para uma fase cúbica ($\alpha\text{-Sn}$) à temperatura baixa e pressão ambiente.

É importante ressaltar ainda que a técnica de correlação angular é uma ferramenta que pode ser usada para o estudo de defeitos e da cinética de transição de fase. Cremos que à medida em que seja possível determinar o tipo de defeitos gerados no sólido (por exemplo, através de microscopia eletrônica) pode-se relacioná-los com os parâmetros obtidos das medidas de correlação angular, principalmente com η e δ , através de um modelo apropriado. Tal modelo, que permitisse extrair resultados quantitativos, seria de muita utilidade para a obtenção de mais informações sobre os processos que envolvem a transição de fase e produção de defeitos. Como já foi dito na seção V.6, um desenvolvimento teórico neste sentido será iniciado, posteriormente.

O estudo de defeitos em estruturas cristalinas e o seu papel nas transições de fase é de muito interesse atualmente, e existem muitos fenômenos nessa área, que ainda não foram bem entendidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASM76 ASAUMI, K.; SHIMOMURA, O.; MINOMURA, S. Pressure-induced structural transformations in amorphous InSb. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 41(5):1630-5, Nov. 1976.
- BL67 BANUS, M.D. & LAVINE, M.C. New phase transformation in InSb at high pressure and high temperature. Journal of Applied Physics, New York, 38(5):2042-6, Apr. 1967.
- BL69 _____. The P-T phase diagram of InSb at high temperatures and pressures. Journal of Applied Physics, New York, 40(1):409-13, Jan. 1969.
- Br69 BRADLEY, C.C. High pressure methods in solid state research. New York, Plenum, 1969.
- Bri46 BRIDGMAN, P.W. Recent work in the field of high pressures. Reviews of Modern-Physics, New York, 18(1):1-93, Jan. 1946.
- Bri50 BRIDGMAN, P.W. Bakerian lecture; physics above 20,000 kg./cm². Proceedings of the Royal Society, London, 203(1072):1-17, Sept. 1950.
- BK76 BUTZ, T. & KALVIUS, G.M. The pressure and temperature dependence of the electric field gradient in non-cubic metals. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 2(2):222-4, Nov. 1976.
- BN75 BUDTZ-JØRGERSEN, C. & NIELSEN, K.B. Perturbed angular correlations with ¹¹¹Cd in the α and δ phases of In-Sn. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 1(2):81-92, Aug. 1975.

- BTS67 BASSETT, W.A.; TAKAHASHI, T.; STOOK, P.W. X-ray diffraction and optical observations on crystalline solids up to 300 kbar. The Review of Scientific Instruments, New York, 38(1):37-42, Jan. 1967.
- CCD66 CLERON, V.; COSTON, C.J.; DRICKAMER, H.G. Apparatus for NMR studies at high pressure. The Review of Scientific Instruments, New York, 37(1):68-72, Jan. 1966.
- CR57 COHEN, M.H. & REIF, F. Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids. In: SEITZ, F. TURNBULL, D. ed. Solid state physics. New York, Academic Press, 1957. v.5, p.321-438.
- De65 DECKER, D.L. Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research. Journal of Applied Physics, New York, 36(1):157-61, Jan. 1965.
- DB78 DUNN, K.J. & BUNDY, F.P. Materials and techniques for pressure calibration by resistance-jump transitions up to 500 kilobars. Review of Scientific Instruments, New York, 49(3):365-70, Mar. 1978.
- DG80 DESTEFANIS, G.L. & GAILLIARD, J.P. Very efficient void formation in ion implanted InSb. Applied Physics Letters, New York, 36(1):40-2, Jan. 1980.
- DL64 DARNELL, A.J. & LIBBY, W.F. Artificial metals: InSb, the Sn alloys with InSb, and metallic InTe. Physical Review, New York, 135A(5):1453-9, Aug. 1964.

- EBL+80 EPAIN, R.; BOCQUILLON, G.; LORIER-SUSSE, C.; LORIER, J. Use of a sliding anvils apparatus for high temperature-high pressure studies. Review of Scientific Instruments, New York, 51(7):983-7, July, 1980.
- Fr79 FRIES, S.G. Estudo das distribuições de frequências magnéticas nos compostos intermetálicos tipo fases de laves (Zr, Hf) Fe₂. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1979. Diss. maestr. física.
- FGJ80 FRIES, S.G.; GALLAS, M.R.; JORNADA, J.A.H. da. Efeitos de alta pressão no InSb. Ciência e Cultura, São Paulo, 32(7):285, jul. 1980. Suplemento.
- FJ69 FEIOCK, F.D. & JOHNSON, W.R. Atomic susceptibilities and Shielding factors. Physical Review, New York, 187(1): 39-50, Nov. 1969.
- GFJ80 GALLAS, M.R.; FRIES, S.G.; JORNADA, J.A.H. da. Câmara pistão - cilindro para altas pressões hidrostáticas. Ciência e Cultura, São Paulo, 32(7):333, jul. 1980. Suplemento.
- GFJ+8? GALLAS, M.R.; FRIES, S.G.; JORNADA, J.A.H. da; LIVI, R. P.; FRAGA, E.R.; MACIEL, A. Nuclear quadrupole interaction studies of high pressure phase transitions in InSb. Hyperfine Interactions, Amsterdam. 198? . Aceito para publicação.
- GSA+60 GEBBIE, H.A.; SMITH, P.L.; AUSTIN, I.G.; KING, J.H. Pressure dependence of resistivity of indium antimonide to 70,000 atmospheres. Nature, London, 188(4756): 1095-5, Dec. 1960.

- Ha60 HALL, H.T. Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: the "Belt". The Review of Scientific Instruments, New York, 31(2):125-31, Feb. 1960.
- Ho75 HOLZAPFEL, W.B. Mössbauer studies at high pressure. CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, Cleveland, 5(1):89-123, Jan. 1975.
- HS74 HAWKE, R.S.; SYASSEN, K.; HOLZAPFEL, W.B. An apparatus for high pressure Raman spectroscopy. Review of Scientific Instruments, New York, 45(12):1558-1600, Dec. 1974.
- Ja62 JACKSON, J.D. Classical electrodynamics. New York, John Wiley, 1962.
- Jo73 JORNADA, J.A.H. da. Efeito de altas pressões sobre a interação quadripolar elétrica no hafnio metálico. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1973. Diss. maestr. física.
- Jo79 JORNADA, J.A.H. da. Efeito de altas pressões sobre o gradiente de campo elétrico em metais sp. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1979. Tese doutorado.
- JBB+78 JORNADA, J.A.H. da.; BAUMVOL, I.J.R.; BEHAR, M.; LIVI, R.P.; ZAWISLAK, F.C. The effects of concentration and temperature on the EFG generated by N.N. Pd impurities in a cubic Ag host. Hyperfine Interactions, Amsterdam, 5(3):219-231, May/June, 1978.
- JNK61 JAYARAMAN, A.; NEWTON, R.C.; KENNEDY, G.C. Melting and polymorphism of indium antimonide at high pressures. Nature, London, 191(4795):1288-90, Sept. 1961.

- JZ79 JORNADA, J.A.H. da. & ZAWISLAK, F.C. Effects of high pressure on the electric field gradient in sp metals. Physical Review B, New York, 20(7):2617-23, Oct. 1979.
- KB64 KASPER, J.S. & BRANDHORST, H. Structure of InSb at high pressures. The Journal of Chemical Physics. New York, 41(12):3768-72, Dec. 1964.
- KV79 KAUFMANN, E.N. & VIANDEN, R.J. The electric field gradient in noncubic metals. Reviews of Modern Physics, New York, 51(1):161-214, Jan. 1979.
- Le66 LEES, J. The design and performance of U.H.P. equipment an interim report on the tetrahedral anvil apparatus. In: BRADLEY, R.S. ed. Advances in high pressure research. London, Academic Press, 1966. v.1, cap. 1, p.1-83.
- Li79 LIVI, R.P. Aplicação da correlação angular gama-gama ao estudo de interações quadrupolares geradas por impurezas em matriz de Ag. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1979. Tese de doutoramento em física.
- MBD+79 MAO, H.K.; BELL, P.M.; CHRENKO, R.M.; DeVRIES, R.C. Absolute pressure measurements and analysis of diamonds subjected to maximum static pressures of 1.3-1.7 Mbar. Review of Scientific Instruments, New York, 50(8):1002-9, Aug. 1979.
- MM66 McWHAN, D.B. & MAREZIO, M. Structure and superconductivity of the high-pressure phases of InSb. The Journal of Chemical Physics. New York, 45(7):2508-11, Oct. 1966.

- NYO+79 NOMURA, M.; YAMAMOTO, Y.; OCHIAI, Y.; FUJIWARA, H. The measurement of the resistance of manganin wire with the cubic-anvil type pressure apparatus. Japanese Journal of Applied Physics, Tokyo, 18(2):363-6, Feb. 1979.
- 0180 OLIVEIRA, L.S. de . e outros. Análise Metalográfica do InSb, Porto Alegre, Instituto de Física - UFRGS, 1980. A ser publicado.
- OY78 OKAI, B. & YOSHIMOTO, J. Stress-induced phase change of single-crystalline InSb. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, 45(6):1880-6, Dec. 1978.
- Pa77 PAUREAU, J. High pressures at low temperatures. Journal of Physics E: Scientific Instruments, London, 10(11): 1093-103, Nov. 1977.
- PB75 PIERMARINI, G.J. & BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. Review of Scientific Instruments, New York, 46(8):973-9, Aug. 1975.
- PFD64 PEREZ-ALBUERNE, E.A.; FORSGREN, K.F.; DRICKAMER, H.G. Apparatus for X-ray measurements at very high pressure. The Review of Scientific Instruments, New York, 35(1):29-33, Jan. 1964.
- RCS80 RIMAI, D.S.; CHAO, M.H.; SLADEK, R.J. Ultrasonic phonon behavior near the pressure-induced cubic-to-orthorhomb transformation on PbF_2 . Solid State Communications, New York, 35(3):213-6, July, 1980.

- RKR+76 RAGHAVAN, P.; KAUFMANN, E.N.; RAGHAVAN, R.S.; ANSALDO, E.J.; NAUMANN, R.A. Sign and magnitude of the quadrupole interaction of ^{111}Cd in noncubic metals: universal correlation of ionic and electronic field gradients. Physical Review B, New York, 13(7):2835-47, Apr. 1976.
- Ro69 ROOYMANS, C.J.M. The behaviour of some groups of chalcogenides under very-high-pressure conditions. In: BRADLEY, R.S. ed. Advances in high pressure research. London, Academic Press, 1969. v.2, cap.1, p.1-100.
- RRH72 RAGHAVAN, P.; RAGHAVAN, R.S.; HOLZAPFEL, W.B. Effect of high pressure on the quadrupole interaction in Cd metal measured by perturbed angular correlations. Physical Review Letters, New York, 28(14):903-6, Apr. 1972.
- Sa76 SAMARA, G.A. Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of PbF_2 and the alkaline-earth fluorides. Physical Review B, New York, 13(10):4529-44, May, 1976.
- SAS+76 SHIMOMURA, O.; ASAUMI, K.; SAKAI, N.; MINOMURA, S. Pressure-induced semiconductor-metal transitions in amorphous InSb. Philosophical Magazine, London, 34(5):839-49, Nov. 1976.
- SBB66 SMITH, F.A.; BRADLEY, C.C.; BACON, G.E. A neutron diffraction investigation of Au_2Mn under pressure. Journal of Physics and Chemistry of Solids. London, 27(6/7):925-30, June/July, 1966.

- SD80 SHIMOTOMAI, M. & DOYAMA, M. Quadrupole interaction of ^{57}Fe in α Sn. Berlin, 1980. 4p. mimeogr. Trabalho apresentado na 5th International Conference on Hyperfine Interactions, Berlin, July, 1980.
- SF64 STEFFEN, R.M. & FRAUENFELDER, H. The influence of extranuclear fields on angular correlations. In: KARLSSON, E. ed. et alii. Perturbed angular correlations. Amsterdam, North-Holland, 1964. cap.1, p.1-89.
- SM62 SMITH, P.L. & MARTIN, J.E. Structure of the high-pressure phase of indium antimonide. Nature, London, 196(4856):762-3, Nov. 1962.
- TE67 TAMAYAMA, M. & EYRING, H. Study of pressure calibration and pressure distribution in a piston-cylinder high pressure press. The Review of Scientific Instruments, New York, 38(8):1009-18, Aug. 1967.
- Va73 VASQUEZ, A. Estudo experimental de interações quadrupolares estáticas e dinâmicas em sólidos pela correlação angular gama-gama. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Curso de Pós-Graduação em Física, 1973. Tese de doutoramento em física.
- YSS78 YU, Shu-Cheng; SPAIN, I.L.; SKELTON, E.F. Polymorphism and the crystal structures of InSb at elevated temperature and pressure. Journal of Applied Physics, New York, 49(9):4741-5, Sept. 1978.