

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"ESTUDO DE CRISTAIS DE HALOGENETOS ALCALINOS IMPURIFICADOS
COM IONS CIANETO E IONS DIVALENTES".

Autor:

Francisco Hélio Germano Correia

Orientador:

Dr. José Evangelista C. Moreira

Trabalho apresentado ao
Departamento de Física
da Universidade Federal
do Ceará para obtenção
do título de Mestre.

Fortaleza, 1981

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

C847e Correia, Francisco Hélio Germano.

Estudo de cristais de halogenetos alcalinos impurificados com íons cianeto e íons divalentes / Francisco Hélio Germano Correia. – 1981.

54 f. : il.

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

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

1. Condutividade elétrica. 2. Cristais. I. Título.

CDD 530

"ESTUDO DE CRISTAIS HALOGENETOS ALCALINOS IMPURIFICADOS COM
ÍONS CIANETO E ÍONS DIVALENTES"

C349682
R 837288

Francisco Hêlio Germano Correia

530
C8472

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

Comissão Julgadora:

José Evangelista de Carvalho Moreira (UFC)
Orientador

Milton Ferreira de Souza - São Carlos (USP)

Francisco Flávio Tôrres de Araújo (UFC)

Aprovada em, 17 de Julho de 1981.

I N D I C E

ABSTRACT	i	
RESUMO	ii	
<u>CAPÍTULO 1</u>		
1. Introdução	01	
2. Considerações Gerais.....	02	
2.a) Condutividade Iônica.....	04	
2.b) Re-Orientação dos dipolos I-V.....	07	
3. Correntes Termo-Iônicas (ITC).....	09	
4. Cristais duplamente dopados	11	
<u>CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>		
1. Amostras	14	
2. ITC	14	
3. Condutividade	18	
<u>CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>		
a) - ITC	19	
b) - Condutividade	21	
Figuras	23	
Tabelas	35	
<u>CAPÍTULO 4: DISCUSSÃO</u>		
a) Influência do íon CN^- na reorientação dos complexos I-V	37	
b) Influência do íon CN^- na condutividade iônica	40	
c) Agregação das Impurezas	42	
d) Bandas de ITC em baixas temperaturas	43	
<u>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES</u>		45
APÊNDICE	47	
REFERÊNCIAS.....	54	

A G R A D E Ç O

- Ao Professor José Evangelista C. Moreira pela valiosa orientação e empenho.
- Ao Instituto de Física e Química de São Carlos, na pessoa do Professor Milton Ferreira de Souza, pela ajuda em todas as fases deste trabalho.
- Ao Professor Francisco Alcides Germano pela confecção do programa de computador e conselhos.
- Aos Professores Julio Auto Neto e Lindberg Lima Gonçalves pelo apoio e estímulo.
- Ao Euclides pela ajuda no laboratório e discussões.
- Ao Antonio Barros e Barreto pelo apoio técnico recebido.
- Ao Romeu, Milton, Fátima, Creuza e Vera pelos bons serviços de secretaria, datilografia e biblioteca.
- Aos amigos do Departamento de Física que direta ou indiretamente participaram deste trabalho.
- Ao apoio financeiro recebido da FINEP e CNPq.

A B S T R A C T

Ionic thermal currents (ITC) and electrical conductivity were used to study crystals of alkali halides doped with divalent impurities and with cyanide (CN^-) ions.

The presence of the CN^- ion creates a depolarization peak in Ca^{++} and Sr^{++} doped crystals of $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN}$.

The study of aging in samples of $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 10^{-3} \text{ CaBr}_2$ shows that the CN^- ion acts as a trap for the impurity-vacancy complex.

There is a decrease in the association energy for the pair impurity-vacancy due to the influence of the CN^- ion. The pertinent energies in a barrier model are proposed for the $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 10^{-3} \text{ CaBr}_2$ crystal.

R E S U M O

Medidas de correntes termoiônicas (ITC) e condutividade elétrica, foram usadas no estudo de cristais de halogenetos alcalinos com impurezas divalentes e íons cianeto (CN^-).

A presença do íon CN^- faz aparecer uma banda de despolarização nos cristais de $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN}$ dopados com Ca^{++} e Sr^{++} .

O estudo de envelhecimento feito em amostras de $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 10^{-3} \text{ CaBr}_2$ comprovam que o íon CN^- serve de armadilha para o complexo impureza-vacância.

Devido a influência do íon CN^- há uma diminuição na energia de associação entre o íon divalente e a vacância. As energias pertinentes em um modelo de barreiras foram propostas para o cristal de $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 10^{-3} \text{ CaBr}_2$.

1. INTRODUÇÃO:

A introdução de uma impureza divalente em um cristal iônico tipo halogeneto alcalino provoca o surgimento de uma vacância de íon positivo, devido a condição de neutralidade da carga elétrica no cristal¹. A interação coulombiana obriga a vacância a ocupar posições próximas ao íon divalente, formando um complexo impureza-vacância, o qual trataremos por complexo I-V (fig. 1). Tais complexos possuem propriedades dipolares (elétrica e mecânica) estáveis, mesmo em temperaturas acima da ambiente. Estas propriedades foram bem estudadas nestes últimos anos, usando-se técnicas como perda dielétrica, corrente termo-iónicas (ITC), relaxação dielétrica, etc.

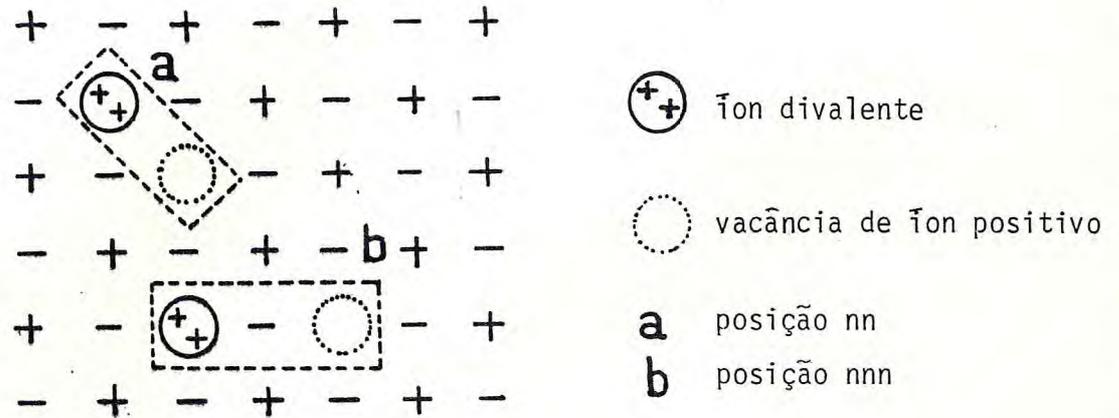


FIGURA 1

Se, além da impureza divalente, for introduzida uma outra impureza monovalente negativa na rede, essa nova impureza pode ocupar, substitucionalmente, a posição de um ânion. Para vários sistemas já estudados foi verificado que a impureza monovalente se tiver um raio iônico diferente do ânion ao qual substituiu, pode capturar um íon divalente formando uma entidade mais ou menos está

vel que modifica as propriedades de relaxação e de mobilidade do complexo I-V.

Nesse trabalho estudamos alguns sistemas de halogenetos alcalinos contendo impurezas divalentes e íons CN^- . Verificamos que os íons CN^- comportam-se como armadilhas na captura dos complexos impureza-vacância. A presença do íon CN^- nas vizinhanças do divalente facilita a reorientação e aumenta a mobilidade da vacância compensadora de carga nas faixas de temperatura em que essas três entidades estão ligadas. Com isso aumenta a rapidez com que os íons de impureza divalente se agregam levando, em alguns casos, a uma rápida precipitação dessas impurezas em agregados dentro da matriz. A forma elipsoidal do íon CN^- não parece ter nenhum efeito nas propriedades estudadas o que era de se esperar já que o CN^- se orienta rapidamente entre as 8 direções $\langle 111 \rangle$. Deste modo, em relação às técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, que foram técnicas de resposta lenta, o íon CN^- comporta-se como um íon esférico, semelhante ao Cl^- .

Uma comparação dos nossos resultados com outros obtidos em halogenetos alcalinos com impurezas mono e divalentes, obtidos por vários pesquisadores, mostrou que o íon CN^- parece se comportar como um íon esférico com raio (efetivo) da ordem do raio iônico do Cl^- ou ligeiramente menor.

É possível, além disso, que esse íon CN^- esteja ligeiramente deslocado em sua posição substitucional, para algum dos sistemas estudados.

2. Considerações Gerais

Faremos a seguir um relato sucinto dos resultados já conhecidos em sistema de halogenetos alcalinos com impurezas divalentes.

Dado a quantidade enorme de conhecimentos já acumulados

nessa área de estudo vamos nos referir apenas a um pequeno número de informações que podem ter alguma relevância em relação ao nosso trabalho. Falaremos inicialmente de sistemas constando de halogênios alcalinos contendo apenas impurezas divalentes.

Para a grande maioria de impurezas já estudadas, pode-se afirmar que a vacância está sempre em uma posição vizinha mais próxima (nearest neighbour - nn) ou próxima do vizinho mais próximo (next nearest neighbour - nnn) e que a orientação do dipolo I-V, em um campo elétrico, ocorre principalmente devido ao movimento de vacâncias ao redor da impureza². Este movimento é descrito por equações diferenciais¹ em termos de quatro frequências diferentes de saltos: ω_1 corresponde ao salto da vacância de uma posição nn para outra nn, ω_2 corresponde a troca direta entre a vacância e a impureza divalente, ω_3 é a frequência de salto da vacância de uma posição nnn para uma nn e ω_4 ao salto da vacância de uma posição nn para outra nnn.

Todos estes processos são termicamente ativados e a relação entre as frequências de salto e a temperatura é dada por:

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{\Delta\epsilon}{KT}}$$

onde ω_0 é a frequência tentativa para a vacância vencer a barreira de potencial com altura $\Delta\epsilon$ e K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

As equações de Lidiard foram resolvidas, para um campo elétrico constante, por Dreyfus³, obtendo dois tempos que governam o processo de relaxação:

$$\tau_1^{-1} = \omega_1 + \omega_2 + 2\omega_3 + \omega_4 + |(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_3 + \omega_4)^2 + 4\omega_3\omega_4|^{1/2} \quad (I)$$

nessa área de estudo vamos nos referir apenas a um pequeno número de informações que podem ter alguma relevância em relação ao nosso trabalho. Falaremos inicialmente de sistemas constando de halogênios alcalinos contendo apenas impurezas divalentes.

Para a grande maioria de impurezas já estudadas, pode-se afirmar que a vacância está sempre em uma posição vizinha mais próxima (nearest neighbour - nn) ou próxima do vizinho mais próximo (next nearest neighbour - nnn) e que a orientação do dipolo I-V, em um campo elétrico, ocorre principalmente devido ao movimento de vacâncias ao redor da impureza². Este movimento é descrito por equações diferenciais¹ em termos de quatro frequências diferentes de saltos: ω_1 corresponde ao salto da vacância de uma posição nn para outra nn, ω_2 corresponde a troca direta entre a vacância e a impureza divalente, ω_3 é a frequência de salto da vacância de uma posição nnn para uma nn e ω_4 ao salto da vacância de uma posição nn para outra nnn.

Todos estes processos são termicamente ativados e a relação entre as frequências de salto e a temperatura é dada por:

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{\Delta\epsilon}{KT}}$$

onde ω_0 é a frequência tentativa para a vacância vencer a barreira de potencial com altura $\Delta\epsilon$ e K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

As equações de Lidiard foram resolvidas, para um campo elétrico constante, por Dreyfus³, obtendo dois tempos que governam o processo de relaxação:

$$\tau_1^{-1} = \omega_1 + \omega_2 + 2\omega_3 + \omega_4 + \left| (\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_3 + \omega_4)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right|^{1/2} \quad (I)$$

e

$$\tau_2^{-1} = \omega_1 + \omega_2 + 2\omega_3 + \omega_4 - |(\omega_1 + \omega_2 - 2\omega_4)^2 + 4\omega_3\omega_4|^{1/2} \quad (II)$$

Para a maioria das impurezas estudadas a probabilidade da troca direta entre a impureza divalente e a vacância é muito menor que a probabilidade da vacância girar em torno da impureza (Dreyfus et al). Descreveremos a seguir, de modo bastante sumário, algumas consequências destes movimentos do complexo impureza-vacância em cristais de halogenetos alcalinos dopados com divalentes.

a) - Condutividade Iônica:

A condutividade iônica em cristais dopados com impurezas divalentes ocorre predominantemente devido a mobilidade de vacâncias². Sabe-se da literatura que a condutividade para temperaturas não muito altas é proporcional ao número de divalentes na rede. Isto significa que o número de vacâncias é controlado pelo número de divalentes. Para altas temperaturas a condutividade torna-se independente do número de divalentes, sugerindo que vacâncias são termicamente produzidas. Mais recentemente, Dreyfus e A.S. Nowick⁴ demonstraram a existência de uma região de temperaturas onde a condutividade se deve ao par associado impureza-vacância.

No presente trabalho estamos interessados apenas em medir a energia de ativação para o movimento da vacância na faixa de temperaturas em que o número delas é controlado pelo número de impurezas divalentes.

Para se obter uma expressão para a condutividade, devemos ter em mente, que a probabilidade por unidade de tempo para um íon saltar a barreira de altura ϵ é dada por⁵:

$$r \sim v e^{-\epsilon/KT} \quad (1)$$

onde v é a frequência de vibração atômica.

Consideremos dois planos paralelos de átomos separados por uma distância a (constante da rede). Iremos supor que existe um gradiente de concentração de vacância em um plano dado por N e no outro plano $(N + \frac{adN}{dx})$. Os números de vacâncias em cada plano serão dados por Na e $(N + \frac{adN}{dx})a$. O número resultante de vacâncias que atravessam uma área unitária por unidade de tempo será dado por:

$$(Na + a^2 \frac{dN}{dx})v - Nar \approx ra^2 \frac{dN}{dx}$$

Lembrando-se que $J = -D \frac{\partial N}{\partial x}$ (1ª Lei de Fick para espécime linear) podemos tomar o coeficiente de difusão da vacância D_i como sendo $D_i = ra^2v$, ou seja, $D_i = va^2 \exp(-\frac{\epsilon}{KT})$.

O coeficiente de difusão para o cristal é achado multiplicando-se a fração p do número de íons que podem se mover pelo coeficiente de difusão D_i , já que estes íons são adjacentes às vacâncias; assim

$$D = pD_i = (pva^2) \exp(-\epsilon/KT)$$

Combinando esta expressão com a relação de Einstein $KT\mu = eD$ onde μ é a mobilidade e e a carga eletrônica.

Vem que:

$$\frac{KT\mu}{e} = (pva^2) \exp(-\epsilon/KT)$$

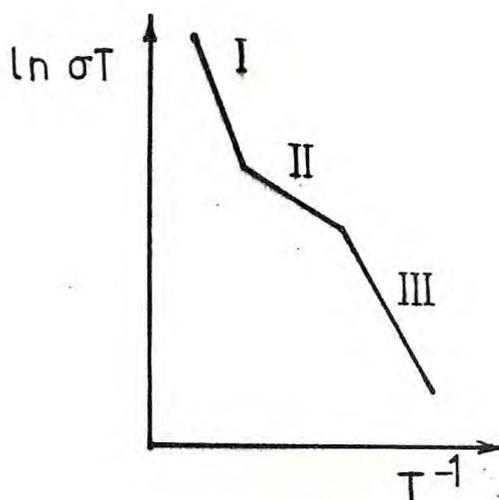
ou seja

$$\mu = \frac{pva^2e}{KT} \exp(-\epsilon/KT)$$

como $\sigma = n\mu e$ onde n é a concentração de vacâncias, vem que:

$$\sigma = \frac{ne^2 p_{va}^2}{KT} \exp(-\epsilon/KT) \quad (1)$$

sendo p independente da temperatura, a inclinação do gráfico de $\ln \sigma T \times \frac{1}{T}$ dá a energia de ativação para o salto da vacância de íon positivo, que queremos medir. Segundo Nowick e Dreyfus⁴ o gráfico de $\ln \sigma T \times T^{-1}$ é dividido em três regiões:



Região I: (intrínseca) é a região para a qual n é a concentração de equilíbrio de defeitos Schottky¹. Nesse caso $\frac{n}{N} \propto \exp\left(\frac{-\epsilon_S}{2KT}\right)$ (2)

ϵ_S é a energia de formação do par de Schottky, N é a concentração de cátions nos sítios da rede.

Combinando a equação (1) com (2) temos que a energia efetiva de ativação para a região I (ϵ_I) é dada por:

$$\epsilon_I = \epsilon + \frac{1}{2} \epsilon_S$$

Quando o número de vacâncias produzidas por introdução de impurezas divalentes é maior que o número de vacâncias produzidos termicamente, a condutividade muda e tem-se a região II. Nesta região a concentração de vacâncias cationicas é constante e igual a concentração de íons divalentes. Logo pode-se afirmar que

a condutividade deve-se unicamente a mobilidade de vacâncias geradas por impurezas divalentes.

Na região II as vacâncias são geradas pela impurezas divalentes mas estão dissociadas destas, logo a energia efetiva de ativação é igual à energia de movimento da vacância na rede ϵ_m , ou seja

$$E_{II} = \epsilon_m$$

Na região III, a condutividade é controlada pelo par associado impureza-vacância. Isto significa que para a vacância se deslocar na rede é necessário primeiro desfazer o par associado impureza - vacância.

Segundo Dreyfus⁴, a concentração de defeitos para esta região é dada por:

$$u \sim \left(\frac{N_M^0 N}{Z} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\epsilon_A}{2KT} \right)$$

onde N_M^0 é a concentração total de impurezas divalentes e Z é o número de configurações possíveis para a associação, e ϵ_A é a energia de ativação da vacância. Comparando esta expressão com (1), encontra-se que a energia efetiva de ativação (E_{III}) é dada por:

$$E_{III} = \epsilon_m + \frac{1}{2} \epsilon_A$$

b) - Re-orientação dos dipolos I-V

Como já mencionamos anteriormente, o complexo I-V se reorienta na presença de um campo elétrico. Para um melhor entendimento desta re-orientação tomemos, por exemplo, as doze posições possíveis para a vacância. Antes da aplicação do campo elétrico as pro

babilidades de ocupação dessas posições são iguais. Na figura 2 es tão representadas as doze possíveis posições para a vacância em torno da impureza divalente:

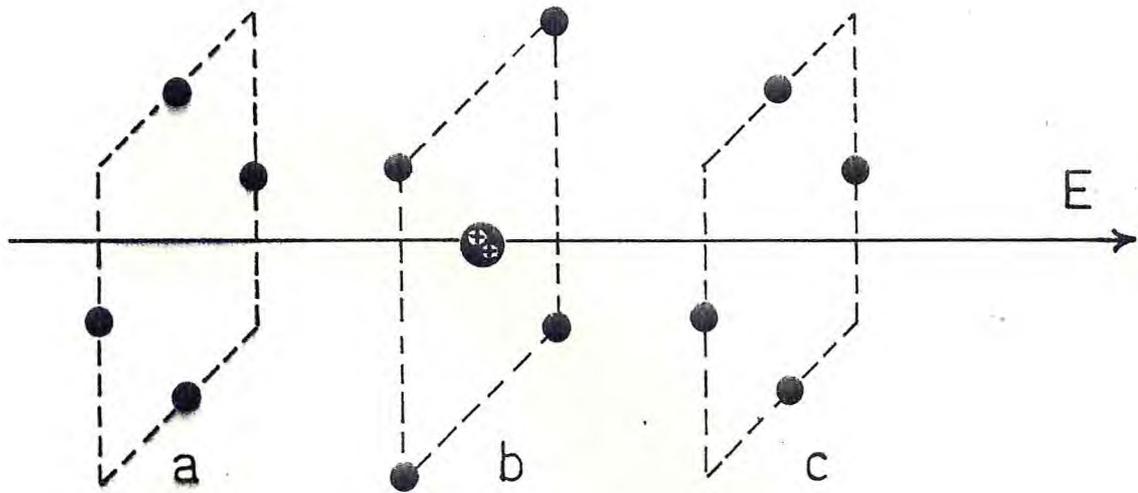


FIGURA 2

Essas posições podem ser representadas por poços de potencial de profundidade ΔE . Após a aplicação do campo elétrico as vacâncias terão energias diferentes para diferentes planos. As vacâncias situadas no plano a possuirão energia $\Delta E - E_e$. As do plano b terão energia ΔE e as do plano c energia $\Delta E + E_e$. Ou seja, os saltos de vacâncias na direção do campo elétrico serão facilitados. Em outras palavras, a aplicação do campo elétrico provoca uma redistribuição na população de vacâncias. É esta redistribuição que gera uma polarização elétrica no cristal que pode ser detetada pela técnica de correntes termo-iônicas (ITC) como veremos depois.

O modelo teórico para este fenômeno foi desenvolvido por Liliard², que encontrou equações matemáticas para a dependência das concentrações de vacâncias (nas posições nn e nnn) com o tempo em função do campo elétrico aplicado.

A solução das equações de Liliard, como já nos referimos anteriormente, para um campo elétrico dc foram encontradas por

Dreyfus. A expressão para a polarização em função do tempo é dada por:

$$p(t) = p_1 (1 - \exp(-\tau_1^{-1}t)) + p_2(1 - \exp(-\tau_2^{-1}t))$$

onde τ_1^{-1} e τ_2^{-1} são as expressões (I) e (II).

$$p_2 = \frac{4a^2 e^2 N_i E}{3KT(2 + \frac{\omega_4}{\omega_3})(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})} \left[\tau_1^{-1} \left(1 + \frac{\omega_4}{\omega_3}\right) - 2(\omega_1 + \omega_2 + \omega_4) \right]$$

$$p_1 = \frac{4a^2 e^2 N_i E}{3KT(2 + \frac{\omega_4}{\omega_3})(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})} \left[2(\omega_1 + \omega_2 + \omega_4) - \tau_2^{-1} \left(1 + \frac{\omega_4}{\omega_3}\right) \right]$$

N_i é a concentração de divalentes com vacâncias nas posições nn e nnn. E é o campo elétrico aplicado.

Portanto a polarização em um determinado tempo é composto de uma polarização rápida governada pela constante de tempo τ_1 e uma polarização lenta regida por τ_2 .

3. Correntes Termo-Iônicas (ITC)

Deve-se a Bucci e Fiesch¹⁰ a introdução da corrente termo-iônica (ITC) para o estudo de processos de relaxação. A técnica de ITC tem se tornado bastante popular nos últimos anos, devido a sua sensibilidade na investigação de relaxação de dipolos elétricos em cristais iônicos com pequenas concentrações de impurezas. No caso de halogenetos alcalinos com impurezas divalentes a técnica de ITC permite obter medidas da energia de orientação do

complexo I-V, do tempo de relaxação desse defeito com relativa sensibilidade.

Descreveremos aqui, de forma sucinta, a teoria relacionada com a técnica de ITC, já que iremos utilizá-la no desenvolvimento do presente trabalho. Como a densidade de corrente de despolarização (ou polarização), $J(t) = \frac{dP(t)}{dt}$, é uma grandeza macroscópica, o interesse é medi-la.

No intuito de se obter informações sobre as modificações cinéticas causadas pela presença, na rede, de impurezas, iremos supor que a amostra está sujeita a um campo elétrico E e que possui uma polarização P .

Após a retirada do campo elétrico, a polarização decairá de acordo com a expressão:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{P}{\tau} \quad (1)$$

τ é o tempo de relaxação e é dado por $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\epsilon}{KT}\right)$

τ_0 é o inverso do fator de frequência e ϵ é a energia de orientação do dipolo.

Substituindo τ na equação (1) fica:

$$dP = \frac{P}{\tau_0} \exp(-\epsilon/KT) dt \quad (2)$$

Para resolvermos (2) necessitamos saber como a temperatura varia com o tempo. O usual, em ITC, é uma variação linear. Assim

$dt = \frac{1}{b} dT$ e (2) torna-se

$$\frac{dP}{P} = - \frac{1}{\tau_0 b} \exp(-\epsilon/KT) dT \quad (3)$$

Integrando a equação (3), temos que:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{1}{\tau_0 b} \int_{T_0}^T \exp(-\epsilon/KT') dT'\right) \quad (4)$$

onde P_0 é a polarização para a temperatura T_0 (polarização inicial).

Derivando P com relação ao tempo para se obter a densidade de corrente, temos

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{1}{\tau_0 b} \int_{T_0}^T \exp(-\epsilon/KT') dT'\right] \quad (5)$$

O espectro da densidade de corrente, $J(T)$, em função da temperatura (ou tempo) pode dar informações sobre os parâmetros P_0 , τ_0 e ϵ .

4. Cristais Duplamente dopados

Recentemente iniciou-se o estudo de defeitos em cristais iônicos dopados com impurezas monovalentes negativas e divalentes positivas.

Os trabalhos publicados nessa área concluem que as modificações na rede, devido a introdução de uma impureza negativa, alteram sensivelmente a cinética do complexo impureza-vacância. Para melhor entendimento destas alterações, descreveremos brevemente alguns destes trabalhos.

R. Robert et al⁶ estudaram cristais de $KCl + KBr + CaCl_2$ e $KBr + KCl + CaBr_2$ utilizando a técnica de ITC e medidas de perda dielétrica. No cristal de KBr 1% $KCl + 10^{-3}$ $CaBr_2$ observaram a

existência de dois picos de despolarização, em contraste com o $\text{KBr} + \text{CaBr}_2$ que apresenta apenas um pico. A existência do segundo pico em temperatura inferior, é atribuída ao complexo I-V próximo à impureza negativa. Ou seja, a presença do íon Cl^- diminui a barreira de potencial para o salto da vacância em torno do novo complexo.

Para o cristal de $\text{KCl} + 1\% \text{KBr} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$ não foi observado a existência do segundo pico. Esse efeito parece dever-se ao maior raio iônico da impureza negativa, quando comparado ao ânion da rede.

S.C.Zilio⁷ estudou o processo de aprisionamento do complexo I-V devido a introdução de impurezas negativas, em cristais de KI. Dos diversos sistemas estudados ($\text{KI} + 10^{-3} \text{CaI}_2$, $\text{KI} + 0,1\% \text{KBr} + 10^{-2} \text{CaI}_2$, $\text{KI} + 1\% \text{KBr} + 10^{-3} \text{CaI}_2$, $\text{KI} + 1\% \text{KCl} + 10^{-3} \text{CaI}_2$, $\text{KI} + 3\% \text{KBr} + 10^{-3} \text{BaI}_2$, $\text{KI} + 1\% \text{KCl} + 10^{-3} \text{BaI}_2$, $\text{KI} + 1\% \text{KCl} + 10^{-3} \text{SrI}_2$), observou-se que:

- a) - Impureza negativa de raio iônico pequeno funciona como armadilha para o complexo I-V.
- b) A velocidade de agregação do complexo I-V é maior para impurezas negativas de menor raio.
- c) A energia de ativação perto do centro de captura é tanto menor quanto menor for o raio da impureza negativa.

Motoji Ikeya⁸ estudou o cristal de $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{MnCl}_2$, usando técnicas de ITC, EPR e Condutividade, observando que a energia de rotação da vacância em torno do íon divalente é consideravelmente reduzida devido a presença do fluor, raio iônico pequeno, como impureza negativa. Os resultados experimentais obtidos foram interpretados admitindo que a vacância é mais estável na posição nnn e atribuindo esse efeito à presença do íon F^- , próximo ao complexo I-V. O espectro de ITC para este cristal apresenta quatro picos de despolarização. O pico de mais alta temperatura é atribuído ao dipolo

I-V não perturbado e os outros três a diferentes caminhos de reorientação que o dipolo I-V adquire devido a presença do íon fluor. D. Pinatti⁹ estudando cristais de NaCl + NaF + PbCl₂, usando técnicas de ITC e absorção ótica, concluiu que o fluor também serve de armadilha para o complexo impureza-vacância. Observou quatro picos de ITC. O de mais alta temperatura, atribuído ao dipolo I-V não perturbado pelo fluor, converte-se nos dois picos intermediários enquanto o cristal envelhece. O quarto pico, que não apresenta modificações com o tempo, ainda é de origem desconhecida (talvez divacâncias, segundo seu trabalho). Os dois picos intermediários também são interpretados como devidos a diferentes caminhos para a reorientação do par I-V perturbado pela impureza negativa.

A diversidade entre os resultados e interpretações de Ikeya⁸ e Pinatti⁹ parece residir no tratamento térmico das amostras. As amostras usadas por Ducina Pinatti receberam "quenched" de 720°C assegurando a distribuição inicial aleatória das impurezas na matriz. Ikeya não se refere a tratamento térmico em seu trabalho, fazendo crer que a possibilidade de agregação mais extensa não foi levada em conta.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1. Amostras:

As amostras utilizadas nesse trabalho foram crescidas no Instituto de Física e Química de São Carlos, através do método de Czochralski. As percentagens de impurezas referidas no que se segue correspondem às quantidades acrescentadas ao material fundido quando do puxamento do cristal. Nenhuma análise química posterior foi feita nesses cristais.

Tipicamente, as amostras foram clivadas de modo a terem 1 cm^2 de área com espessura que variava entre 0,5 e 1 mm.

O processo de "quenching" a que nos referiremos mais adiante, consiste em levar as amostras já clivadas a uma temperatura de 700°C durante cerca de 10 minutos e depois resfriá-las rapidamente sobre uma placa metálica, até atingir a temperatura ambiente. Calculamos que esse "quenching" se efetue em cerca de 30 segundos.

A amostra a ser usada nas medidas de ITC ou de condutividade tinha suas faces pintadas com tinta de prata para facilitar os contatos elétrico e térmico, na ponta do criostato.

2. ITC

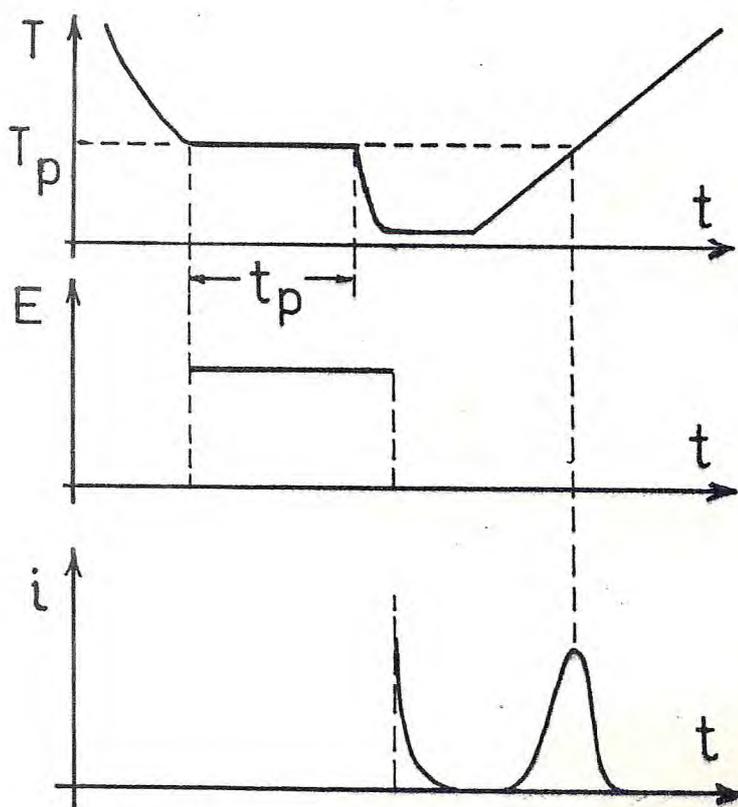
De uma maneira geral, os passos para se obter um espectro de ITC são os seguintes:

- a) - Leva-se a amostra até uma temperatura de polarização T_p . O conhecimento desta temperatura é muito importante por que

existe maior facilidade em orientar a maioria dos dipolos no cristal, isto é, uma maior probabilidade de orientação do complexo I-V.

- b) - Aplica-se um campo elétrico constante, na temperatura de polarização, durante um tempo de polarização t_p . Esse tempo deve ser muito maior que a vida média do dipolo, em uma determinada orientação.
- c) - Após esse tempo, resfria-se rapidamente a amostra até uma temperatura muito abaixo da temperatura de polarização, onde o tempo de relaxação torna-se muito grande. Por conseguinte a polarização é congelada. Essa temperatura de congelamento, na maioria dos nossos casos, é a temperatura do nitrogênio líquido (77 K).
- d) - Retira-se o campo elétrico, conecta-se o eletrômetro, espera-se que a corrente de fundo caia a pequenos valores. Depois disto a amostra é aquecida linearmente e a corrente de despolarização é medida.

FIGURA 3



Para se conseguir o espectro de ITC, foi utilizado um criostato desenvolvido e construído no Instituto de Física e Química de São Carlos. A amostra era colocada nesse criostato, submetida a alto-vácuo (melhor que 10^{-5} torr), polarizada e congelada à temperatura do nitrogênio líquido. Para a polarização da amostra, utilizou-se uma fonte DC da Keithley mod. 245. Para se medir a corrente usou-se um eletrômetro também da Keithley mod. 610 C, um registrador H.P. mod. 7100 BM. Para a leitura da temperatura foi usado um termopar cobre-constantan acoplado a um milivoltímetro da Keithley mod. 160 B. O diagrama abaixo descreve a montagem do equipamento.

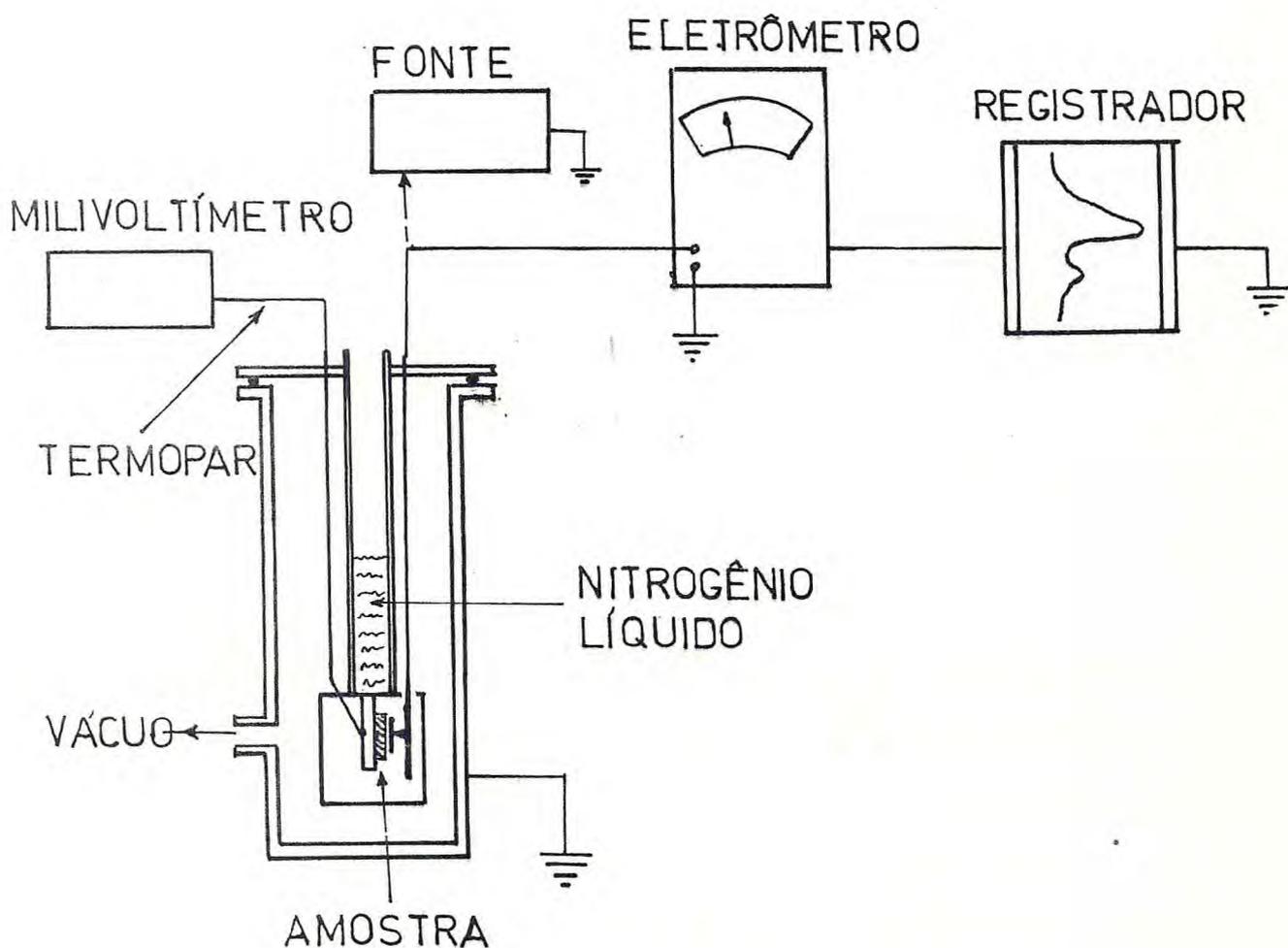


FIGURA 4

O aquecimento linear da amostra era obtido utilizando-se uma resistência de ferro de soldar de 100 W de potência, conjugada a um divisor de tensão, de modo a se obter uma taxa de variação da temperatura da ordem de 0,05 graus por segundo.

As curvas experimentais obtidas eram ajustadas em um programa de computador que calcula os vários parâmetros relacionados com os processos de relaxação.

Uma vez fornecido ao computador os valores de temperatura e corrente, o programa ajusta, aos dados experimentais, a melhor curva teórica usando o método de mínimos quadrados. O algoritmo utilizado para o ajuste foi desenvolvido pelo Prof. Francisco Alcides Germano (do Departamento de Física da UFC) e está descrito no apêndice A. O resultado desse ajuste nos fornece, não são os valores da energia de ativação, tempo de relaxação e área de cada pico, já descontado o back-ground, como também imprime o gráfico dos pontos experimentais e calculados da corrente em função da temperatura. Utilizamos também, nesse trabalho, um traçador de gráficos acoplado ao terminal do computador, que interpola segmentos de reta entre dois pontos calculados apresentando simultaneamente a curva experimental e a teórica normalizadas. Para a obtenção de correntes termo-iônicas a baixas temperaturas foi utilizado um "dedo frio" da Air Products - modelo D.E. 202.S. Esse equipamento consta de uma ponta onde é colocada a amostra que pode ser resfriada por um processo de expansão e compressão de hélio em circuito fechado. Com isto é possível se atingir temperaturas da ordem de 10K. A ponte foi modificada para permitir a polarização e despolarização térmica da amostra de modo que era possível obter-se picos de ITC a temperaturas de até cerca de 20 K.

O restante do equipamento de ITC era idêntico ao utilizado nas medidas em temperaturas acima do nitrogênio líquido.

3. Condutividade:

O equipamento usado para a obtenção das curvas $\ln \sigma T \times 1/T$ foi essencialmente o mesmo que o usado nas medidas de ITC. A única diferença residia no criostato utilizado, que teve de ser modificado por dois motivos:

- 1) - A fim de se atingir a região II da curva de condutividade foi necessário chegar-se a temperaturas da ordem de 200°C.
- 2) - O conjunto experimental completo, por razões de construção dos vários instrumentos usados, teve de ser usado com "terra" flutuante (na aparelhagem de ITC, a terra era a própria car -
cassa do criostato).

As medidas de condutividade foram feitas aquecendo-se lentamente a amostra dentro do criostato e lendo-se ao mesmo tempo, a temperatura e a corrente elétrica através do cristal, para uma voltagem aplicada fixa.

Em alguns casos, a medida foi feita ponto a ponto, esperando um certo tempo para que a temperatura se estabilizasse e lendo-se a corrente final obtida. No entanto, como não se observou nenhuma diferença sensível entre esse processo e o processo de aquecimento contínuo, esse último foi utilizado na maioria das vezes.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo descreveremos os resultados experimentais obtidos para os vários sistemas estudados. Para maior facilidade, separaremos esses resultados em duas partes: a) ITC e b) Condutividade.

a) ITC:a.1) SISTEMAS $\text{KBr} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$; $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$

Após submetidas ao tratamento térmico já referido no capítulo anterior, as amostras de $\text{KBr} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ foram polarizadas, durante 10 minutos à temperatura de polarização, com tensões de 1600V e 1000V respectivamente. Os seus espectros apresentam sensíveis diferenças:

I) Enquanto $\text{KBr} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ possui apenas um pico de despolarização em 207K, o espectro do $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ apresenta três picos em torno de 196K (pico A), 166K (pico B) e 40K, figuras 6, 7 e 8.

II) Após o ajuste dos espectros, os valores da energia de ativação encontrados foram de 0,38eV para o $\text{KBr} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$, de 0,46eV e 0,36eV respectivamente para os picos A e B do $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$. Esses valores representam a média em 4 medidas, sendo tomadas sempre as primeiras polarizações. Para o pico de 40K o valor da energia encontrada foi de 0,07eV.

III) Os tempos de relaxação apresentaram variações de algumas ordens de grandeza nas quatro medidas tomadas. Os valores aproximados para esses tempos são de ordem de 10^{-10} s para o pico A e de 10^{-9} s para o pico B.

a.2) SISTEMAS $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$

As amostras de $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$, após serem tratadas termicamente, eram polarizadas durante 10 minutos à temperatura de polarização, com tensão de 1300V. O espectro desse cristal também apresenta dois picos de despo

larização acima da temperatura do nitrogênio líquido. As temperaturas de seus máximos estão em torno de 215K para o pico A e de 174K para o B, figura 9. Em quatro medidas realizadas o valor médio da energia de ativação para o pico A vale 0,57eV e para o pico B o valor encontrado foi de 0,41eV. Sobre os tempos de relaxação também encontramos variações de algumas ordens de grandeza.

a.3) SISTEMAS $\text{NaCl} + 1\% \text{NaCN} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} + 1\% \text{NaCN} + 10^{-3} \text{SrCl}_2 + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$, $\text{KCl} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrCl}_2$

As amostras desses cristais foram submetidas ao mesmo tratamento térmico que as anteriores e polarizadas por 10 minutos com tensão de 1500V. Os seus espectros parecem apresentar apenas um pico de ITC, figuras 10 a 12. Ao serem ajustadas, os espectros apresentam valores irreais, como tempo de relaxação negativos ou extremamente grandes. Essa irregularidade nos parâmetros desses ajustes nos levam a duvidar que exista apenas um pico de despolarização. O que pensamos, na verdade, é que essa banda é o resultado da soma de mais de um pico. Foi tentado ajuste para dois picos mas também não foi alcançado nenhum resultado significativo.

a.4) ENVELHECIMENTO DOS CRISTAIS DE $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$

Na tentativa de entendermos melhor a agregação de defeitos em cristais mistos, realizamos medidas das áreas dos picos em função do tempo.

Para recolhermos os dados sobre essa agregação, adotamos o seguinte procedimento: a amostra era aquecida a 700°C durante 10 minutos, para garantir uma distribuição caótica das impurezas. Em seguida, resfriada rapidamente à temperatura ambiente. As faces eram pintadas e a amostra colocada no criostato. Estabelecia-se um vácuo melhor que 10^{-5} torr. Procedia-se a polarização da amostra. O tempo gasto entre o quench e a polarização era de 10 minutos.

Após o recolhimento do primeiro espectro, a amostra era posta a envelhecer a temperatura ambiente ou a 70°C . De tempo em tempo, polarizava-se novamente a amostra e tirava-se um novo espectro. As áreas de cada pico eram medidas. Alguns desses espectros estão mostrados nas figuras 13 e 14. Nota-se, apesar da dispersão dos resultados, que existe uma tendência do defeito responsável pelo pico A a se converter no defeito que gera o pico B. Nota-se também uma ligeira variação nas temperatura do máximo de cada pico. Outra observação que podemos fazer

é que não há conservação da soma das áreas. Todas essas conclusões, para uma série típica, estão resumidas nas tabelas 1, 2 e 3.

Durante a realização de outras séries, para confirmação de resultados, observamos que em determinadas amostras a transformação do pico A em pico B se fazia rapidamente e após algum tempo os dois picos desapareciam, dando lugar a apenas um pico em temperatura diferente dos dois originais, figura 15.

Esse comportamento sugeria a possibilidade das concentrações de impurezas serem diferentes para diferentes amostras. No intuito de confirmar essa possibilidade, foram feitas medidas em cristais com maior concentração nominal de impurezas negativas. Ficou constatado que a velocidade de agregação aumenta quando se aumenta a percentagem de impurezas monovalentes.

a.5) ITC A BAIXAS TEMPERATURAS

Foram encontradas bandas de ITC a temperaturas abaixo do nitrogênio líquido em vários sistemas duplamente dopados, como $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{Ca}$, $\text{NaCl} + \text{NaCN} + \text{Ca}$ e $\text{KI} + \text{KCN} + \text{Ca}$.

A figura 8 mostra o pico de ITC obtido para o sistema $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$. A temperatura corresponde ao máximo deste pico de ITC é de $T_m = 40\text{K}$, com energia $E = 70\text{meV}$.

b) CONDUTIVIDADE:

Com intuito de entender quais as modificações na condutividade iônica devido a introdução de impurezas negativas na rede, levantamos a curva $\ln \sigma T \times T^{-1}$ para diversos cristais contendo íons CN^- como impureza. O procedimento para a obtenção desses espectros, está descrito no capítulo anterior.

Descreveremos a seguir os resultados para os diversos sistemas estudados.

b.1) SISTEMAS $\text{KBr} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$, $\text{KBr} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$

O espectro de condutividade para o $\text{KBr} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$ apresenta uma energia de ativação para a região III de 1,05eV. Para o $\text{KBr} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$ a energia de ativação para a mesma região é de 0,93eV, o que nos leva a concluir que a presença do íon CN^- na rede, como impureza, diminui a energia de associação entre a impureza e a vacância. Os espectros do $\text{KBr} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$ estão mostrados nas figuras 16 e 17.

b.2) SISTEMAS $\text{NaCl} + 1\%\text{NaCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$, $\text{KCl} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$

Levantamos também os espectros para o $\text{NaCl} + 1\%\text{NaCN} + 10^{-3}\text{CaCl}_2$ e, encontramos uma energia de 0,98eV, e do $\text{KCl} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaCl}_2$ e o valor da energia encontrado foi de 0,76eV.

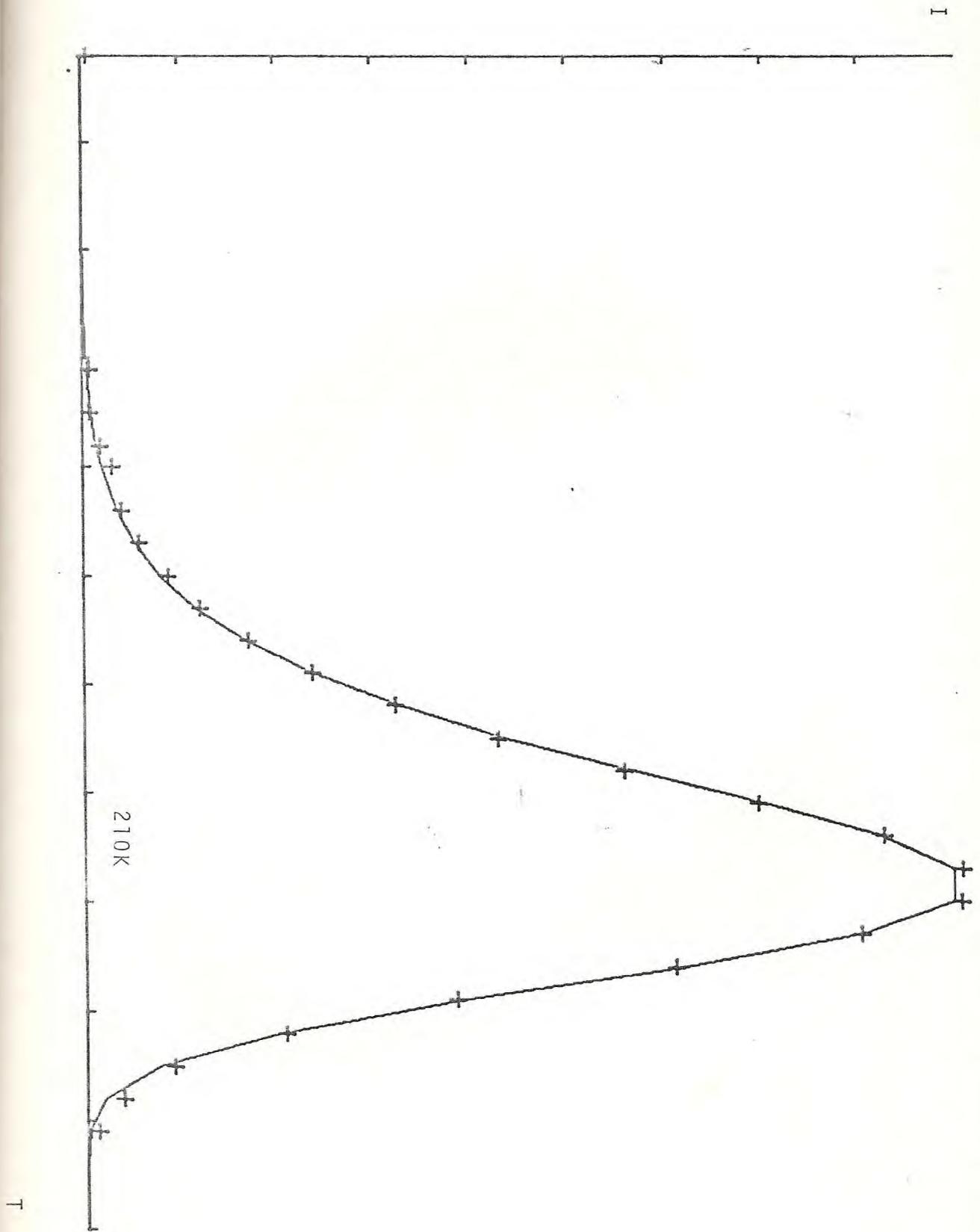


FIGURA 6: Espectro de ITC para o KBr + 10^{-3} CaBr₂

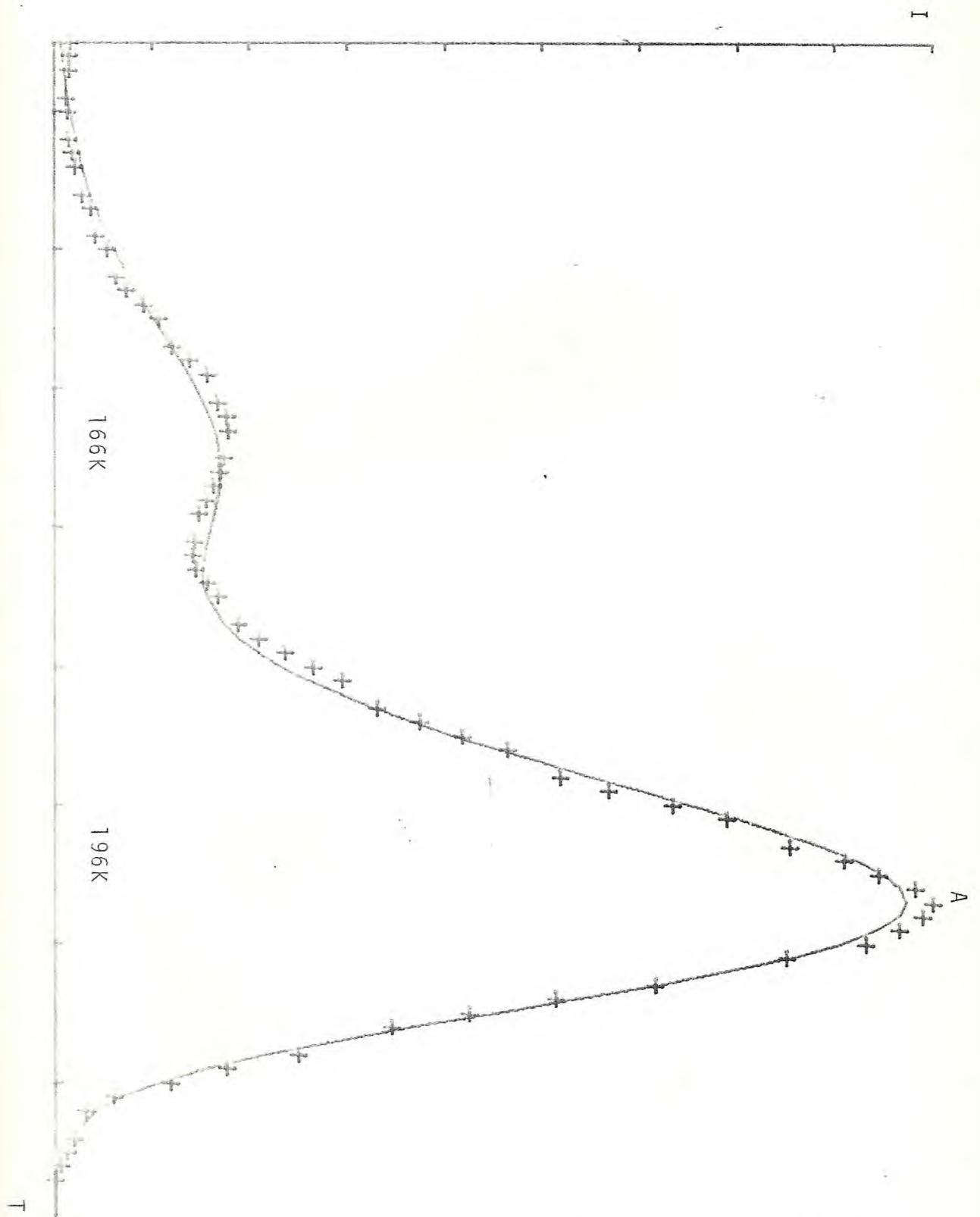


FIGURA 7: Espectro de ITC para o $\text{KBr} + 1\% \text{ KCN} + 10^{-3} \text{ CaBr}_2$

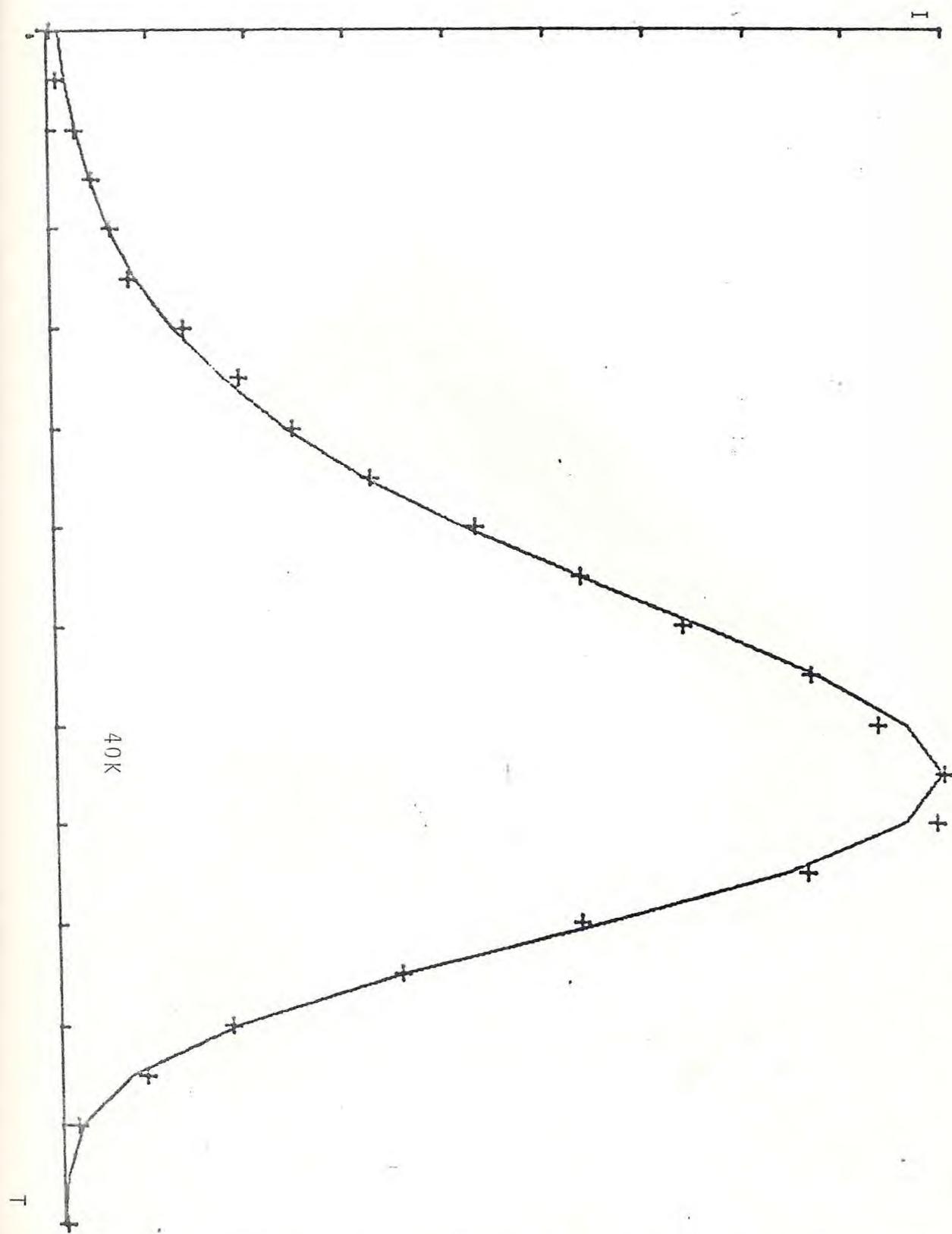


FIGURA 8: Espectro de ITC em baixa temperatura para o
 $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$

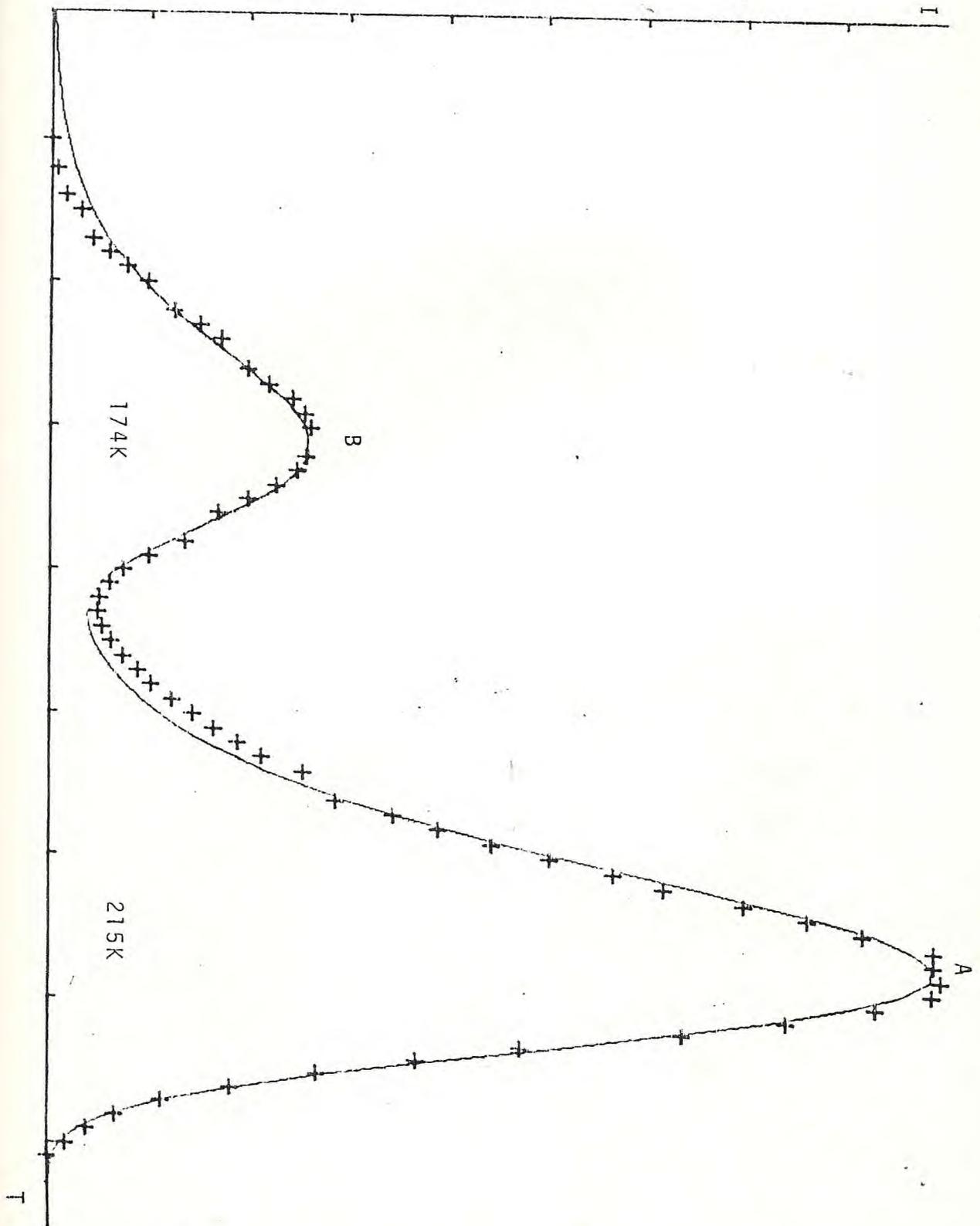


FIGURA 9: Espectro de ITC para o $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$

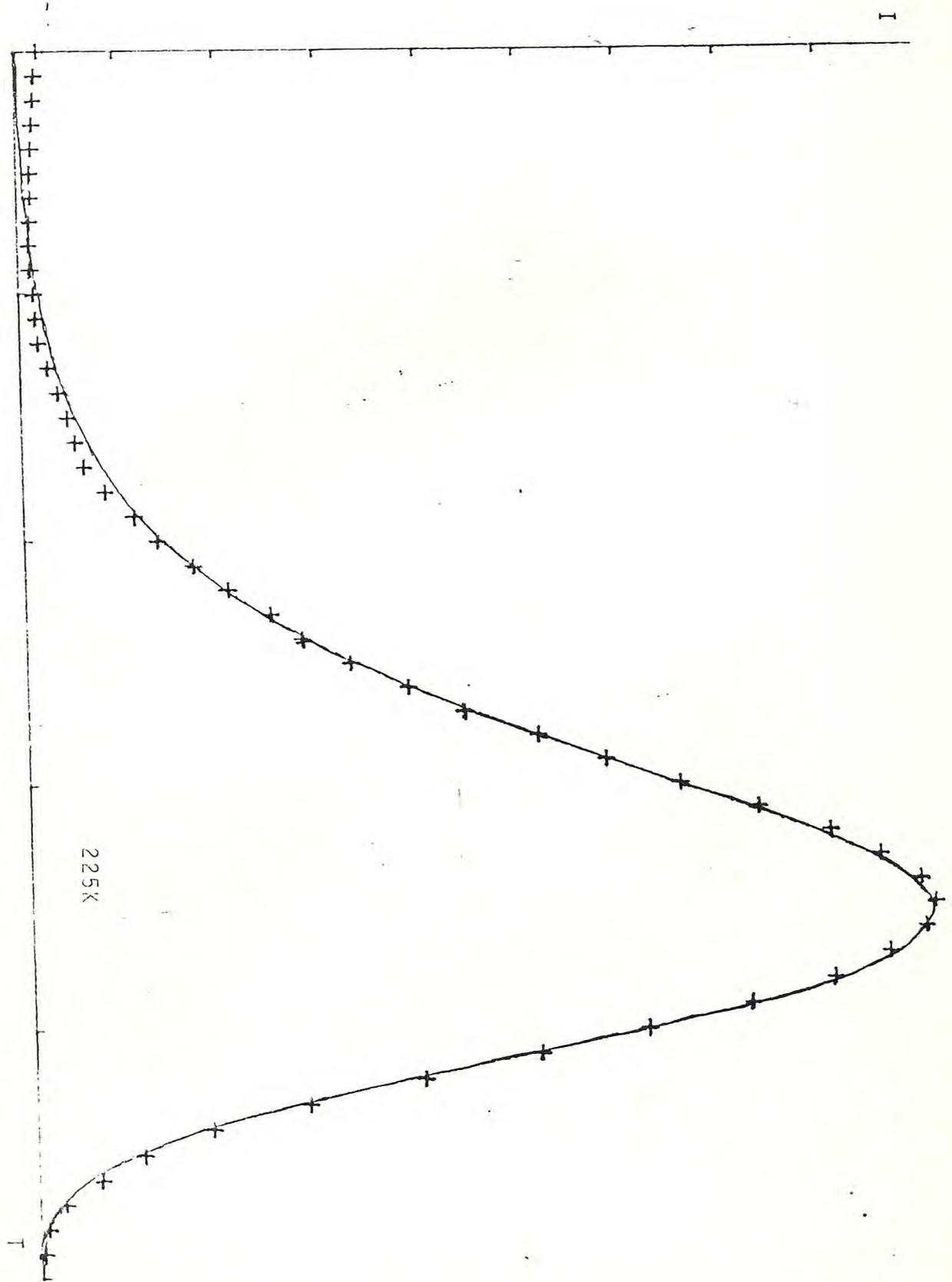


FIGURA 10: Espectro de ITC para o NaCl + 1% NaCN + 10^{-3} SrCl₂

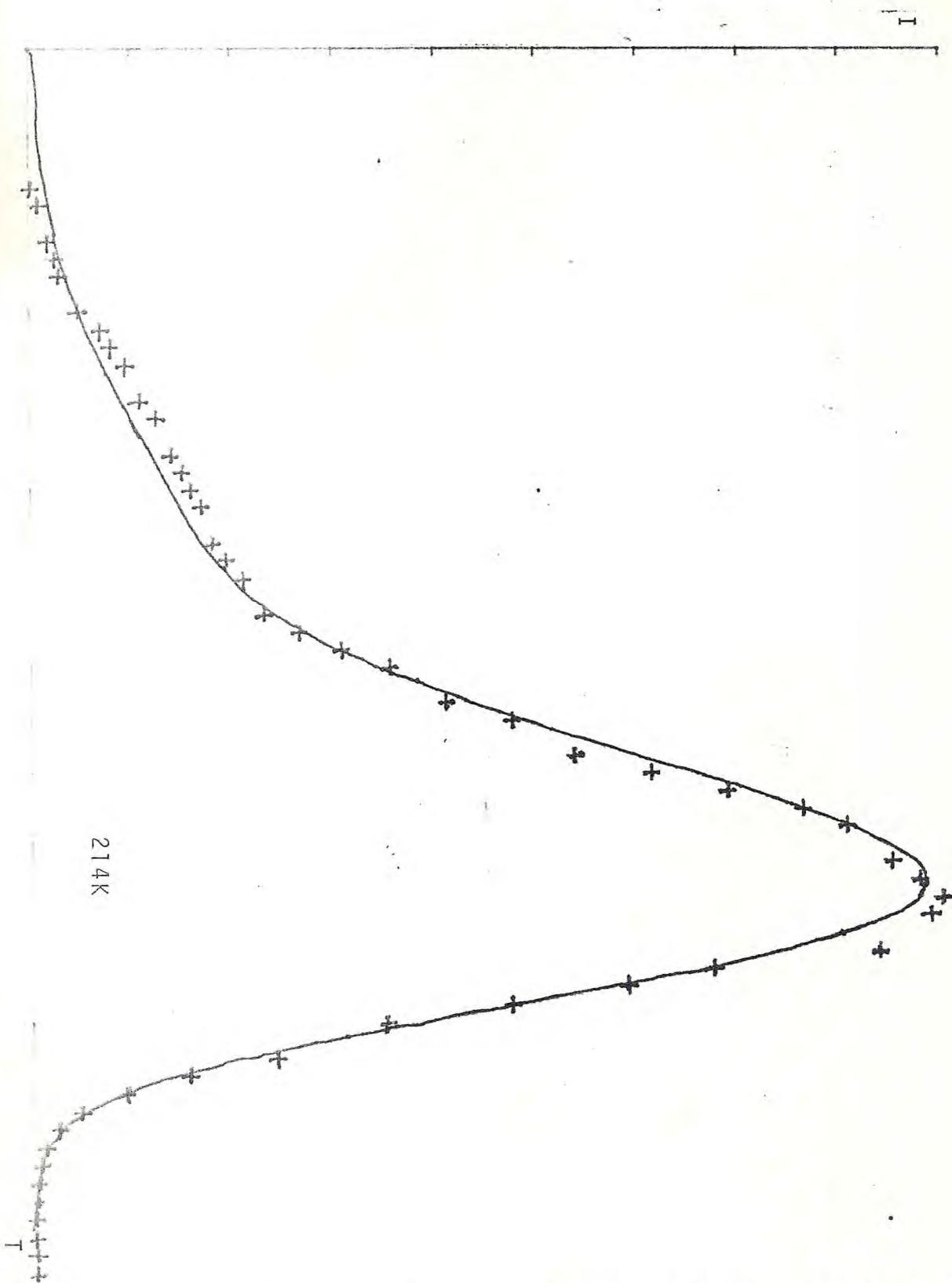


FIGURA 11: Espectro de ITC para o NaCl + 1% NaCN + 10^{-3} CaCl₂

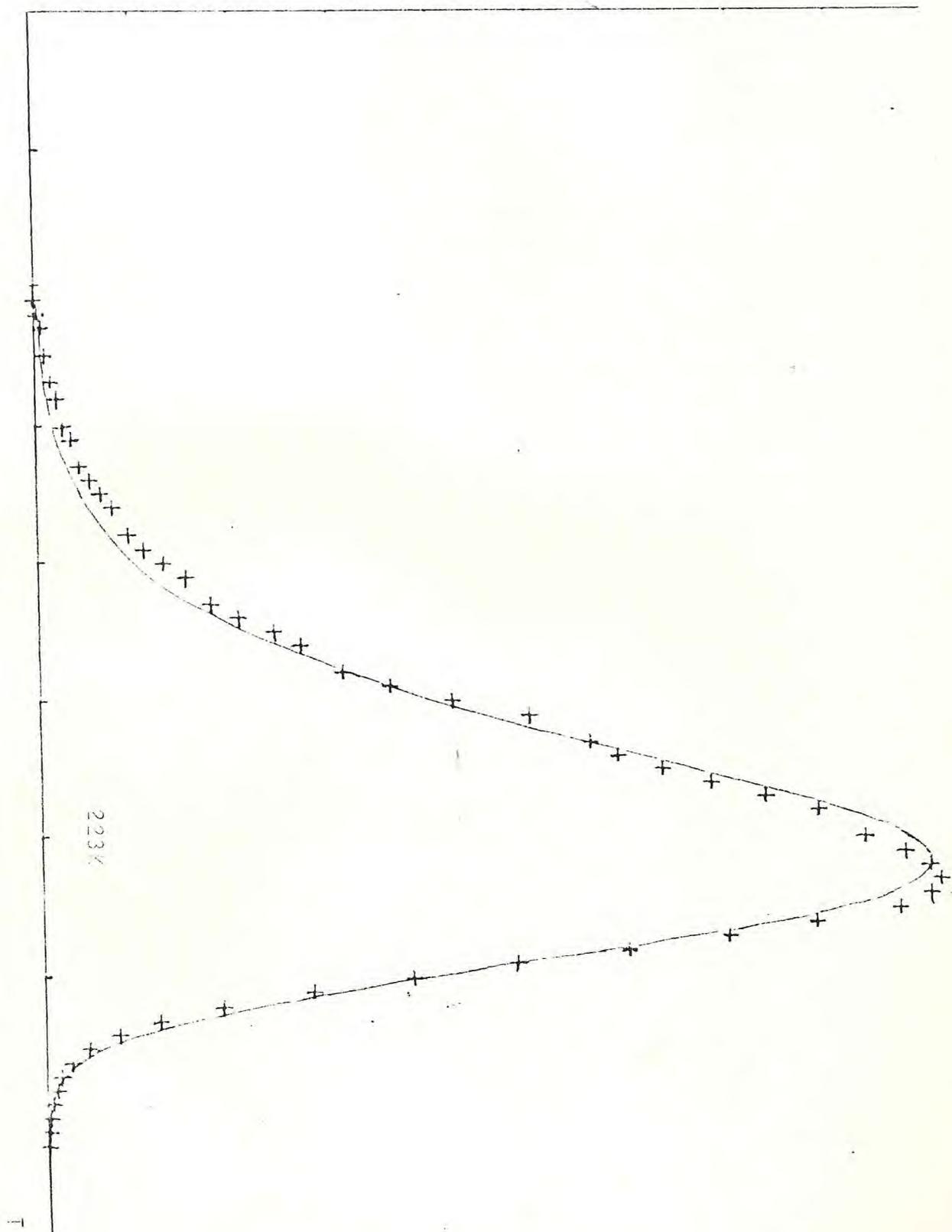
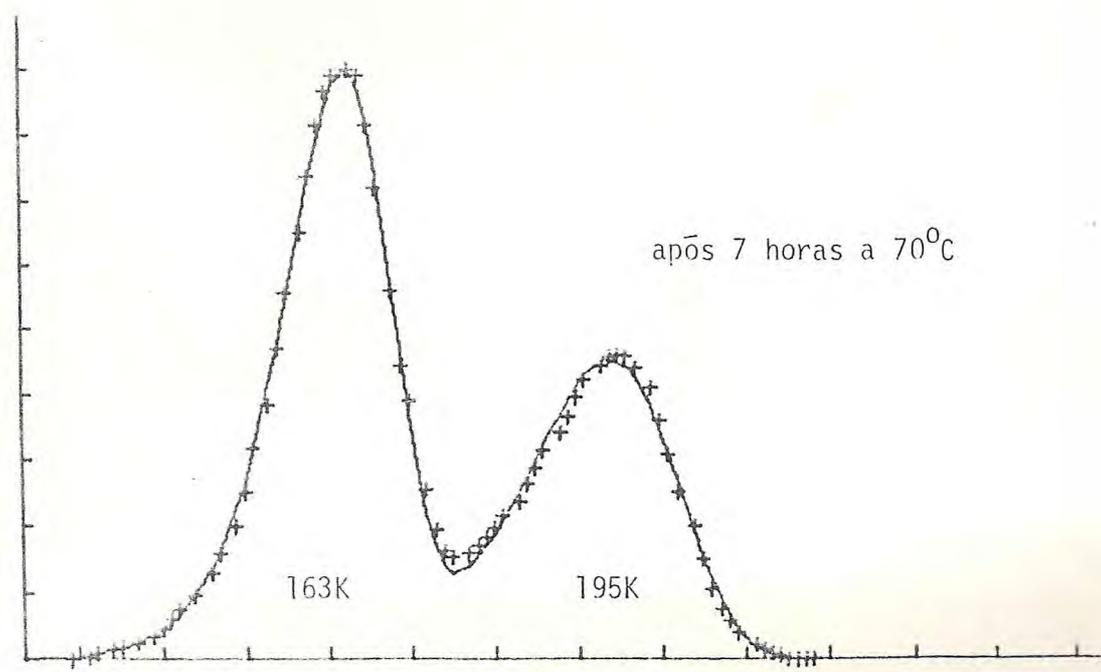
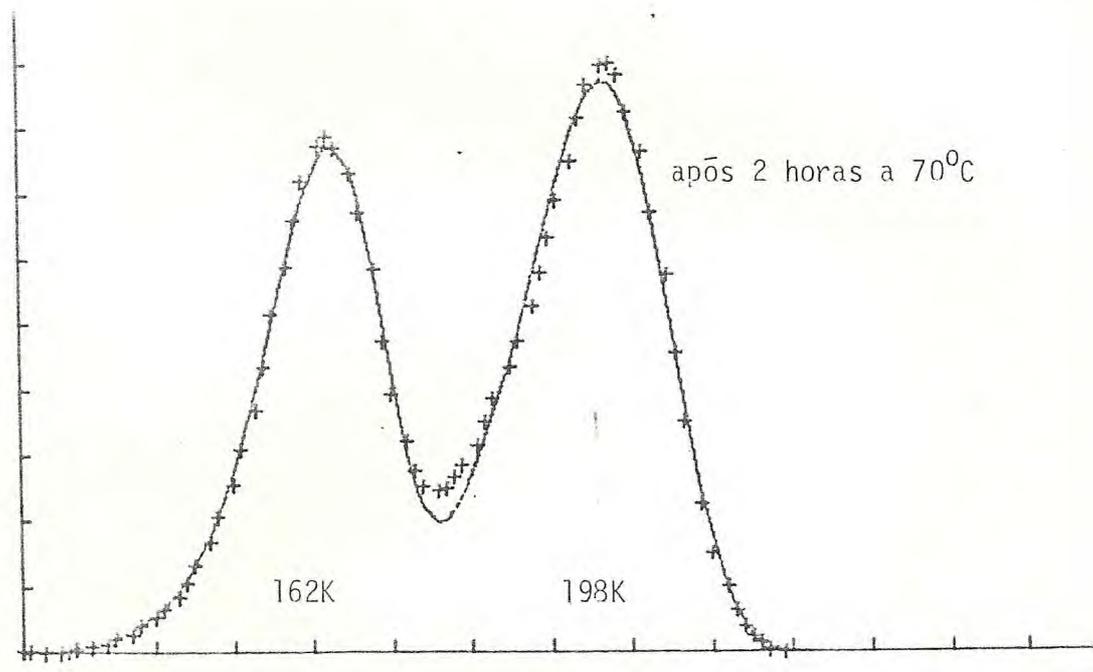
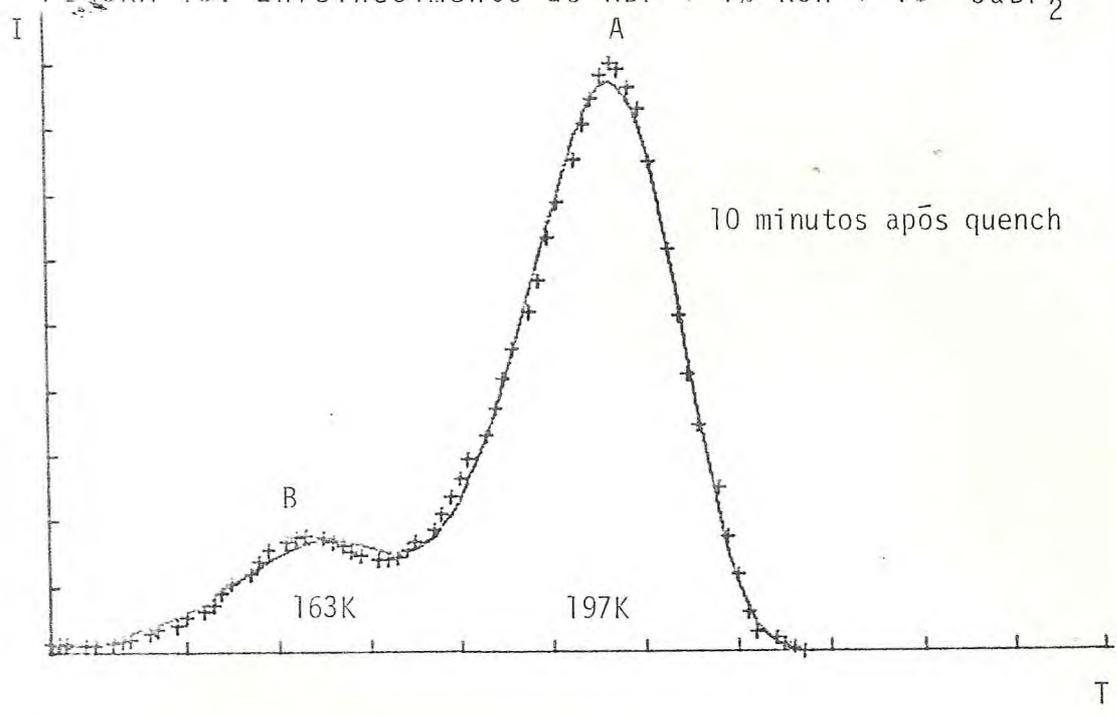
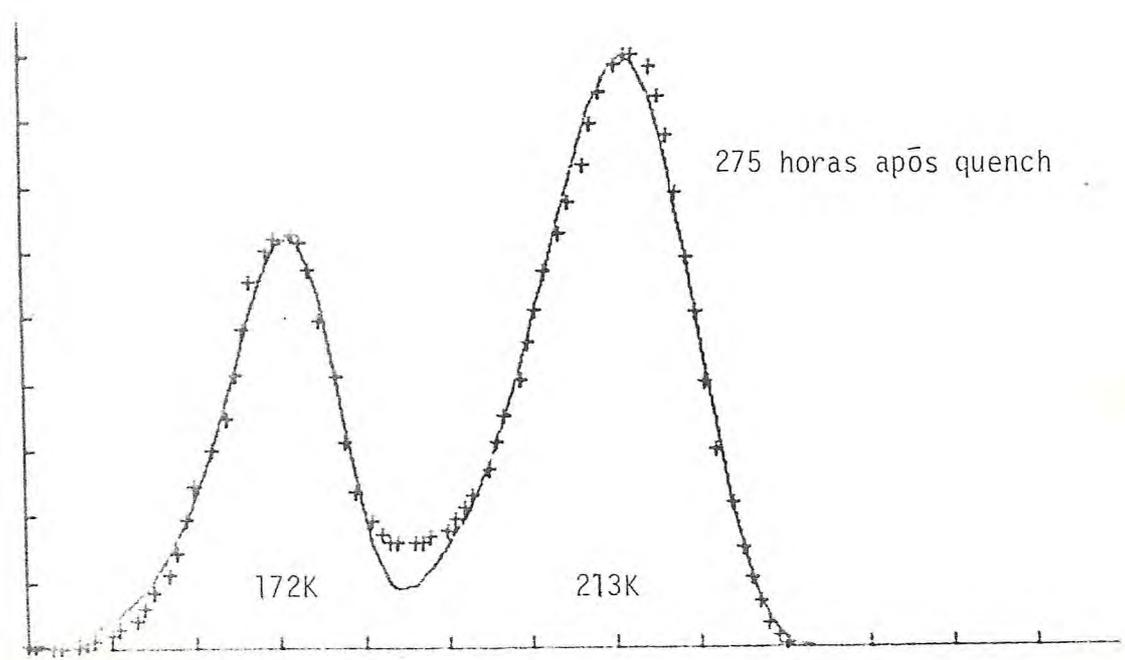
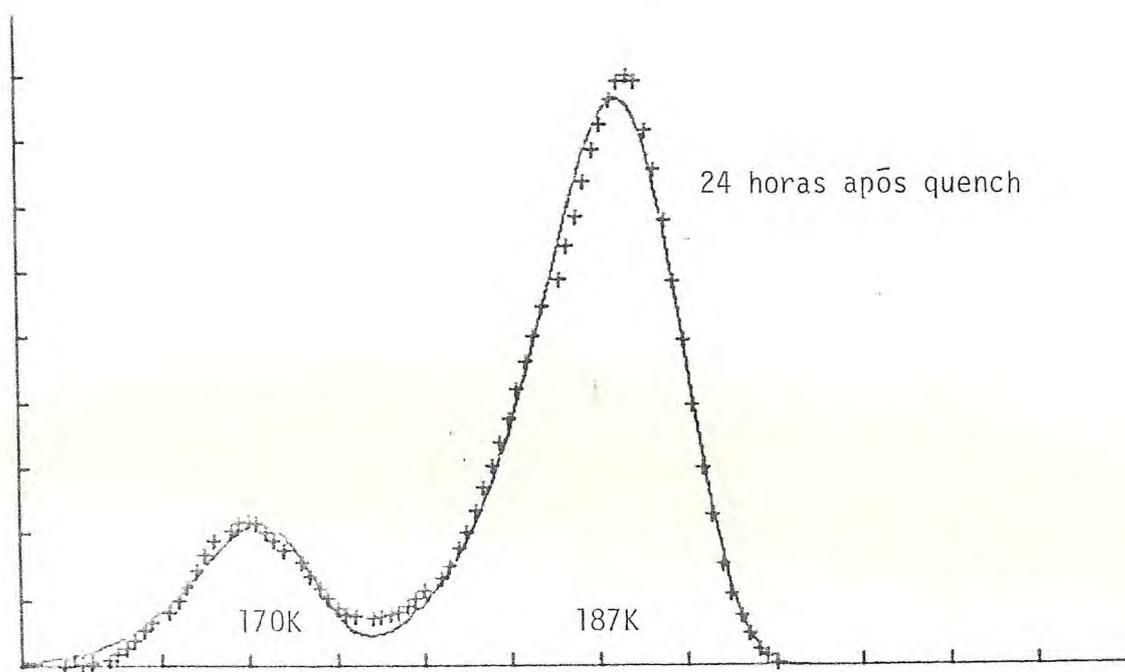
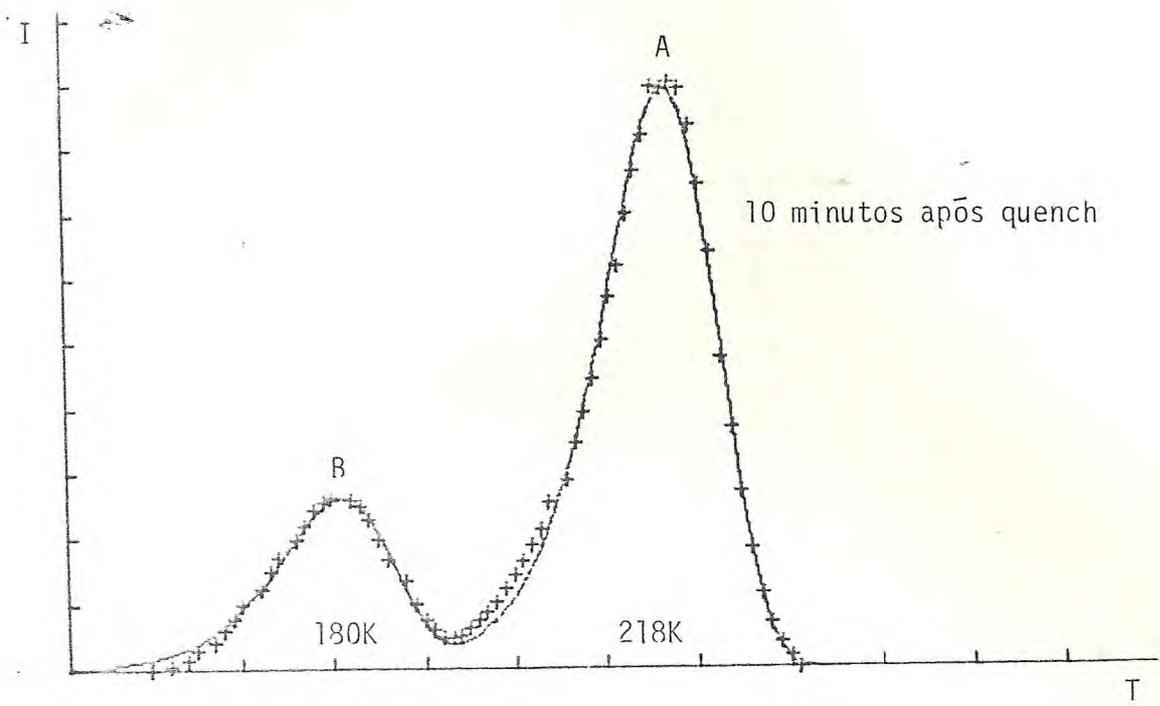
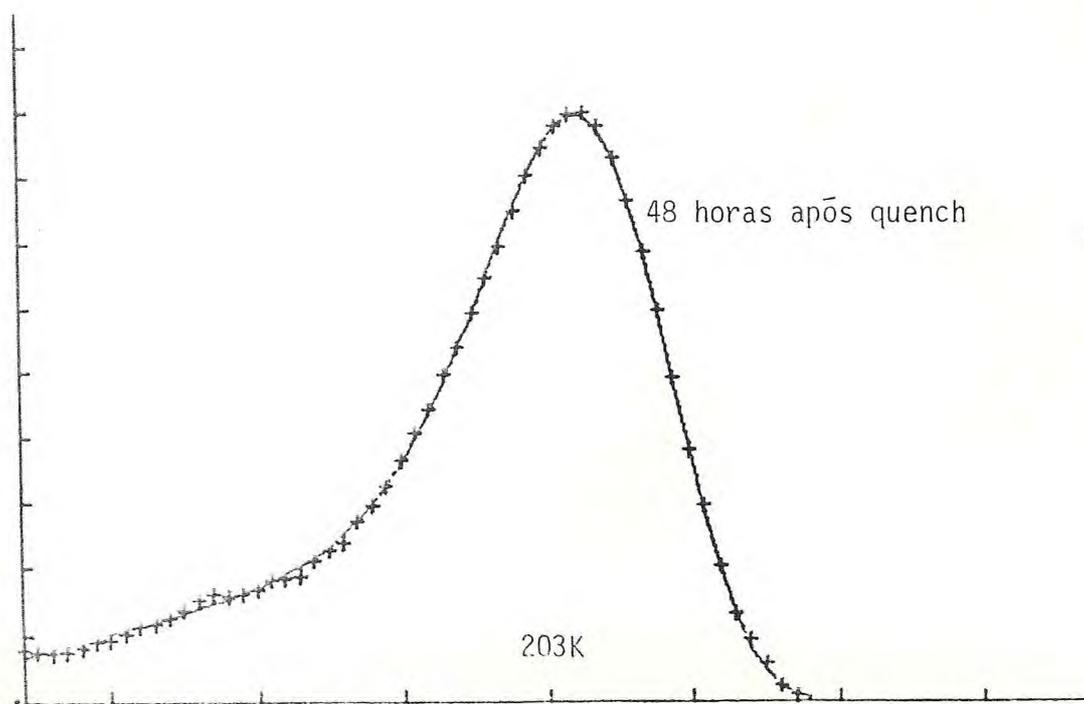
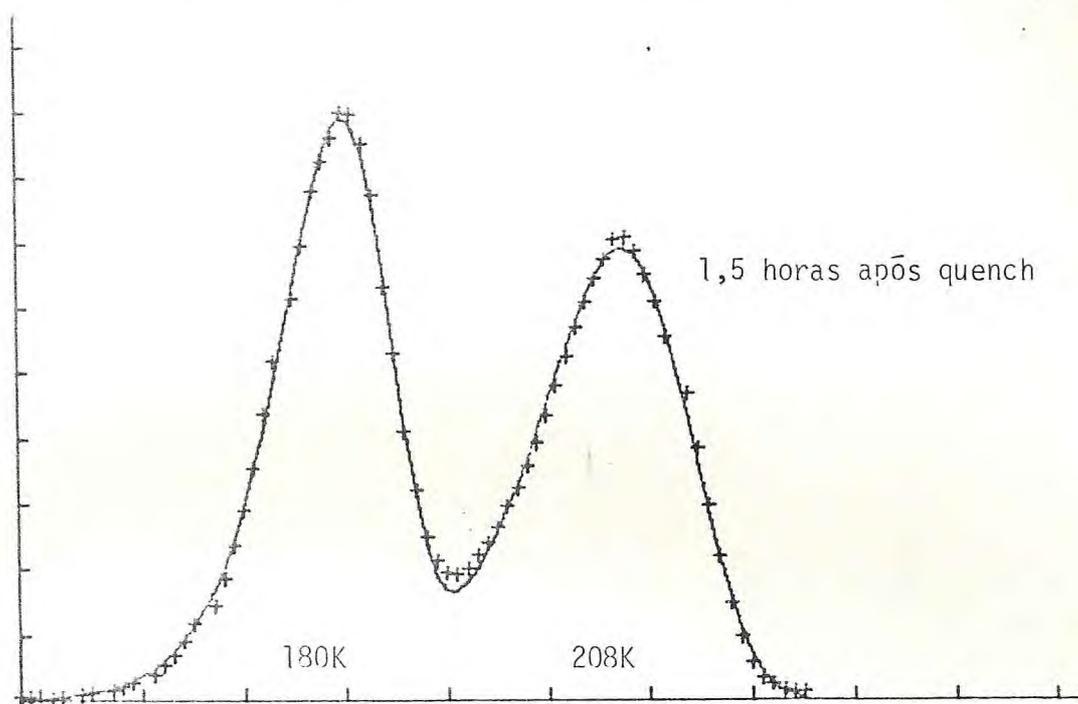
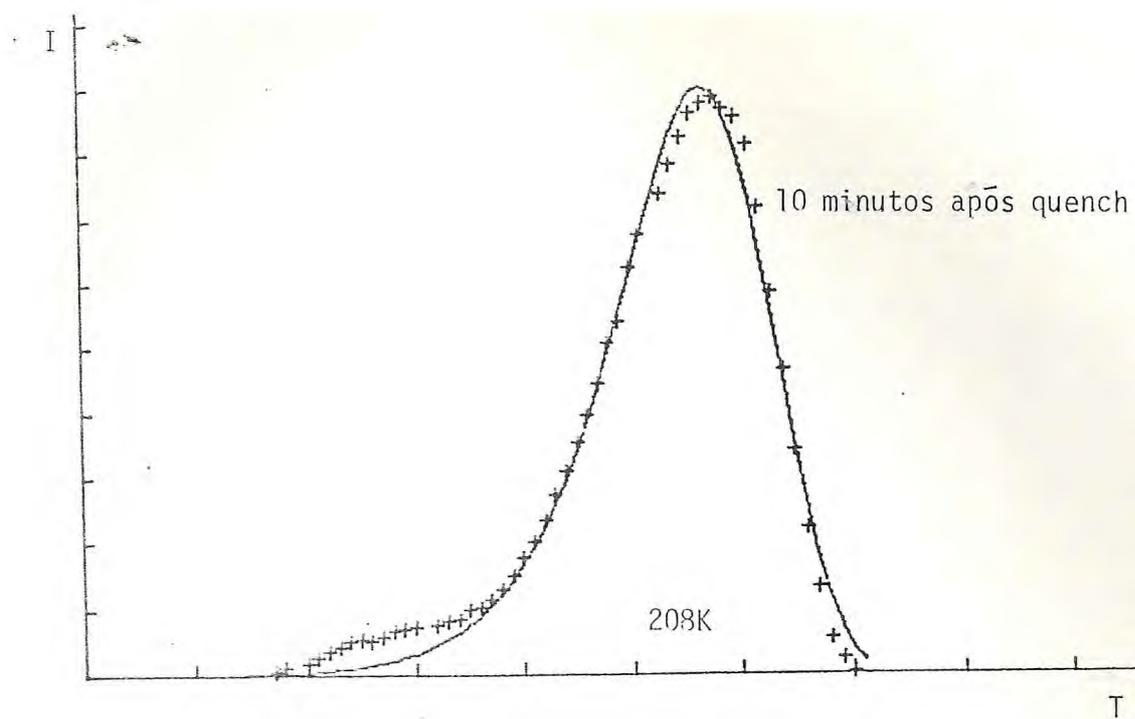


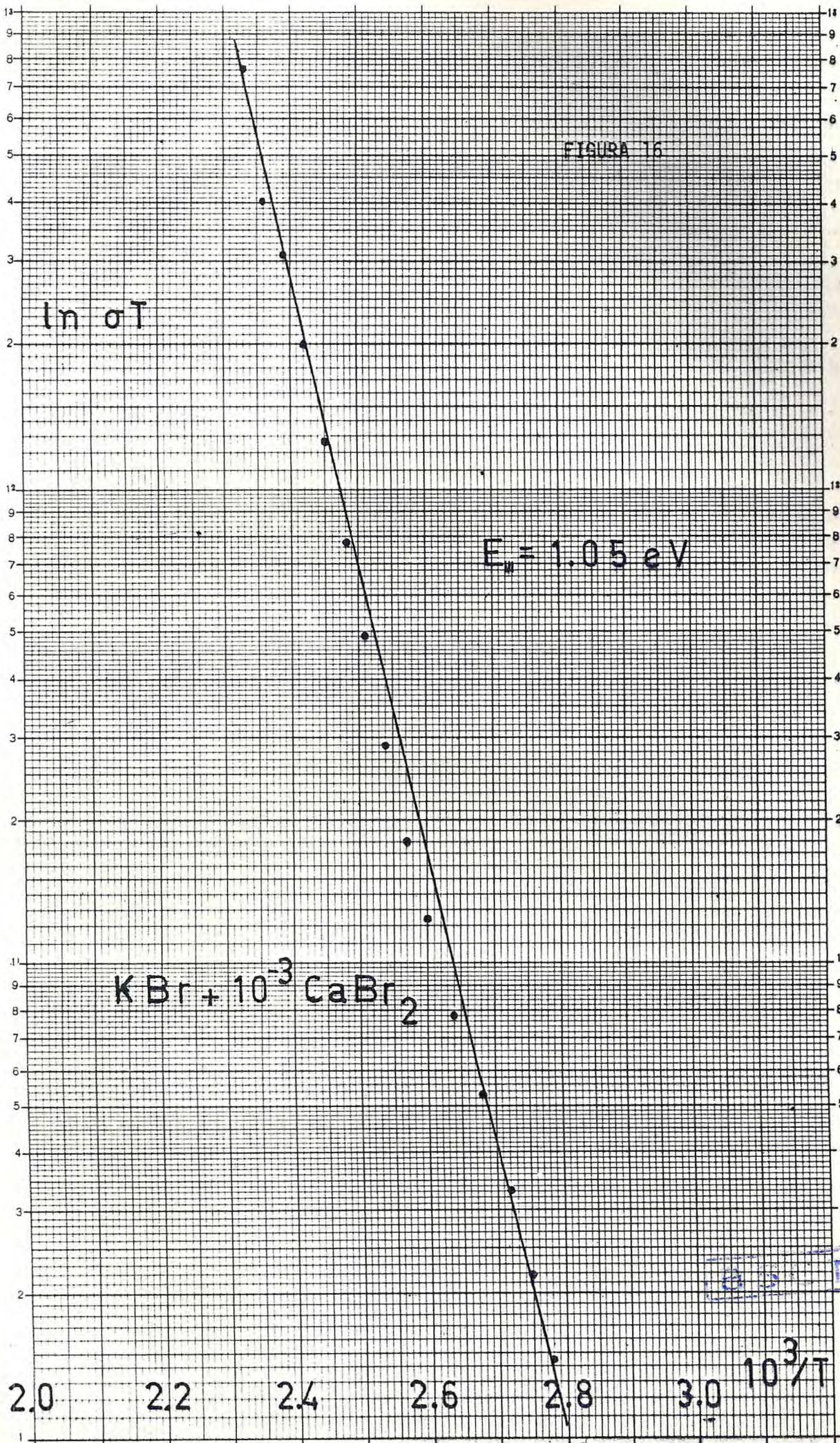
FIGURA 12: Espectro de ITC para o $\text{KCl} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrCl}_2$

FIGURA 13: Envelhecimento do KBr + 1% KCN + 10^{-4} CaBr₂







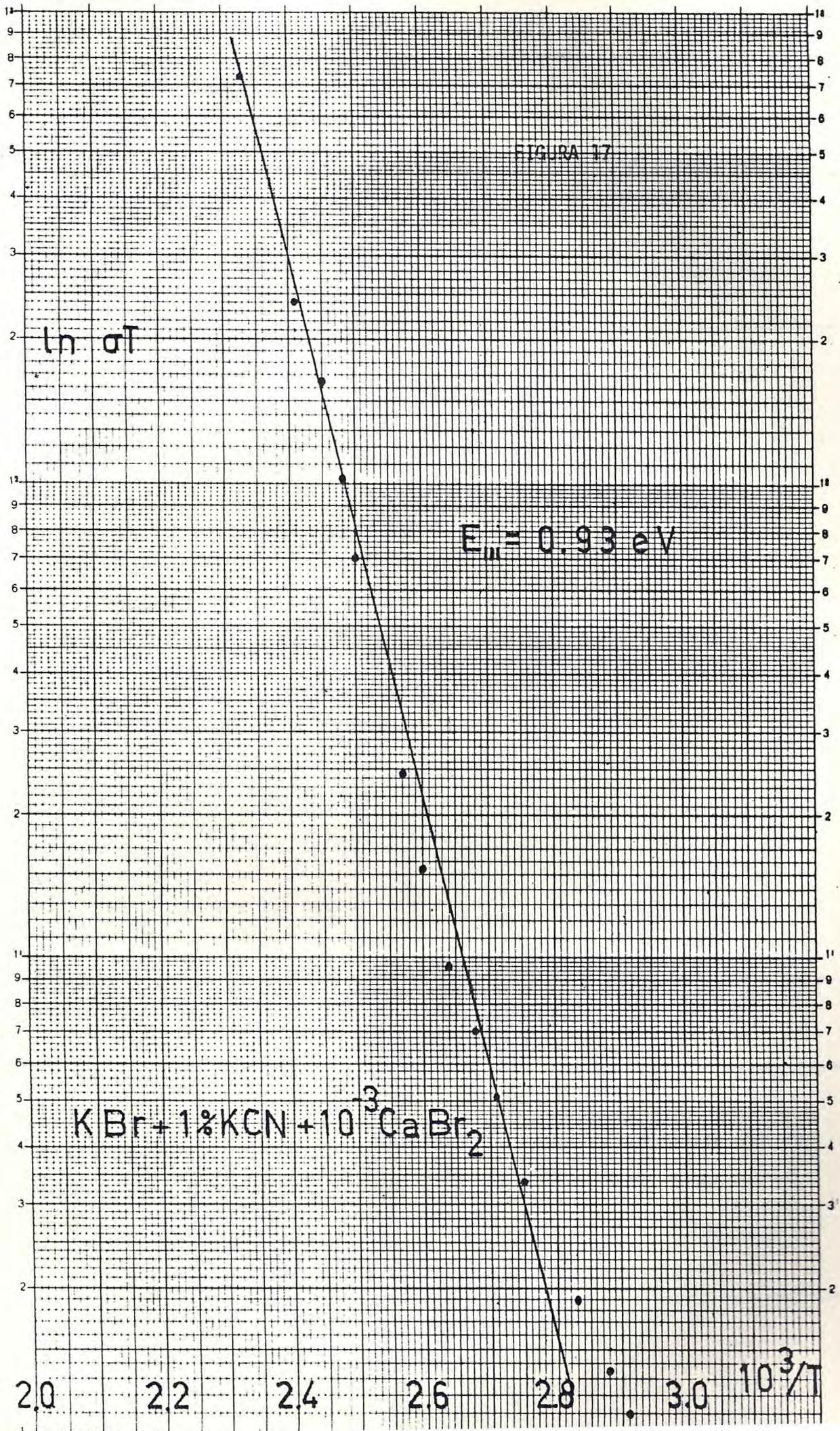


R-837288

330

PH

820405788



T A B E L A 1

KBr + 1% KCN + 10⁻³CaBr₂ - Envelhecimento: Temperatura Ambiente

Envelhecimento	Áreas		Razão A/B	Soma das Áreas A + B
	Pico A	Pico B		
10 minutos	2700	1687	1,60	4.387
16 horas	2662	1613	1,65	4.275
42 horas	2255	1583	1,42	3.838
67 horas	2311	1683	1,40	3.994
90 horas	1842	1656	1,11	3.498
168 horas	1882	1898	0,99	3.780
234 horas	1841	2270	0,81	4.111
333 horas	1185	1546	0,77	2.731
433 horas	1246	1463	0,85	2.709

T A B E L A 2

KBr + 1%KCN + 10⁻³CaBr₂ - Envelhecimento: 70^oC

Envelhecimento	Áreas		Razão A/B	Soma das Áreas A + B
	Pico A	Pico B		
10 minutos	4633	815	5,68	5.448
2 horas	2628	1813	1,45	4.441
4 horas	2770	1920	1,44	4.690
7 horas	2948	4145	0,71	7.093

TABELA 3

KBr + 1%KCN + 10⁻³ SrBr₂ - Envelhecimento: Temperatura Ambiente

Envelhecimento	Áreas		Razão	Soma das Áreas
	Pico A	Pico B	A/B	A + B
10 Minutos	3400	566	6,00	3.966
17 Horas	3323	1055	3,15	4.378
49 Horas	2658	1270	2,09	3.928
117 Horas	2421	1252	1,64	3.673
193 Horas	2604	1475	1,76	4.079
293 Horas	2050	1820	1,13	3.870
360 Horas	2040	1650	1,23	3.690

TABELA 4

ITC	energia (eV)		τ_0 (s)	
	Pico A	Pico B	Pico A	Pico B
KBr+10 ⁻³ Ca ⁺⁺	0,38	-	5 x 10 ⁻⁹	-
KBr+1%KCN+10 ⁻³ Ca ⁺⁺	0,46	0,36	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹
KBr+1%KCN+10 ⁻³ Sr ⁺⁺	0,57	0,41	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰

DISCUSSÃO:a) Influência do íon CN^- na reorientação dos complexos I-V

A presença do íon CN^- em cristais de KBr dopados com cálcio, modifica o espectro de ITC. Enquanto KBr + CaCl_2 apresenta um único pico de ITC em torno de 210K, o cristal de KBr + KCN + CaCl_2 apresenta dois picos, um em torno de 198K (pico A) e outro em 166K (pico B). Essa modificação é atribuída a dois tipos de complexo I-V no cristal, com o íon CN^- como vizinho e sem o CN^- . Pode-se notar em nossas medidas que o pico de ITC proveniente da reorientação do complexo I-V sem CN^- perto, o de 198K, muda de energia. No cristal de KBr + Ca^{++} o pico devido à reorientação do complexo I-V se dá a 210K com $E = 0,38$ e V. No cristal de KBr + KCN + Ca encontramos o pico A em 198K, com $E = 0,46$ e V. Isto se dá, provavelmente, devido a deformação da rede causada pela introdução da impureza negativa, que desloca os íons da matriz de suas posições originais, no sentido de diminuir o parâmetro da rede em regiões próximas à impureza monovalente. Já o pico de 166K deve-se a reorientação do complexo I-V com um íon CN^- vizinho. Se essa banda for ajustada em computador, como devido a um único processo de relaxação, obtem-se uma energia de orientação menor que a obtida para banda de mais alta temperatura. Isto pode ser indício de que a vacância é mais estável nessa posição, ou seja, fica mais ligada ao íon divalente devido a diminuição das barreiras de potencial próximas à impureza divalente. No entanto, uma hipótese pode ser levantada aqui, de que o pico B não seja um pico de apenas um tipo de relaxação. Teríamos na realidade vários processos provenientes de agregados de vários tipos dentro da rede constan

do talvez de uma impureza divalente com um número variável de íons CN^- nas vizinhanças. Isso poderia explicar a flutuação encontrada nos valores de energia, tempo de relaxação e posição dos picos.

Os resultados que obtivemos com os sistemas mistos do tipo $\text{AX} + \text{A}(\text{CN}) + \text{MX}_2$ (onde A representa o cátion da matriz, X o ânion e M o íon de impureza divalente) estão de acordo com as observações de R. Robert⁶ e S.C. Zilio⁷ para outros sistemas mistos.

No nosso caso, a adição de um íon CN^- a uma rede de KBr, por exemplo, equivale ao caso da adição de Cl^- ao KBr. Isso é uma indicação de que o íon CN^- , para todos os efeitos, pode ser considerado esférico. Na verdade, as observações de Lüty et al¹¹ já mostraram que o íon CN^- está pulando rapidamente entre as oito posições $\langle 111 \rangle$ de modo a poder ser encarado como íon esférico com, aproximadamente, $1,9\text{\AA}$ de raio. O íon CN^- tem forma elipsoidal e momento de dipolo, instantâneo, intrínseco que vale $0,07eA$.

Nossas observações indicam que o íon CN^- se comporta como um íon esférico cujo raio deve ser igual ou inferior a $1,9\text{\AA}$. A existência de um pico de ITC a 40K sugere que o íon CN^- pode estar levemente fora de centro, o que fortalece ainda mais o argumento que o CN^- comporta-se como íon menor que o ânion da rede de KBr. Isso mostra porque no $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$ temos dois picos. Nos sistemas $\text{NaCl} + \text{NaCN} + \text{CaCl}_2$ e $\text{KCl} + \text{KCN} + \text{CaCl}_2$ o espectro de ITC mostra apenas um pico ligeiramente deformado. Essa deformação deve ser causada pelo menor parâmetro das redes quando comparados com o KBr. Ou seja, para as matrizes de NaCl e KCl o íon CN^- não se comporta como um íon de raio menor que o ânion da rede. Isso nos leva a acreditar que, diferentemente do $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$

onde os dois picos estão bem separados, nos cristais de NaCl e KCl também podem existir dois tipos de despolarização, sō que eles possuem energias muito prōximas e os picos A e B se interpenetram. Na verdade o pico que aparece no espectro ē a mistura dos picos A e B. Isso pode explicar o fato de nō termos ajustes razoáveis quando tratamos esses picos como devidos a processos normais de relaxação, ou seja, apenas um tipo de relaxação.

Para a elaboraçō de um modēlo de barreiras de energia no caso genérico do $KBr + KCN + CaBr_2$ (tomaremos esse sistema como exemplo) consideraremos que a vacāncia tem energia mais baixa na posiçō do vizinho mais prōximo (nn) da impureza divalente.

Esse modēlo estā de acordo com o adotado por D. Pinatti⁹ para o caso do $NaCl + NaF + CaCl_2$, mas ē diferente do modēlo de IKEYA⁸ para o $NaCl + NaF + MnCl_2$ que considerou a vacāncia como mais estāvel na posiçō nnn. Alēm de concordar com as observaçōes de D. Pinatti, achamos que no caso do CN^- se a nō esfericidade, instantānea, do ĩon CN^- tiver alguma influēncia serā no sentido de dar mais estabilidade a vacāncia na posiçō nn (em relaçō a nnn) jā que ele aponta preferencialmente na direçō $\langle 111 \rangle$.

O ĩon CN^- tem raio iônico efetivo que ē intermediário entre o raio dos ĩons de Cl^- e Br^- ($R_{Br^-} = 1.95A$, $R_{CN^-} = 1.9A$, $R_{Cl^-} = 1.81A$). Pauling¹² refere-se ao CN^- como tendo comprimento de ligaçō 1.47A. Nossos resultados indicam que o raio iônico efetivo do CN^- deve ser aproximado do valor do raio iônico de Cl^- .

Supondo entāo que o CN^- ē menor que o Br^- , vemos pela figura 18 que a energia de reorientaçō da vacāncia em torno da impureza deve ser alterada pela presença de um ĩon CN^- na vizinhança ao divalente.

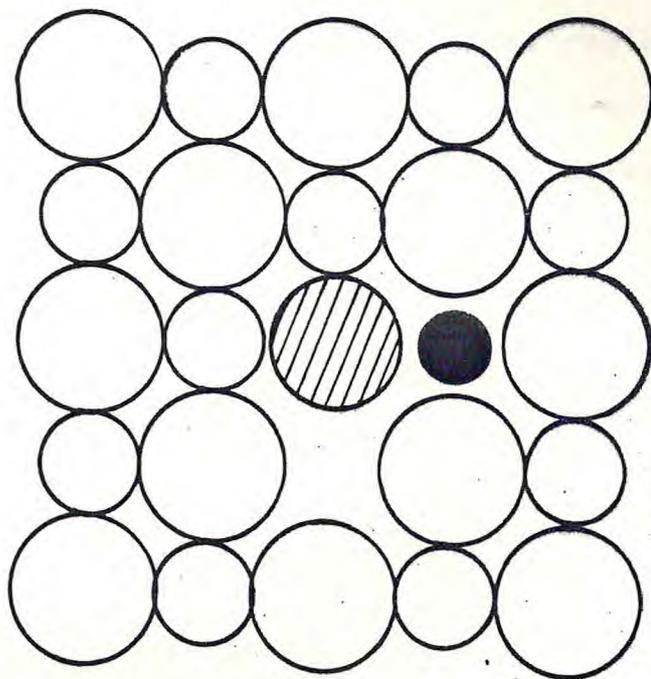


Figura 18

No entanto, diferentemente do íon F^- no $NaCl + CaCl_2$, a presença do CN^- não faz com que os processos de relaxação nas direções paralelas ou perpendiculares ao eixo $Ca^{++} - CN^-$ sejam diferentes. Por isso, esse complexo gera apenas um novo pico de ITC (e não dois) no caso do $KBr + KCN + CaBr_2$, e nenhum novo pico de ITC no caso do $KCl + KCN + CaCl_2$, devido ao fato de que os raios iônicos do Cl^- e CN^- serem aproximadamente de mesmo valor.

b) Influência do íon CN^- na condutividade iônica

A presença do íon CN^- na vizinhança do divalente altera a condutividade iônica do sistema. No caso do $KBr + 10^{-3}CaCl_2$ a energia efetiva de ativação na região de associação entre a impureza divalente a vacância (região III, que se estende até temperaturas além de $200^{\circ}C$) é de $1,05eV$, por nossas medidas.

Quando 1% de CN^- é acrescentado ao sistema $\text{KBr} + \text{CaBr}_2$ a energia efetiva decresce para $0,93\text{eV}$ na mesma região de temperatura. Isso indica uma diminuição na barreira de potencial que separa as posições nnn das posições não ligadas da vacância. Como a energia de movimento da vacância depois de separada das impurezas não deve depender senão do parâmetro da rede, essa variação de E_{III} na presença de um íon CN^- deve indicar uma alteração na energia de associação da vacância. Temos $E_{\text{III}} = E_m + E_A/2 = 0,93\text{eV}$. E_m pode ser obtido da região II, tanto no cristal de $\text{KBr} + \text{CaCl}_2$ quanto no cristal misto $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$ e vale $0,66\text{eV}$ ¹³. Daí obtemos $E_A = 0,54\text{eV}$ para o cristal duplamente dopado. Para o cristal impurificado apenas com divalente E_A vale $0,78\text{eV}$.

Desta forma podemos construir um modelo de barreiras de energia para o sistema $\text{KBr} + 1\%\text{KCN} + 10^{-3}\text{CaBr}_2$, conforme visto na figura 19.

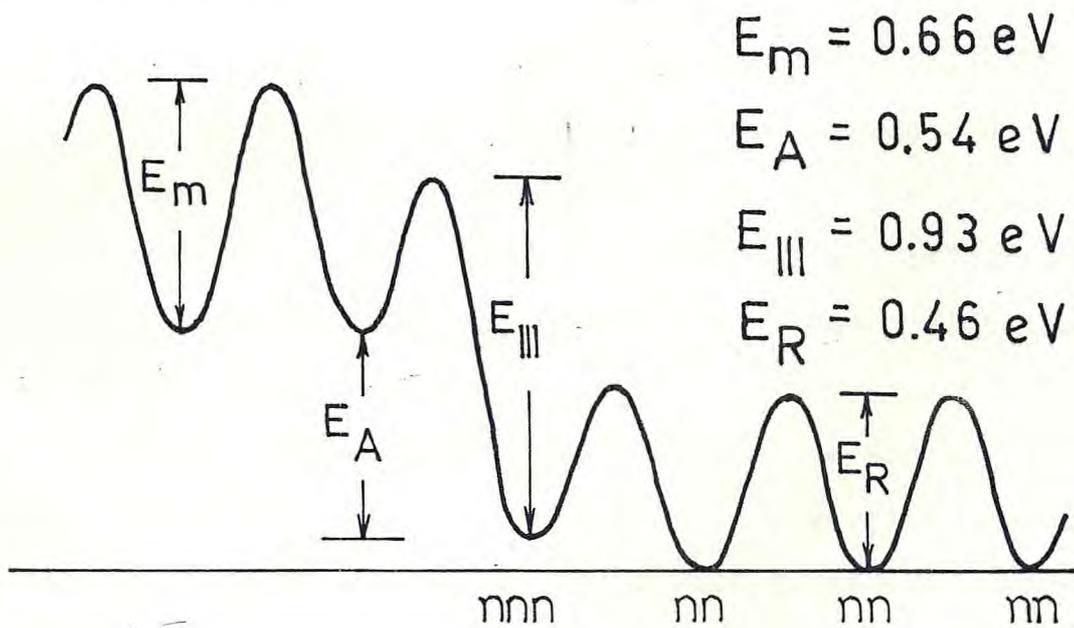


Figura 19

c) Agregação das impurezas

Devido ao nosso interesse em estudar a difusão das impurezas dentro do cristal, tornou-se necessário tratar termicamente as amostras no sentido de garantir uma distribuição caótica dessas impurezas.

Para o $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ a primeira polarização, feita 10 minutos após o quench, apresentava apenas o pico de ITC devido ao complexo I-V, ou seja, o pico A. Isto nos leva a concluir que nesse início de processo os íons CN^- não participam da reorientação do par I-V, a não ser indiretamente através de uma modificação efetiva do parâmetro da rede. Decorrido algum tempo, com a amostra posta à temperatura ambiente, nova polarização era feita. O pico B, devido a participação do CN^- , começava a crescer enquanto o pico A diminuía sua área, dando uma indicação clara que o pico A se converte no pico B. Isso significa que um número cada vez maior de íons CN^- tornam-se vizinhos do par impureza - vacância. Entretanto, devido a não conservação da área total dos dois picos, parece existir também centros competidores (provavelmente complexos maiores, como dímeros, trímeros, etc.) que não possuem momentos dipolares, provocando a flutuação na área de cada pico, figura 13.

Foi feito também, para o cristal de $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$, séries com as amostras postas a envelhecerem à temperatura de 70°C . Esse envelhecimento mostrou-se extremamente rápido, conforme mostra a figura 15. Com o tempo (a 70°C) tanto o pico A como o B desaparecem, o que mostra que só restam complexos mais extensos. Depois aparece um novo pico A' com a temperatura do máximo próxima da temperatura de A. Acreditamos que esse novo pico deva-se a reorientação de complexos I-V dentro

de precipitados que se formam na matriz. Essa hipótese concorda com observações feitas em cristais do tipo $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$ ou $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ fortemente dopados¹⁴.

Fizemos também polarizações em cristais de $\text{KBr} + 2\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$ e $\text{KBr} + 3\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$. No cristal com 2% de CN^- , observou-se que o pico B é sempre maior que o A, por mais rápido que fizéssemos a primeira polarização, indicando que o aumento do número de íons CN^- aumenta a chance de ligação do íon CN^- com os complexos I-V aumenta consideravelmente. Para uma amostra de KBr com 3% de KCN e 10^{-3}CaBr_2 , o espectro de ITC obtido logo após o quench não apresenta os picos normais A e B, mas apenas uma extensa banda pouco definida. Isso indica que nesse sistema a precipitação das impurezas em agregados mais complexos é extremamente rápida.

d) Bandas de ITC em baixas temperaturas

A presença de uma banda de ITC em torno de 40K no sistema $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$ apresenta um problema para sua interpretação.

Na busca de um modelo que explique a origem desse pico, levamos em conta os seguintes fatos experimentais:

- a) Nenhuma banda de ITC foi achada nessa região de temperatura em cristais dopados apenas com a impureza divalente.
- b) Nenhuma banda de ITC foi achada nessas temperaturas em cristais de halogenetos alcalinos dopados apenas com CN^- .

A observação (b) exclui a possibilidade desses sinais serem devidos a alguma ativação térmica dos dipolos intrínsecos CN^- , o que já era de se esperar pois a reorientação desses dipolos em direção $\langle 111 \rangle$ se faz por um processo de tunelamento. Aliás, Julian e Lüty¹⁵ já observaram que cristais de KCN com 10%

ou mais de KCl não apresentam nenhum pico de ITC abaixo da temperatura de nitrogênio líquido.

Um modelo tentativo consiste em admitir que o íon CN^- está ligeiramente deslocado de sua posição substitucional quando se encontra na vizinhança de uma impureza divalente. Daí provém um momento dipolar elétrico possível de orientação por um campo externo e posterior ativação térmica dando origem à banda de ITC em baixas temperaturas.

Yokozawa e Kazumata¹⁶ já fizeram a suposição que os íons F^- em cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{MnCl}_2$ podem estar fora de centro quando estão nas proximidades do divalente. Com efeito, em cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF}$ com diversos tipos de íons divalentes observamos bandas de ITC em temperaturas em torno de 20K.

Um modelo definitivo para a explicação dessas bandas em baixas temperaturas deve esperar por mais resultados experimentais, inclusive com o uso de outras técnicas. O espalhamento Raman, por exemplo, onde seria estudada a banda "stretch" do CN^- , pode ser uma técnica valiosa no estabelecimento desse modelo.

CONCLUSÕES:

Nos capítulos anteriores descrevemos e discutimos os resultados obtidos para os diversos sistemas estudados. Nesse capítulo descreveremos as conclusões a que chegamos nesse trabalho. Devido a grande flutuação dos resultados numéricos obtidos dos ajustes no computador, nosso trabalho é mais qualitativo que quantitativo. Esta flutuação deve-se em parte, ao desconhecimento das concentrações exatas de impurezas nas amostras.

1) Os espectros de ITC para os cristais de $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$ apresentam dois picos de despolarização. O pico A, em $T = 198\text{K}$, deve-se ao complexo I-V não perturbado pelo CN^- e o pico B, em $T = 166\text{K}$, deve-se ao complexo I-V com o íon CN^- como vizinho.

2) Para os cristais de $\text{NaCl} + 1\% \text{NaCN} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$ e $\text{KCl} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaCl}_2$, e também nos cristais com o Sr^{++} como impureza divalente, os espectros parecem apresentar apenas uma banda de ITC. Acreditamos, entretanto, que seja resultado de dois ou mais picos que se interpenetram.

3) A separação, ou não, dos picos de ITC está ligada a relação entre o raio iônico da impureza negativa e o parâmetro da rede. No KBr, o de maior parâmetro, os picos estão separados.

4) A existência de um pico de ITC a 40K , no cristal de $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$, sugere a possibilidade do íon CN^- estar fora de centro.

5) Das medidas feitas durante o envelhecimento das amostras de

$\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + 1\% \text{KCN} + 10^{-3} \text{SrBr}_2$, observou-se que o pico A tende a se converter em pico B, o que nos leva a concluir que o íon CN^- serve de armadilha para o par impureza - vacância.

6) Estudando o envelhecimento em cristais de $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$ com maiores concentrações (2% e 3%) de CN^- ou em temperaturas superiores à ambiente, verificou-se que a velocidade de agregação do complexo I-V aumenta com a concentração de impureza monovalente.

7) Observou-se que a soma das áreas dos dois picos, nos sistemas $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{CaBr}_2$ e $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{SrBr}_2$, não se conserva durante o envelhecimento das amostras. Isto foi atribuído a formação de agregados maiores (dímeros, trímeros, etc.), ou precipitados.

8) Em algumas amostras com alta concentração de CN^- , observou-se a fusão dos dois picos em uma única banda, com temperatura do máximo próxima à do pico A. Atribuímos a essa nova banda A' a reorientação de entidades semelhantes ao complexo I-V dentro de precipitados maiores, que se formam na matriz.

9) A presença do íon CN^- faz diminuir a energia de ativação entre a impureza divalente e a vacância. Isto implica na diminuição da energia associada à liberação e movimentação das vacâncias (E_{III}) com o conseqüente aumento da condutividade. Valores para essas energias de ativação foram obtidos através de medidas da condutividade.

A P Ê N D I C E

AJUSTE NORMALIZADO PARA OBTENÇÃO DE PARÂMETROS DE UM ESPECTRO DE ITC.

Este apêndice, descreve o ajuste normalizado que usamos para a obtenção dos parâmetros das bandas de ITC. Essa normalização foi desenvolvida pelo Prof. F.A.Germano, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Essa descrição pode ser útil a quem se interessar no ajuste de curvas de ITC.

Como já vimos no capítulo 1 deste trabalho, a densidade de corrente de despolarização pode ser escrita como

$$J(t) = - \frac{dP}{dt} = \frac{P}{\tau} \quad (1) \quad \tau = \tau_0 \exp(E/KT)$$

ou seja

$$\frac{dP}{P} = \frac{dt}{\tau}$$

integrando vem que:

$$P = P_0 \exp \left[- \int_0^t \frac{dt}{\tau} \right] \quad (2)$$

$$\text{onde } P_0 = \int_0^{\infty} J(t) dt \quad (3)$$

assim a densidade de despolarização fica

$$J(t) = \frac{P_0}{\tau} \exp \left[- \int_0^t \frac{dt}{\tau} \right] \quad (4)$$

o máximo valor de $J(t)$ ocorre quando $\frac{dt}{dt} = -1$ ou seja

$$T_m^2 = \frac{b_m E \tau_m}{K} \quad e \quad b = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Nessa expressão b_m e τ_m são os valores no tempo onde ocorre o máximo de despolarização.

O valor máximo de $J(t)$ fica então:

$$J_m = \frac{P_0}{\tau(t_m)} \exp \left[- \int_0^{t_m} \frac{dt}{\tau} \right] \quad (6)$$

Dividindo a equação (4) por (5) para se obter a normalização, fica:

$$\frac{J(t)}{J_m} = \frac{\tau(t_m)}{\tau(t)} \exp \left[- \int_{t_m}^t \frac{dt}{\tau} \right] \quad (7)$$

Variáveis Normalizadas:

Tomemos T_1 como sendo o menor valor de temperatura em um determinado espectro e façamos $\theta = \frac{T}{T_1}$ onde T é a temperatura ao longo desse espectro. Substituindo também $\frac{E}{KT_1}$ por ϵ , a expressão (5) fica

$$\theta_m^2 = \frac{b_m \tau_0}{T_1} \exp \left[\frac{E}{\theta_m} \right] \quad (8)$$

assim a equação (7) torna-se

$$J(t) = J_m \exp \left[\epsilon \left(\frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta} \right) - \int_{t_m}^t \frac{1}{\tau_0} \exp \left(\frac{\epsilon}{\theta} \right) dt \right] \quad (9)$$

desenvolvendo (9) vem

$$J(t) = J_m \exp \left[\epsilon \left(\frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta} \right) - \frac{\epsilon}{\theta_m^2} \int_{\theta_m}^{\theta} \frac{b_m}{b} \exp \left(\frac{\epsilon}{\theta_m} - \frac{\epsilon}{\theta} \right) d\theta \right] \quad (10)$$

Cada pico contribui para $J(t)$ somente numa região pequena em torno de T_m . Nessa região b é aproximadamente constante e $\frac{b_m}{b} \approx 1$ (mesmo que b varie bastante do início ao fim de um longo espectro). Assim:

$$J(t) = J_m \exp \left[\epsilon \left(\frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta} \right) - \frac{\epsilon}{\theta_m^2} \int_{\theta_m}^{\theta} \exp \left(\frac{\epsilon}{\theta_m} - \frac{\epsilon}{\theta} \right) d\theta \right] \quad (11)$$

Calculamos agora a integral que aparece na expressão (11).

Façamos

$$\int_{\theta_m}^{\theta} \exp \left(- \frac{\epsilon}{\theta} \right) d\theta = \epsilon \int_{-\frac{\epsilon}{\theta_m}}^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \frac{e^x dx}{x^2} \quad (12)$$

Para $x < 0$, a expressão acima pode ser escrita como

$$\int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x^2} dx = \frac{e^x}{x^2} + 2 \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x^3} dx \quad (12)$$

$$= \frac{e^x}{x^2} + 2 \frac{e^x}{x^3} + 3! \int_{-\infty}^x \frac{e^x dx}{x^4} \quad \text{ou seja}$$

$$= \frac{e^x}{x^2} + 2 \frac{e^x}{x^3} + 3! \frac{e^x}{x^4} + \dots + n! \frac{e^x}{x^{n+1}} + \dots$$

Assim a expressão (12) fica:

$$\int_{\theta_m}^{\theta} \exp(-\epsilon/\theta) d\theta = \epsilon \left[G\left(-\frac{\epsilon}{\theta}\right) - G\left(-\frac{\epsilon}{\theta_m}\right) \right]$$

Definindo a função $F(x)$ como

$$F(x) = \frac{x_m^2}{x^2} e^{x_m^{-x}} \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots \right) \text{ com } x_m = \frac{\epsilon}{\theta_m}$$

a expressão (11) muda para

$$J(t) = J_m \exp \left[\frac{\epsilon}{\theta_m} - \frac{\epsilon}{\theta} - F\left(\frac{\epsilon}{\theta}\right) + F\left(\frac{\epsilon}{\theta_m}\right) \right]$$

Ou ainda, com $H(x) = x + F(x)$, vem:

$$J(t) = J_m \exp (H(\epsilon/\theta_m) - H(\epsilon/\theta)) \quad (13)$$

onde $H(x) = x + \frac{x_m^2}{x^2} e^{x_m^{-x}} (1 - \frac{2}{x} + \frac{3!}{x^2} - \frac{4!}{x^3} + \dots)$ com $x_m \frac{\epsilon}{\theta_m}$

De (6), obtém-se

$$J_m = \frac{P_0}{\tau(\theta_m)} \exp \left[-\frac{\epsilon}{\theta_m^2} e^{\epsilon/\theta_m} \int_{\theta_0}^{\theta_m} e^{-\epsilon/\theta} d\theta \right]$$

onde $\theta_0 = \frac{\epsilon}{KT_0}$ e T_0 é a temperatura de polarização.

Assim $J_m = \frac{P_0}{\tau(\theta_m)} \exp \left[-F(\epsilon/\theta_m) + F(\epsilon/\theta_0) \right]$ onde $F(\epsilon/\theta_0) \approx 0$

Substituindo $\tau(\theta_m)$, vem que

$$P_0 = J_m \tau_0 \exp \left[\frac{\epsilon}{\theta_m} + F(\epsilon/\theta_m) \right] = J_m \tau_0 \exp(H(\epsilon/\theta_m)) \quad (14)$$

De (8) vem

$$\tau_0 = \frac{\theta_m^2}{\epsilon} \frac{T_1}{b_m} e^{-\epsilon/\theta_m} \text{ que substituindo em (14) fica:}$$

$$P_0 = \frac{J_m \theta_m^2 T_1}{\epsilon b_m} e^{F(\epsilon/\theta_m)} \quad (15)$$

Para se determinar o valor de ϵ pode-se achar $\theta_<$ e $\theta_>$ que correspondem aos valores de temperatura que delimitam a meia largura do pîco de ITC. Assim

$$\exp \left[H(\epsilon/\theta_m) - H(\epsilon/\theta) \right] = \frac{1}{2} \quad \text{ou}$$

$$H(x_m) - H(x) = -\ln 2 = -0,693$$

que pode ser escrita aproximadamente como:

$$x_m + 1 - \frac{2}{x_m} - \left[x + \frac{x_m^2}{x^2} e^{x_m - x} \left(1 - \frac{2}{x} \right) \right] + 0,693 = 0$$

Desprezando $\frac{2}{x_m}$, $\frac{2}{x}$ e fazendo $\frac{x_m^2}{x^2} \approx 1$ vem que

$$x_m - x - e^{x_m - x} + 1,693 = 0 \text{ e fazendo } x_m - x = \delta x \text{ fica}$$

$$\delta x - e^{\delta x} + 1,693 = 0 \text{ resolvendo esta equa\~{c}o\~{a}o fica:}$$

$$\delta x_1 = 0,9851 \text{ e } \delta x_2 = -1,461 \text{ ou que:}$$

$$\epsilon \left(\frac{1}{\theta_m} - \frac{1}{\theta_>} \right) = 0,9851 \quad \text{e} \quad \epsilon \left(\frac{1}{\theta_<} - \frac{1}{\theta_m} \right) = 1,461$$

Somando estas expressões vem:

$$\epsilon \left(\frac{1}{\theta_{<}} - \frac{1}{\theta_{>}} \right) = 2.446 \text{ que pode ser escrita}$$

como

$$\epsilon = 2,446 \frac{\theta_{<} \theta_{>}}{\theta_{>} - \theta_{<}} \approx 2,446 \frac{\theta_m^2}{\Delta\theta}$$

onde

$$\Delta\theta = \theta_{>} - \theta_{<}$$

REFERÊNCIAS

- | 01 | - A.B. Lidiard: Handbuch de Physik, editado por S. Flügge. Vol 20 pag. 246. Vol. 20.
- | 02 | - A.B. Lidiard: Proceedings of the Bristol Conference on Defects in Cristaline Sólids, 1954 (The Physical Society, London 1955, pag. 283).
- | 03 | - R.W. Dreyfus: Physical Review, 121, 1675 (1961).
- | 04 | - R.W. Dreyfus and A.S. Nowick, Physical Review, 126, nº 4, 1367 (1962).
- | 05 | - C. Kittel - "Introduction to Solid State Physics", John Wiley (1962).
- | 06 | - R. Robert et al - Phys. Stat. Sol. 59, 335 (1973).
- | 07 | - S.C. Zilio: Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, SP., (1976).
- | 08 | - Motoji Ikeya: Journal of the Physical Society of Japan, 45, nº 4, 1313 (1978).
- | 09 | - Dulcina M.G. Pinatti: Tese de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos, SP., (1979).
- | 10 | - Bucci and Fieschi: Physical Review Letter, 12, 16 (1964).
- | 11 | - F. Lüty: Physical Review, B10, 3677 (1974).
- | 12 | - Pauling: Química Geral, Ao Livro Técnico (1970)
- | 13 | - J.N. Maycock: J. Appl. Phys. 35, 1512 (1964).
- | 14 | - J. Euclides Oliveira: Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (1981).
- | 15 | - M. Julian and F. Lüty: Ferroelectrics, 16, 201 (1977).
- | 16 | - Yokozawa e Y. Kazumata: J. Phys. Soc. Japan, 16, 694 (1961).