UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Agregação de Defeitos Induzida pelo Al^{3+} em Soluções Sólidas de Fluoreto de Cálcio com Yb^{3+} e La^{3+}

SBI-IFUSP
305M810T1995

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora:
Profa. Ana Regina Blak

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1995
c.2
INSTITUTO DE FÍSICA

Mário Ernesto Giroldo Valerio

São Paulo
1993

612.01448
V164a
D
e.2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

28304

Valério, Mário Ernesto Giroldo
Agregação de defeitos induzida pelo Al^{3+} em soluções sólidas de fluoreto de cálcio com Yb^{3+} e La^{3+}. São Paulo, 1993.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profª Drª Ana Regina Blak

Unitermos: 1. CaF_2; 2. TSDC; 3. TSPC; 4. Simulações computacionais.

USP/IF/SBI - 49/93

à Zélia, Fernanda e ao que vai nascer

Agradecimentos:

ao CAPES, CNPq e programa Bid-USP, pelas bolsas de estudo e apoio financeiro;

ao pessoal do Laboratório de Dosimetria do IFUSP pelas inestimáveis sugestões e incondicional incentivo;

aos funcionários do Instituto de Física e, em especial, do departamento de Física Nuclear do IFUSP que colaboraram, em vários níveis, com a execução deste trabalho;

ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe que confiou e investiu em minha pessoa;

aos meus pais, que sempre me apoiaram e me incentivaram e

a todos os amigos, pelo simples fato de se considerarem meus amigos.

RESUMO

Apresentamos, pela primeira vez, estudos empregando Simulações Computacionais Estáticas e TSPC e TSDC de soluções sólidas de CaF_2 com AlF_3 (de 0,004 a 0,05 mol%), YbF_3 e LaF_3 (~ 0,1 mol%).

Os espectros de TSDC revelaram que: i)abaixo de 270K, as amostras só com Yb^{3+}, La^{3+} e as multidopadas possuem a banda dos dipolos $1|0|0|1_1$ e dos defeitos $1|0|1|2_1$, e as amostras pura ou só com Al^{3+} não apresentam nenhuma banda; ii)acima de 270K, as amostras pura ou só com La^{3+} apresentam uma banda em 300K, atribuída a deslocações, e uma relaxação próxima à temperatura de polarização. As demais amostras apresentam uma banda predominante na faixa de 370 a 400K além desta última. TSPC combinado com TSDC mostrou que as bandas em 300K e entre 370 e 400K são devidas a fenômenos localizados de polarização e despolarização.

Simulações computacionais mostraram que o Al^{3+} não estabiliza dipolos isolados pois a energia de ligação dos agregados cubo-octaedrais é duas vezes menor do que a energia obtida para as terras raras. Nas soluções multidopadas, o Al^{3+} reduziu em mais de duas vezes a energia de ligação dos agregados cubo-octaedrais.

As principais conclusões são: i)a banda entre 370 e 400K é devida ao agregado cubo-octaedral; ii)o Al^{3+} gera preferencialmente agregados grandes do tipo cubo-octaedral; e iii)nas soluções multidopadas, o Al^{3+} atua como "indutor" destes agregados.

ABSTRACT

In the present work, we report, for the first time, measurements of TSDC and TSPC combined with Static Computer Simulation in the CaF_2 solid solutions with one or more of the fluorides of aluminium (concentration range between 0.004 and 0.05 mol%), yterbium and lanthanum (concentration of about 0.1 mol%).

The following behavior was found in the TSDC spectra: i) below room temperature, the Yb^{3+} and La^{3+} and the multidoped samples revealed the $1|0|0|1_1$ dipole band and the $1|0|1|2_1$ band while the Al^{3+} and the pure samples displayed no bands; ii) from room temperature, the La^{3+} and the pure samples showed a depolarization band at 300K due to dislocations, while all the other samples exhibited a band near 370-400K. Combining TSPC and TSDC it was possible to verify that both relaxation bands are due to some kind of localized polarization fenomena.

The Computer Simulation results made clear that it is improbable to find isolated Al^{3+} dipoles since the binding energy of the cubo-octahedral cluster is more than two times lower than the values obtained for the rare earth ions. Concerning to the multidoped systems, the binding energies of the mixed cubo-octaedral clusters with Al^{3+} and one of the rare earth ions, were less than half of the values obtained for the same cluster with the rare earth ions.

The main conclusions of this work can be sumarized as follows: i) the 370-400K band is due to the cubo-octaedral cluster; ii) the Al^{3+} gives rise mainly to cubo-octahedral clusters; and iii) inside the multidoped samples, the Al^{3+} promotes the formation of cubo-octaedral clusters with the rare earth ions.

Índice:

Apresentação vi
Glossário vii

CapítuloI: Introdução e Objetivos
I.1 - O CaF_2 na História do Laboratório de Dosimetria 2
I.2 - Breve Histórico evolutivo do estudo do CaF_2 e materiais correlatos - As motivações e os enfoques 2
I.3 - Objetivos do Trabalho 4
I.4 - Metodologia 5
Referências Bibliográficas 6

Capítulo II: O Fluoreto de Cálcio e Materiais Correlatos
Apresentação 8
II.1 - Estrutura Cristalina e Propriedades Gerais 8
II.2 - Defeitos Intrínsecos Pontuais 9
II.3 - Defeitos Gerados por Terras Raras Trivalentes 10
II.4 - Defeitos Gerados pelo Oxigênio 14
II.5 - Outras Impurezas Catiônicas Trivalentes 15
Referências Bibliográficas 16

Capítulo III: Correntes de Polarização e Despolarização Estimuladas Termicamente
III.1 - Introdução 19
III.2 - Modelos para TSPC e TSDC 19
III.3 - Procedimento Experimental 27
III.4 - Resultados 31
Referências Bibliográficas 40

Capítulo IV: Simulações Computacionais Estáticas
Apresentação 43
IV.1 - Introdução 43
IV.2 - Simulações Computacionais Estáticas 44
IV.3 - Potenciais de Interação e Modelo para os Íons 50
IV.4 - Resultados 58
Referências Bibliográficas 69

Capítulo V: Discussão e Conclusões
Apresentação 72
V.1 - Discussão 72
V.2 - Conclusões Finais 87
V.3 - Propostas de Futuros Trabalhos 88
Referências Bibliográficas 89

Apêndices
Apêndice A: O programa de Aquisição de Dados 92
Apêndice B: Subtração da Condução Iônica 103

Apresentação

Os resultados que serão discutidos nesta monografia já foram apresentados em duas conferências internacionais ("Europhysical Topical Conference: Lattice Defects in Ionic Materials", Groningen, Holanda, 1990 e "International Conference on Defects in Insulating Materials", Nordkirchen, Alemanha, 1992), além das apresentações nos Encontros Nacionais de Física da Materia Condensada durante os últimos anos. Como conseqüência, três publicações foram produzidas: os resultados de TSDC foram publicados na "*Radiation Effects and Defects in Solids* volumes 119-121, pgs. 393-398, 1991", e os resultados de TSPC combinado com TSDC e de simulações computacionais estão em fase de publicação em dois artigos nos "Proceedings" da conferência internacional da Alemanha.

É importante salientar que o desenvolvimento deste trabalho só foi possível graças ao apoio do Prof. Alan V. Chadwick da Universidade de Kent em Canterbury, Inglaterra, que nos auxiliou no crescimento das amostras, colocando seu laboratório e experiência em crescimento dos fluoretos à disposição. Em relação às simulações computacionais, além da valiosa contribuição do prof. Chadwick, contamos com a cooperação do Prof. Robert Jackson da Universidade de Keele, Stafordshire, Inglaterra. O apoio financeiro para a viagem foi fornecida pelo programa BID-USP através de uma bolsa-sanduiche que permitiu não só concretizar este projeto como iniciar um programa de cooperação com estes pesquisadores. Vale a pena mencionar também que as primeiras amostras foram crescidas em 1990 pela Profa. Ana Regina Blak com apoio financeiro da FAPESP.

Glossário

CASCADE	Versão para supercomputador CRAY do HADES
ENDOR	Eletron-Nuclear Double Resonance
EPR	Electronic Paramagnetic Resonance
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HADES	Harwell Automatic Defect Evaluation System
ITC	Ionic Thermocurrent (equivalente a TSDC)
MBE	Molecular Beam Epitaxy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
nn	nearest neighbour
nnn	next nearest neighbour
ODMR	Optical Detected Magnetic Resonance
SOI	Semiconductor-Oxide- Insulator
TL	Thermoluminescence
TSDC	Thermally Stimulated Depolarization Current (equivalente a ITC)
TSPC	Thermally Stimulated Polarization Current
VUV	Ultravioleta distante

CAPÍTULO I:

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 - O CaF_2 na história do Laboratório de Dosimetria do IFUSP:

O fluoreto de cálcio vem fazendo parte da história do Grupo de Dosimetria das Radiações e Defeitos em Sólidos do IFUSP praticamente desde a sua formação. Os primeiros trabalhos de Okuno [I.1] e Cruz [I.2] no início da década de 70, sobre as propriedades termoluminescentes da fluorita (fluoreto de cálcio natural), bastante abundante no Brasil, revelaram o enorme potencial de aplicação tecnológica deste material na dosimetria das radiações em substituição a métodos mais dispendiosos. Trzesniak [I.3] desenvolveu uma pastilha dosimétrica baseada na fluorita que vem sendo usada até os dias de hoje na rotina de monitoração pessoal de trabalhadores com radiação, serviço prestado à comunidade pelo laboratório.

Esta aplicação motivou importantes trabalhos de investigações sobre a natureza dos defeitos presentes nestes materiais e as influências sobre suas diversas propriedades. Numa colaboração com o grupo de Parma, Itália, a técnica de Correntes Termoiônicas (ITC, ou TSDC) foi aplicada ao estudo dos defeitos gerados por íons de terras raras no CaF_2 [I.4], o que culminou na implantação desta nova técnica no laboratório de Dosimetria e, não por mero acaso, a primeira dissertação de mestrado usando esta nova técnica experimental foi exatamente com a fluorita verde [I.5]. Durante o desenvolvimento deste programa de mestrado constatou-se a importância de se estudar, de forma sistemática, a influência das inúmeras impurezas existentes no material natural nas propriedades do fluoreto de cálcio tanto individualmente quanto combinadas, "simulando", em escala controlada, a situação existente no composto natural.

I.2 - Breve histórico evolutivo do estudo do CaF_2 e materiais correlatos - As motivações e os enfoques :

Existe uma grande quantidade de propriedades e comportamentos dos compostos com estrutura do fluoreto de cálcio que os tornam particularmente importantes e interessantes no estudo dos defeitos e suas contribuições para estas propriedades.

O caráter iônico bastante acentuado desses sólidos faz com que, a baixas temperaturas (um pouco acima da temperatura ambiente), o comportamento dos defeitos siga um modelo clássico de sólidos puramente iônicos. Em cristais puros ou dopados com baixas concentrações, os defeitos e suas propriedades de transporte podem ser interpretados com base em modelos similares aos desenvolvidos para os haletos alcalinos ou de prata [I.6].

A condutividade em altas temperaturas (usualmente acima de 80 % da temperatura de fusão) é anormalmente alta, comparada com outros sólidos, embora seja de caráter puramente iônico. Este fato caracteriza estes materiais como "condutores superiônicos" e sugerem uma possível primeira aplicação tecnológica como "eletrólitos sólidos" com valores de condutividade comparáveis àqueles obtidos em soluções salinas [I.7]. De todos os eletrólitos sólidos, estes são os de estrutura cristalina mais simples, fato que tem levado estes materiais a serem amplamente estudados servindo como "protótipo" para o entendimento dos mecansimos e propriedades de outros condutores superiônicos.

Outra característica interessante destes sólidos é que suas composições químicas podem sofrer variações acentuada sem que a estrutura cristalina seja descaracterizada. Os óxidos com estrutura do CaF_2 podem ser obtidos em composições não estequiométricas e

os haletos podem dissolver quantidades razoáveis de impurezas. Um exemplo extremo é fornecido pelos fluoretos de alcalinos terrosos que podem dissolver quantidades de até 50 mols% de íons de terras raras [I.8]. Isto implica em que a quantidade de defeitos pontuais pode ser variada de forma controlada e que diferentes agregados impureza-defeitos podem ser induzidos. Estes sistemas bastante simples podem, então, servir para testar e modelar materiais não estequiométricos mais complexos.

É importante notar que todas as propriedades físicas e químicas dos centros de cor nos haletos desta família de compostos são altamente dependentes dos níveis e do tipo de impurezas dissolvidas. Também os mecanismos termoluminescentes destes materiais, fartamente usados inclusive comercialmente para dosimetria de radiação, são governados principalmente pelas impurezas.

Por último, existe uma razão prática importante associada ao interesse nestes materiais. Muitos dos sólidos com esta estrutura podem ser obtidos sob forma de cristais grandes com uma boa qualidade sem serem necessários processos muito complicados de preparação. Os fluoretos, por exemplo, com temperaturas de fusão em torno de 1500 K, são crescidos com relativa facilidade. A possibilidade de produção de amostras em tamanhos e formas variadas permite a utilização de várias técnicas experimentais diferentes.

Apesar das inúmeras potencialidades de aplicação tecnológica, só é possível visualisar um comportamento geral nos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário e, em muito menor escala, no CdF_2, PbF_2 e $SrCl_2$, quando em soluções sólidas com íons de terras raras ou ítrio. Nestes sistemas, a literatura apresenta uma gama muito grande de trabalhos em concentrações variadas. Outros cristais de mesma estrutura cristalina ou impurezas trivalentes diferentes dos íons de terras raras nos fluoretos foram pouco ou quase nunca estudados.

Podem-se distinguir nitidamente dois períodos na evolução histórica do estudo das soluções sólidas formadas quando terras raras trivalentes são dissolvidas nos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário. No primeiro período, as mais variadas técnicas experimentais foram empregadas. Técnicas difratométricas com raios-X e nêutrons, EXAFS, técnicas de ressonância como EPR, NMR, ENDOR e ODMR, técnicas de fluorescência, técnicas ópticas em geral, técnicas de relaxação dielétrica, técnicas estimuladas termicamente como TSDC, TSPC e TL, e outras vem sendo empregadas tendo como objetivo básico a determinação exata das estruturas dos defeitos gerados, a quantidade relativa destes defeitos como função da concentração e do tipo de impureza dissolvida e os mecanismos de transporte que operam em todas as regiões de temperaturas. Além de todo o conhecimento que pôde ser acumulado, um outro fato marcou profundamente a história dos fluoretos, que foi o enorme sucesso de técnicas de simulação computacional na previsão e explicação das propriedades destes materiais. A evolução alcançada por vários destes métodos de simulação constitui, sem dúvida alguma, um dos maiores ganhos deste período. Após ter sido demonstrada a sua viabilidade e poder, esta "nova" ferramenta só precisa ser "ajustada" para o estudo de outros materiais mais complexos.

É interessante notar que neste primeiro período da história dos fluoretos, pouquíssimos trabalhos se preocuparam diretamente com as aplicações tecnológicas propriamente ditas, exceção feita ao desenvolvimento de dosímetros termoluminescentes baseados no CaF_2, atualmente aplicados rotineiramente.

Nos últimos 3 ou 4 anos, no entanto, a preocupação dos pesquisadores mudou e a maioria absoluta dos trabalhos existentes na literatura se voltou para o estudo de aplicações imediatas destes materiais em diversos campos, principalmente em dispositivos ópticos.

Sem dúvida nenhuma o que impulsionou esta "nova onda" foram algumas "novas" propriedades destes fluoretos, como a possibilidade do emprego destes materiais como

memórias ópticas [I.9], a possibilidade do crescimento de filmes de CaF_2 de boa qualidade por MBE sob substrato de Si, para a utilização na indústria de semicondutores em estruturas SOI [I.10], por exemplo. A simplicidade da tecnologia de crescimento e o fato de que, nestes tipos de estruturas, existe um "casamento" razoável das redes de Si e do CaF_2 à temperatura ambiente, transformam estes materiais em modelos ótimos para a investigação das estruturas atômicas e eletrônicas nas interfaces, das tensões elásticas das camadas do isolante e da natureza das ligações nas interfaces e superfícies [I.10].

A possibilidade de obtenção de lasers com os fluoretos dopados com terras raras já é conhecida desde 1965 [I.11] mas só atualmente recebeu a atenção de vários pesquisadores graças à evolução da compreensão das estruturas e propriedades dos defeitos gerados na estrutura cristalina e a disponibilidade de obtenção de filmes crescidos sobre substratos semicondutores, o que torna tais sistema particularmente atrativos em aplicações na optoeletrônica [I.12]. Estudos recentes têm demonstrado que é possível otimizar as qualidades de lasers produzidos à base de fluoretos de alcalinos terrosos dopados com terras raras [I.9,12-14] e que lasers sintonizáveis na região do infravermelho podem ser produzidos nestes fluoretos, baseados nas propriedades dos centros de cor [I.15].

Por último é preciso mencionar a importância dos vários trabalhos relacionados com as aplicações destes fluoretos e, em especial do BaF_2, dopados com as terras raras, na produção de cintiladores e detectores de radiação [I.16-18] que podem ser sensíveis tanto a raios-X ou gama como também a elétrons e radiações na região do VUV [I.18].

Se soluções sólidas dos fluoretos com íons de terras raras ou ítrio já são até usadas em aplicações tecnológicas, o mesmo não se pode dizer de outros sólidos com a mesma estrutura cristalina. Outros íons trivalentes que não os terras raras dissolvidos nos fluoretos foram pouco ou quase nunca estudados e as propriedades destes sistemas são completamente desconhecidas.

Em resumo, dada à relativa facilidade de obtenção de amostras de boa qualidade e com diferentes configurações, há uma infinidade de possibilidades de trabalhos com estes materiais em campos bastante diversos.

I.3 - Objetivos do trabalho:

Os fluoretos de alcalinos terrosos têm sido bastante estudados em soluções sólidas com fluoretos de terras raras ou ítrio. No entanto, bem poucos trabalhos existem na literatura sobre os defeitos gerados por outros íons trivalentes dissolvidos nesta matriz cristalina. Mesmo os poucos trabalhos que existem são insuficientes para construir um quadro geral de comportamento destes outros metais e suas influências sobre as diversas propriedades destes compostos. Além deste fato, no fluoreto de cálcio natural (fluorita) foram encontradas diversas impurezas além das terras raras [I.1,2].

Não existem também trabalhos sistemáticos com múltiplas impurezas dissolvidas nestas matrizes cristalinas, o que torna difícil, por exemplo, interpretar o comportamento do material natural só em termos de impurezas individuais, sem evidências de que em sistemas com mais de um dopante seja possível a formação de defeitos envolvendo mais de um tipo de impureza.

Outro fato observado na literatura é que os espectros de TSDC (Correntes de Despolarização Estimuladas Termicamente) do CaF_2, SrF_2 e BaF_2 dopados com terras raras trivalentes apresentam relaxações acima de 300K que não estão completamente identificadas. Este fato prejudica a utilização desta técnica experimental, de reconhecida sensibilidade, como técnica de investigação dos defeitos existentes nestes compostos.

A proposta do presente trabalho é estudar estes aspectos em relação ao CaF_2 de forma a:

1 - Determinar os defeitos gerados por íons trivalentes diferentes das terras raras;
2 - Estudar os defeitos presentes em soluções sólidas com mais de um íon de impureza determinando a existência ou não de complexos mistos e, em caso afirmativo, o papel desempenhado por cada uma delas;
3 - Determinar a natureza das relaxações observadas acima da temperatura ambiente nos espectros de TSDC deste materiais.

I.4 - Metodologia:

Para cumprir os objetivos propostos anteriormente, adotou-se uma metodologia que pode ser resumida nos seguintes ítens:

1 - Crescer amostras com quantidades controladas (≈ 0,1 mol %) de Al^{3+}, Yb^{3+} e La^{3+} em soluções sólidas com cada um destes íons, com todas as combinações possíveis de dois deles, e com as três impurezas;
2 - Empregar as técnicas experimentais de Correntes de Polarização e de Despolarização Estimuladas Termicamente (TSPC e TSDC, respectivamente) de forma combinada, e associá-las a resultados obtidos por Simulações Computacionais Estáticas.

A escolha do alumínio como impureza diferente dos terras raras se deveu a dois fatos principais. Primeiramente, este íon ainda não foi estudado na matriz cristalina do CaF_2 ou de qualquer dos outros fluoretos e, portanto, se presta muito bem ao proposto no ítem 1 dos objetivos. Em segundo lugar, este íon já foi detectado em algumas amostras de fluorita provenientes de Criciúma, Sta. Catarina, e portanto este estudo poderá fornecer elementos para entender as propriedades deste material natural.

Os terras raras que foram escolhidos possuem características bastante peculiares. O La^{3+} é o maior dos íons da série das terras raras sendo, inclusive, maior do que o cálcio. Já o itérbio é um dos menores da família. Como será discutido no capítulo subseqüente, os defeitos gerados por cada um deles, principalmente os agregados, são de características diferentes. Esta diferença será importante para identificar claramente as relaxações nos espectros de TSDC e TSPC, principalmente aquelas acima da temperatura ambiente.

Em relação à concentração, a escolha se deveu ao fato de que, no CaF_2, 0,1 mol% de fluoretos de terras raras é uma concentração a partir da qual começa a ocorrer a agregação das impurezas mas ainda existe uma certa quantidade delas que ainda estão isoladas na matriz cristalina.

A escolha das técnicas de TSDC e TSPC se deveu aos seguintes fatores. O primeiro deles está associado com fato de que a maioria dos defeitos gerados no CaF_2 por impurezas trivalentes possui momento dipolar e pode se orientar sob o efeito de um campo elétrico externo e, portanto, é passível de ser monitoradas por estas técnicas experimentais. Em segundo lugar, existe um grande número de trabalhos na literatura usando estas técnicas nos fluoretos, o que permite uma comparação de resultados e comportamentos, aspecto essencial a um trabalho que se propõe identificar os defeitos existentes em uma situação absolutamente nova, como é o caso do alumínio dissolvido no CaF_2. O terceiro motivo está

ligado com o fato já bastante conhecido de que a combinação destas duas técnicas permite a identificação dos mecanismos de polarização e de despolarização responsáveis por cada uma das relaxações observadas, auxiliando na identificação dos possíveis responsáveis por cada uma delas. Por último, a disponibilidade dos equipamentos necessários no laboratório e a experiência adquirida durante o programa de mestrado, sem dúvida alguma constituem motivos fortes para esta escolha.

Associado a estas duas técnicas experimentais, decidiu-se estudar os sistemas propostos utilizando-se Simulações Computacionais Estáticas, por dois motivos. O primeiro deles, porque esta técnica se revelou bastante poderosa para o estudo dos compostos da família do CaF_2 tendo previsto uma série de comportamentos que posteriormente foram confirmados em trabalhos experimentais. Assim, esta técnica se estabeleceu como uma ferramenta útil e disponível de imediato sem a necessidade de investir tempo na preparação e "ajustes" das condições de aplicabilidade do método. Em segundo lugar, a inexistência de qualquer trabalho de simulação computacional nestes materiais considerando como impureza um íon diferente dos terras raras motivou o uso desta técnica.

Como a quantidade de informação existente na literatura sobre íons diferentes dos terras raras dissolvidos no CaF_2 ou qualquer um outro fluoreto desta família é quase nenhuma, tornou-se imprescindível atacar o problema através de várias técnicas experimentais procurando as correlações macroscópicas entre os resultados das técnicas empregadas com o intuito de identificar, ao nível microscópico, os defeitos presentes nestes sitemas e as suas propriedades.

Referências Bibliográficas:

[I.1] Okuno, E.; *Tese de Doutoramento*, IFUSP 1971

[I.2] da Cruz, M.T.; *Tese de Doutoramento*, IFUSP 1972

[I.3] Trzesniak, P.; *Dissertaçãode Mestrado*, IFUSP, 1984

[I.4] Capelletti, R., Okuno, E., Matthews, G.E. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **47** (1978), pp. 625

[I.5] Valerio, M.E.G.; *Dissertação de Mestrado* (1986), IFUSP, SP

[I.6] Lidiard, A.B.; "Kinectics and Thermodanimics of Point Defects", in *Crystals with the Fluorite structure*, ed. W. Hayes (1974), Clarendon Press, Oxford, pp. 101

[I.7] Figueroa, D.R., Chadwick, A.V. e Strange, J.H.; *J. Phys. C* **11** (1978), pp. 55

[I.8] Ippolitov, E.G.; Garashina, L.S. e Maklasklov, A.G.; *Inorg. Mat.* **3** (1967), pp. 59

[I.9] Korolev, N.E., Mokienko, I.Yu., Poletinov, A.E. e Shcheulin, A.S.; *Phys. Stat. Sol. A* **127** (1991), pp. 327

[I.10] Sokolov, A.F., Yakovlev, N.L. e Almeida, J.; *Sol. Stat. Comm.* **76** (1990), pp. 883

[I.11] Kaminskii, A.A., Kornienko, :L.S. e Prokhorov, A.M.; *Sov. Phys.- JETP* **21** (1965), pp. 318

[I.12] Bausá, L.E. e Muñoz-Yagüe, A.; *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), pp. 3511

[I.13] Schloss, J.H., Chase, L.L. e Smith, L.K.; *J. Lumin.* **48&49** (1991), pp. 857

[I.14] Payne, S.A., Caird, J.A., Chase, L.L., Smith, L.K., Nielsen, N.D. e Krupke, W.; *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991), pp. 726

[I.15] Korolev, N.E., Mokienko, I.Yu., Poletinov, A.E. e Shcheulin, A.S.; *Opt. Spectrosc.* **70** (1991), pp. 604

[I.16] Melchakov, E.N., Rodnyi, P.A. e Terekhin, M.A.; *Opt. Spectrosc.* **69** (1990), pp. 634

[I.17] Dorenbos, P., Visser, R., van Eijk, C.W.E., Hollander, R.W. e den Hartog, H.W.; *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. A* **310** (1991), pp. 236

[I.18] Shi, C.S., Kloiber, T. e Zimmerer, G.; *J. Lumin.* **48&49** (1991), pp. 597

CAPÍTULO II:

O FLUORETO DE CÁLCIO E SÓLIDOS CORRELATOS

Apresentação:

Neste capítulo serão discutidas as principais propriedades dos sólidos com estrutura cristalina do fluoreto de cálcio. Será dada ênfase às características e propriedades especialmente influenciadas e determinadas pela presença de defeitos nestes materiais. Neste aspecto, a adição controlada ou acidental de impurezas possui um papel fundamental que pode não só mudar radicalmente determinados comportamentos, como também "gerar" novas propriedades.

II.1 - Estrutura cristalina e propriedades gerais :

Vários sólidos cristalinos apresentam a estrutura conhecida como fluorita. Dessa família pode-se citar os fluoretos CaF_2, BaF_2, SrF_2, CdF_2 e o β-PbF_2, o $SrCl_2$, e alguns óxidos importantes tais como ZrO_2, CeO_2, ThO_2 e UO_2. Outros compostos tais como o Li_2O e o Na_2S possuem uma estrutura semelhante porém com as posições dos ânions invertidas com as dos cátions, conhecida como estrutura anti-fluorita.

O CaF_2 e os outros sólidos desta família de compostos possui rede cristalina cúbica de face centrada com 3 íons por cada ponto da rede (1 cátion e 2 ânions). A distribuição dos cátions e ânions forma cubos definidos pelas posições dos ânions com centros, alternadamente, ora ocupados pelo cátion ora vazios. O tamanho deste cubo definido pelos ânions é metade do parâmetro de rede do cristal. Na figura II-1 é apresentada esta estrutura cristalina. Os sítios do cátion e os sítios intersticiais possuem a mesma simetria, estando colocados no centro do cubo circundados por 8 ânions. O sítio do ânion, por sua vez, possui uma simetria diferente, sendo circundado por um tetraedro formado pelos cátions.

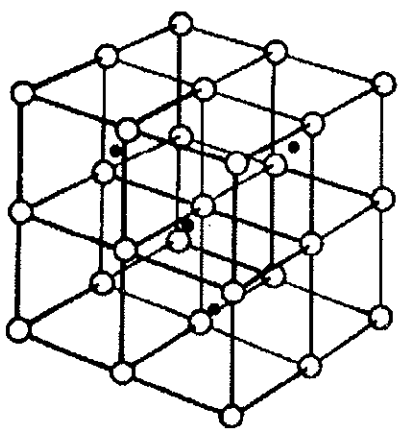


Figura II-1: Estrutura cristalina da fluorita. Os círculos vazios representam os F^- e os cheios, os íons Ca^{2+}.

No caso dos fluoretos pertencentes a esta família, o parâmetro de rede depende basicamente do raio do cátion, aumentando à medida que o metal se torna maior. Sorokin [II.1] mostrou que existe uma relação linear entre estas duas grandezas. Na tabela II-1 são apresentados os parâmetros de rede de alguns destes fluoretos e os respectivos raios do metal divalente.

Comparados com os halogenetos alcalinos, a estabilidade dos fluoretos é grande, como pode ser notado na tabela II-1 com pontos de fusão entre 1500 e 1700 °C, à exceção do CdF_2. Philllips [II.7] determinou que a energia de gap grande observada nos fluoretos de alcalinos terrosos é devida a uma contribuição iônica muito acentuada à energia de ligação. No entanto, uma das evidências mais fortes de que estes fluoretos são basicamente constituidos por um conjunto de íons cuja contribuição covalente é pequena vem da comparação dos valores observados com os calculados para a

Cátion	a / Å	r_c /Å [II.2]	ΔH / kcal.mol^{-1} [II.5]	E_g / eV [II.6]	T_M / °C [II.10]	T_c / °C [II.10]
Pb^{2+}	5,927 [II.4]	1,19	159,40		1158	712
Cd^{2+}	5,388 [II.4]	0,95	172,50			
Ca^{2+}	5,444 [II.3]	1,00	286,26	12,2	1633	1430
Sr^{2+}	5,780 [II.3]	1,18	288,89	11,44	1723	1400
Ba^{2+}	6,176 [II.3]	1,35	287,70	10,59	1550	1275

Tabela II-1: Constante da rede (a), *raio iônico do cátion* (r_c), *entalpia de formação* (ΔH), *energia do gap* (E_g), *temperatura de fusão* (T_M) *e temperatura da transição de fase* (T_c) *de alguns fluoretos com estrutura cristalina da fluorita. As referências estão indicadas na própira tabela.*

energia de formação da rede supondo um sistema interagindo somente via interação Coulombiana[1].

Todos estes compostos apresentam, a uma temperatura de cerca de 0,8 da temperatura do ponto de fusão, uma transição de fase para um estado onde a condutividade iônica cresce rapidamente atingindo valores de 1 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, conhecida como a fase de condutor superiônico (vide tabela II-1). Esta transição é vista também como um pico nas medidas do calor específico.

Outras propriedades importantes da rede perfeita destes compostos podem ser encontradas em vários trabalhos dos quais é possível destacar o livro editado por Hayes só sobre os sólidos com esta estrutura cristalina [II.8].

II.2 - Defeitos intrínsecos pontuais:

Os defeitos pontuais intrínsecos existentes nos sólidos desta família são de três tipos principais: i) o defeito Frenkel aniônico, constituído por uma vacância aniônica compensada pela presença de um ânion intersticial, ii) o defeito Frenkel catiônico, onde o par vacância-interstício é formado pelo cátion, e iii) o trio de Schottky constituído por três vacâncias, duas vacâncias aniônicas para cada vacância catiônica. No caso dos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário, a energia de formação do par de Frenkel aniônico é duas vezes menor do que a do trio de Schottky e cerca de três vezes menor do que a do par de Frenkel catiônico (vide tabela II-2). As propriedades de transporte destes sólidos são determinadas diretamente por estes defeitos intrínsecos.

A migração dos ânions pode se dar basicamente via quatro mecanismos: i) de vacâncias com a troca de posição do ânion da rede com uma vacância vizinha, ii) mecanismo intersticial com um ânion intersticial saltando de uma posição intersticial diretamente para outra, iii) mecanismo "intersticiante"[2], que envolve a migração de um íon intersticial para uma posição normal vizinha com o conseqüente deslocamento do íon que estava ocupando esta posição normal para um sítio intersticial, e iv) mecanismo direto que envolve a troca de posição de dois íons normais da rede que, ao migrarem um em direção ao outro, passam por posições intersticiais. Vale a pena mencionar que este último mecanismo não envolve nenhum tipo de defeito.

---

[1] É importante notar que mesmo nas simulações computacionais utilizadas neste trabalho e discutidas no capítulo IV, o termo de curto-alcance não coulombiano do potencial de interação entre, por exemplo, o Ca^{2+} e o F^- que envolve contribuições covalentes, representa apenas 4% do valor do termo coulombiano à distância normal do CaF_2 igual a 0,87 **a**, onde **a** é a distância entre dois íons de flúor.

[2] Do inglês, "interstitialcy". Optou-se por traduzir como "intersticiante" para diferenciar do mecanismo intersticial comum.

Material	h_F^a / eV	h_F^c / eV	h_S / eV	Δh_v / eV	Δh_i / eV	Δh_d / eV
CaF_2						
experimental [II.10]	2,71-2,72			0,38-0,47	0,77-0,79	
teórico [II.9]	2,75	8,00	5,75	0,35	0,91	2,29
SrF_2						
experimental [II.11]	2,38-2,39			0,97±0,03	0,47±0,03	
teórico [II.9]	2,38	7,57	5,92	0,43	0,80	1,93
BaF_2						
experimental [II.12]	1,82-1,87			0,47-0,64	0,71-0,74	
teórico [II.9]	1,98	7,22	5,64	0,46	0,72	1,80
$SrCl_2$						
experimental [II.13]	1,92-2,02			0,27-0,42	0,76-1,04	
teórico [II.14]	2,06			0,24	0,46	

Tabela II-2: Valores experimentais e calculados para as entalpias de formação dos defeitos Frenkel aniônico (h_F^a), *catiônico* (h_F^c) *e trio de Schottky* (h_S) *e entalpias de migração dos ânions via mecanismo de vacância* (Δh_v), *"intersticiante"* (Δh_i) *e troca direta* (Δh_d).

Nos fluoretos de alcalinos terrosos, o mecanismo ii é, de todos, o menos provável [II.9]. Os valores das entalpias de migração dos ânions segundo os vários mecanismos mostra que o mecanismo de vacância deve ser o dominante. Na tabela II-2 são apresentados alguns valores experimentais, bem como alguns valores calculados através de simulações computacionais estáticas por Catlow e colaboradores [II.9]. A concordância dos valores calculados é muito boa, mostrando a adequabilidade do método de simulação.

Dworkin e Bredig [II.15] sugeriram que a transição de fase para o estado de condutor superiônico estaria ligada com uma desordem da subrede dos ânions provocada por um aumento acentuado da quantidade de defeitos Frenkel aniônico. Os autores explicaram o pico observado no calor específico com base na idéia de que os ânions passam a ocupar ou sítios intersticiais ou normais da rede com igual densidade de ocupação enquanto os cátions permanecem em suas posições naturais. Tudo se passa com se a subrede dos ânions começasse a se "fundir" antes da dos cátions gerando uma quantidade grande de ânions com grande mobilidade.

Os resultados das medidas de C_p de Schröter e Nöltin [II.16] e Oberschmidt [II.17], das medidas de condutividade iônica de Archer e colaboradores [II.18] e de Chadwick [II.10], e os trabalhos de espalhamento de Brillouin de Catlow e colaboradores [II.19], no entando, revelaram que a quantidade de defeitos Frenkel aniônicos mesmo a altas temperaturas é de apenas 10-20%, resultado que está em oposição clara ao modelo de "fusão" dos ânions.

Catlow e colaboradores [II.9, 14, 19] sugeriram que a altas temperaturas não só todos estes 3 mecanismos de migração dos ânions podem contribuir, como também a migração dos cátions é possível. Para o CaF_2, por exemplo, as entalpias calculadas para os vários mecanismos de migração dos cátions são da ordem de 2 eV.

II.3 - Defeitos gerados por terras raras trivalentes:

A estrutura aberta dos sólidos da família do fluoreto de cálcio permite a dissolução de grandes quantidades de impurezas. Em especial, Ippolitov e colaboradores [II.20] mostraram que os fluoretos de alcalinos terrosos são capazes de absorver, no ponto de fusão, quantidades de até 30 a 50 mols% de fluoretos de terras raras ou ítrio. Short e Roy [II.21] determinaram a variação da densidade da solução $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ em função de x e

provaram que a incorporação do Y^{3+} se dá substitucionalmente na posição do Ca^{2+} com a compensação de cargas fornecida pelo aparecimento de íons de flúor intersticial. É interessante notar que o parâmetro de rede do CaF_2 cresce com o aumento da quantidade de terras raras enquanto que, no BaF_2, ele decresce e no SrF_2 às vezes cresce e às vezes decresce dependendo do íon que está sendo dissolvido.

Uma das propriedades que mais são afetadas pela presença das terras raras trivalentes é a temperatura da transição de fase para o estado de condutor superiônico que chega a diminuir em até 300K, dependendo do íon e da quantidade de impurezas dissolvida.

A interação coulombiana entre a carga positiva extra da impureza substitucional com a carga negativa do ânion intersticial faz com que eles se aproximem formando dipolos permanentes dentro do material. Uma das primeiras evidências experimentais da existência de íons F^- intersticiais próximos das impurezas trivalentes foi fornecida por Baker e colaboradores [II.22] através de medidas de ENDOR em amostras de CaF_2 com Ce^{3+} e Yb^{3+}. Bollmann e colaboradores [II.23] interpretaram seus dados de condutividade na região intrínseca supondo a existência de pares do tipo terra rara substitucional-flúor intersticial.

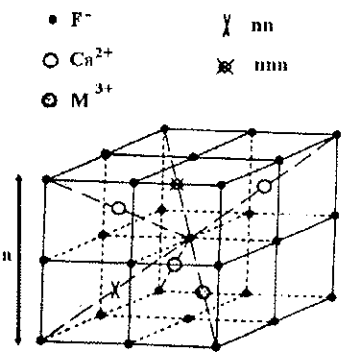


Figura II-2: Configurações do dipolos nn e nnn na estrutura cristalina dos fluoretos de alcalinos terrosos.

Duas posições com simetrias diferentes são possíveis para estes dipolos. A posição de primeiro vizinho (nn), quando o íon F^- intersticial é colocado num dos cubos de face comum com o cubo ocupado pela impureza substitucional, na posição (½,0,0), ou a posição de segundo vizinho (nnn), quando o F^- ocupa o sítio intersticial de um dos cubos de vértice comum com o cubo da impureza, na posição (½,½,½). A posição nn possui simetria tetragonal, enquanto para a posição nnn a simetria é trigonal, como pode ser visto na figura II-2.

Dado que estes defeitos possuem momento de dipolo, técnicas experimentais do tipo perdas dielétricas e correntes de polarização e de despolarização estimuladas termicamente (TSPC e TSDC,respectivamente), podem ser usadas para sua investigação.

Um dos primeiros trabalhos usando TSDC nestes materiais foi realizado por Stotts e Crawford [II.24] em amostras de CaF_2 com Gd^{3+}, encontrando uma banda em cerca de 130K que os autores atribuíram ao dipolo nn. Kitts e colaboradores [II.25] atribuíram a relaxação observada em cerca de 220K aos dipolos nnn. No entanto, Capelletti e colaboradores [II.26], estudando o comportamento destas duas relaxações como função da concentração de impurezas e de tratamentos térmicos, mostraram que a relaxação em 220K não pode ser devida aos dipolos nnn mas possuem um comportamento que pode ser facilmente interpretado supondo que agregados de dipolos nn é que são os responsáveis por esta relaxação.

Os trabalhos de Andeen e colaboradores [II.27,28] em relaxações dielétricas, os trabalhos de NMR de Booth e colaboradores [II.29,30] e os trabalhos de espectroscopia seletiva a laser de Wright e colaboradores [II..31-35] no CaF_2 dopado com praticamente todas as terras raras provaram que os dipolos nnn não são formados nesta matriz cristalina. Resultados de simulação computacional de Corish e colaboradores [II.36] mostraram que o dipolo nn de praticamente todas as terras raras é muito mais estável no CaF_2 com energias de ligação cerca de 2 vezes menores do que a energia da configuração nnn.

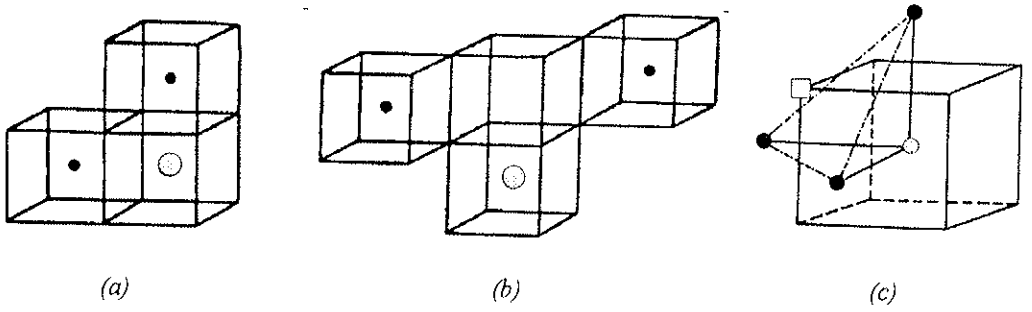


Figura II-3: Complexos $1|0|0|2_1$ *(a) e* $1|0|0|2_2$ *(b) formados pela captura pelos dipolos nn e nnn, respectivamente, de um* F^-_i *extra [II.36], e complexo* $1|0|1|2_1$ *(c) [II.43]. Os* F^- *normais da rede são representados pelos vértices dos cubos. Os círculos maiores hachurados representam íons de impureza, os cheios os flúors intersticiais e o quadrado a vacância.*

No BaF_2 a predominância do dipolo nnn foi evidenciada por muitos trabalhos utilizando várias técnicas experimentais [II.27,28,37-40]. Novamente, este comportamento para as terras raras dissolvidas no BaF_2 havia sido previsto pelo trabalho de simulação computacional de Corish e colaboradores [II.36]. Já o SrF_2, apresenta um comportamento intermediário e ambas as espécies estão presentes em abundâncias relativas que dependem do raio iônico da terra rara dissolvida. Para as terras raras maiores, do começo da série dos lantanídeos, o dipolo nn domina, e para as menores o dipolo nnn é o mais abundante [II.27,28,36,37].

Para os outros fluoretos (CdF_2 e PbF_2) ainda não foi realizado estudos sistemáticos que permitissem identificar com segurança o tipo predominante de dipolos. O mesmo ocorre com o $SrCl_2$.

Os dipolos isolados devem ser os responsáveis pelas maioria das propriedades associadas a defeitos nestes materiais apenas no limite de baixas concentrações. À medida que a quantidade de impurezas trivalentes dissolvidas na matriz cristalina aumenta, a formação de agregados destes dipolos, devida à interação dipolo-dipolo, deve se tornar cada vez mais importante. De fato, como observado por Capelletti e colaboradores [II.26], a banda de TSDC em 130K das amostras de CaF_2 com GdF_3 crescia de intensidade com o aumento da concentração até cerca de 0,1 mol% de Gd^{3+} a partir do qual apresentava uma queda acentuada. O mesmo efeito foi observado por Laredo e colaboradores [II.39] no BaF_2 com Gd^{3+} onde a concentração dos dipolos livres apresentava um máximo em torno de 1 mol%. No SrF_2 com várias terras raras, Dorenbos e den Hartog [II.41] mostraram que este máximo se situava entre 0,5 e 1,5 mol %, dependendo da terra rara envolvida.

Os trabalhos de simulação computacional de Corish e colaboradores [II.36] e Bendall e colaboradores [II.42] mostraram que a formação de diversos tipos de agregados são energeticamente possíveis nestes fluoretos. Um dos agregados mais simples é formado quando os dipolos capturam um íon de flúor intersticial extra. De fato, Figueroa e colaboradores [II.37] atribuíram a relaxação observada em cerca de 220K em alguns dos espectros de TSDC dos fluoretos dopados com La^{3+} a um destes tipos de complexos. Corish e colaboradores mostraram que a configuração energeticamente mais provável para o dipolo nn com um F^- intersticial extra, identificado pela notação $1|0|0|2_1$ [3], é uma

[3] Esta notação, introduzida por Bendall e colaboradores [II.42], racionaliza a forma de identificar os vários tipos de complexos gerados por íons trivalentes nos fluoretos. A notação é a seguinte: $\mathbf{i}|\mathbf{v}|\mathbf{p}|\mathbf{q}_\mathbf{r}$ onde **i** indica o número de íons trivalentes substitucionais, **v** indica o número de vacâncias, **p** o número de ânions da rede relaxados da sua posição natural que deixam uma vacância, e **q** indica o número de íons F^- intersticiais em posição nn (**r**=1) ou nnn (**r**=2).

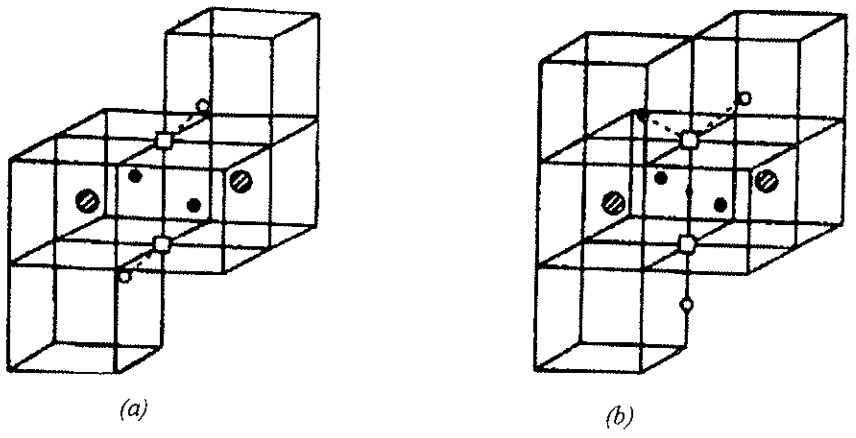


Figura II-4: Dímeros $2|0|2|2_1$ *(a) e* $2|0|2|3_2$ *(b) [II.36]. O significado dos símbolos é o mesmo da figura 3 com os círculos vazios representando íons* F^- *que relaxaram da posição normal.*

configuração em forma de L com os dois ânions intersticiais não alinhados (vide figura II-3a). Já para o dipolo nnn a configuração em forma de T, apresentada na figura II-3b, é configuração de menor energia para toda a familia das terras raras.

Welsh [II.43] apresentou uma modificação do complexo L com a relaxação de um dos íons de flúor do cubo circundando a impureza para uma posição intersticial também próxima da impureza, ficando uma vacância na posição original deste ânion. O autor propôs este "complexo L modificado" com o intuito de explicar as simetrias do sítio B observado nos trabalhos de espectroscopia a laser de sítio seletivo de Wright e colaboradores [II.31]. Este complexo, que na notação de Bendall e colaboradores [II.42] é identificado por $1|0|1|2_1$, pode ser visto na figura II-3c.

A existência de agregados maiores nestes materiais foi fartamente observada por várias técnicas experimentais. Both e colaboradores [II.29,30], por exemplo, observaram sinais de NMR que devem corresponder a centros contendo pelo menos dois íons trivalentes nas suas amostras de CaF_2 com vários terras raras. Os trabalhos de difração de nêutrons de Cheetham e colaboradores [II.44,45] na solução sólida $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ com $0{,}06 \leq x \leq 0{,}32$, revelaram a existência dos complexos chamados por estes autores de 2:2:2, compostos por dois íons de impureza substitucional, dois ânions intersticiais e dois íons de flúor relaxados de suas posições (vide figura II-4a). Corish e colaboradores [II.36] mostraram que tal complexo, apesar de estável na rede dos fluoretos, apresentava uma menor energia de ligação quando captura um íon F^- extra, formando novamente um complexo eletricamente negativo (vide figura II-4b). Na notação de Bendall e colaboradores, este tipo de agregado é identificado por $2|0|2|3_1$ e o complexo 2:2:2 de Cheetham e colaboradores, por $2|0|2|2_1$. Estes dímeros também foram observados por Andeen e colaboradores [II.27,28] e Wright e colaboradores [II.31-35], e Capelletti e colaboradores [II.26] atribuíram a banda em 220K do sinal de TSDC do $CaF_2:Gd^{3+}$ a estes complexos.

Catlow e colaboradores, estudando difração de nêutrons [II.46] e EXAFS [II.47] no CaF_2 com uma série de terras raras, observaram que, para aquelas impurezas menores do que o Ca^{2+}, os resultados só poderiam ser interpretados em termos de um agregado chamado de cubo-ectaedral, confirmando as previsões de Bendall e colaboradores sobre a grande estabilidade deste complexo nas soluções sólidas com terras raras pequenas. Resultados semelhantes foram obtidos por Golubev e colaboradores [II.48] no BaF_2 com 37,5 mols% de ErF_3, e, bem mais recentemente, nos trabalhos de difração de neutrons de Hull e Wilson [II.49] no CaF_2 com 6 mols% de YF_3. Este defeito é formado por 6 íons de

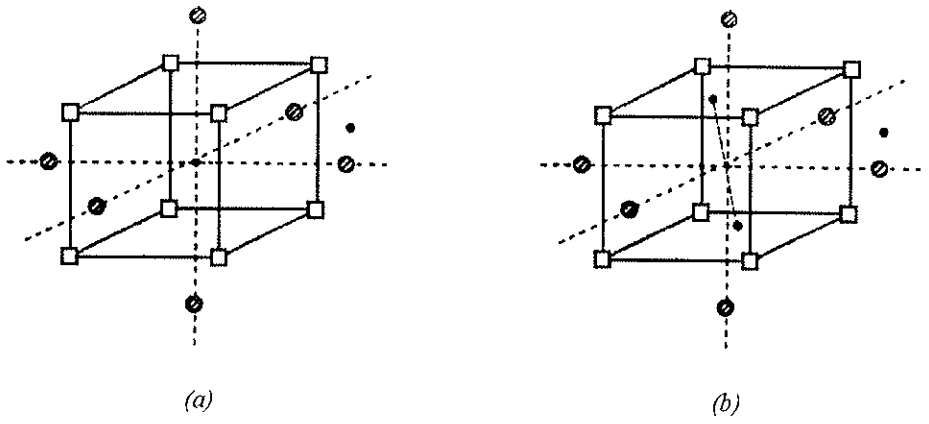


Figura II-5: Agregados cubo-ocatedrais nas configurações $6|0|8|5_1$ *(a) e* $6|0|8|6_1$ *(b). Só um dos 12 íons F- é mostrado por razões de clareza. O significado dos símbolos é o mesmo da figura II-3.*

impureza colocados ao redor de um cubo de vacâncias aniônicas e, parte da compensação de cargas é provida por 12 íons F^-_i colocados nos cubos de aresta comum com o cubo central das vacâncias. Bendall e colaboradores demonstraram que a estabilização deste complexo pode se dar de duas formas: ou através da adição de um íon intersticial F^- no centro do defeito gerando o complexo $6|0|8|5_1$, ou através da presença de 2 íons F^- no cubo central de vacâncias alinhados na direção <111> formando o complexo $6|0|8|6_1$, sendo que o primeiro possui uma carga extra positiva (vide figura II-5).

Andeen e colaboradores [II.28] observaram que nas amostras de CaF_2 com 10 e 20 mols% de Er^{3+}, existia uma única relaxação (R_{III}), ao mesmo tempo que o centro identificado por D(2a,b) nos trabalhos de espectroscopia a laser de Moore e Wright [II.32] era o único centro presente nos espectros para as amostras com 10 mols% deste mesmo íon. Partindo das considerações de simetria de Moore e Wright e Seelbinder e Wright [II.33], Welsh [II.43] propôs o agregado cubo-octaedral com apenas um íon no centro do cubo de vacância de flúor (configuração $6|0|8|5_1$), como responsável por este centro D(2a,b).

Agregados intermediários têm sido propostos em várias situações. No entanto, todos os resultados existentes na literatura para o CaF_2 com praticamente todas as terras raras, estudadas por muitas técnicas experimentais diferentes, revelam o seguinte comportamento: para a região de baixas concentrações de terras raras (tipicamente, x « 1mol%), os dipolos isolados dominam. Na região de altas concentrações (x>5mols%) os agregados dominam. Para terras raras grandes, os dímeros são formados e, para terras raras pequenas, o agregado cubo-octaedral é dominante. Nas regiões intermediárias o processo não está bem definido podendo diversos tipos de agregados coexistirem.

II.4 - Defeitos gerados pelo oxigênio:

A menos que se tomem cuidados especiais, os fluoretos possuem uma alta tendência a se contaminar com o oxigênio durante a fase de crescimento da amostra ou durante a realização de tratamentos térmicos a altas temperaturas em contacto com o ar. Muitos pesquisadores têm usado esta propriedade apresentada principalmente pelo CaF_2, para adicionar propositadamente O^{2-} em suas amostras (veja, por exemplo, ref. [II.50,51]).

Bollmann e colaboradores [II.23] interpretaram seus resultados de condutividade em amostras de CaF_2 e SrF_2 contaminadas com O^{2-} supondo que o oxigênio entra

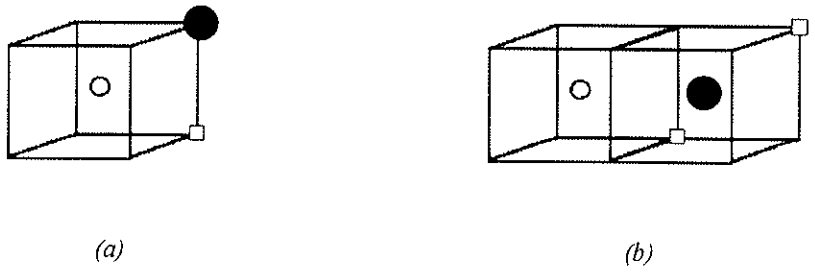


Figura II-:6 Dipolos O^{2-} substitucional - vacância de flúor (a) e O^{2-} intersticial - 2 vacâncias de flúor. O círculo cheio identifica o O^{2-}, o círculo vazio o Ca^{2+} e o quadrado as vacâncias.

substitucionalmente na posição do F^- e uma vacância de flúor é gerada na vizinhança do oxigênio formando um dipolo (vide figura II-6a). Jacobs e Ong [II.52] sugeriram que, além deste complexo, o O^{2-} poderia entrar intersticialmente sendo compensado por duas vacâncias de flúor (vide figura II-6b).

Kitts e Crawford [II.51] observaram que, quando suas amostras de CaF_2 com Gd^{3+} eram contaminadas com O^{2-}, a banda em 130K nos espectros de TSDC, associada aos dipolos nn do gadolínio substitucional, sofria uma redução acentuada enquanto que uma nova banda em cerca de 160K bastante intensa aparecia. Os autores, então, concluíram que estava havendo uma formação de complexos envolvendo ambos os íons de impureza (Gd^{3+} e O^{2-}) e atribuíram esta banda ao complexo T_1 proposto por Reddy e colaboradores [II.52]. Este complexo é composto por um íon de Gd^{3+} substitucional na posição do cálcio, 3 O^{2-} substitucionais em posições de fluor circundando o cátion de impureza e uma vacância de flúor (vide figura II-7a). Um outro complexo de oxigênio com gadolínio (complexo T_2, figura II-7b) havia sido proposto por Reddy e colaboradores mas, como foi discutido por Kitts e Crawford, este último complexo não pode se orientar e, portanto, não pode dar origem a relaxações da polarização do material.

II.5 - Outras impurezas catiônicas trivalentes :

Bem poucos trabalhos existem na literatura sobre os defeitos gerados por outros cátions trivalentes que não o ítrio ou as terras raras. Portanto, é praticamente impossível traçar um quadro geral das características deles a exemplo do que pode ser feito para as terras raras.

As informações mais importantes sobre resultados de EPR e alguns resultados de absorção óptica de outros íons trivalentes nos fluoretos no período anterior a 1980, foram reunidas por Gehlhoff e Ulrici [II.53] num artigo revisão.Os autores conseguiram reunir

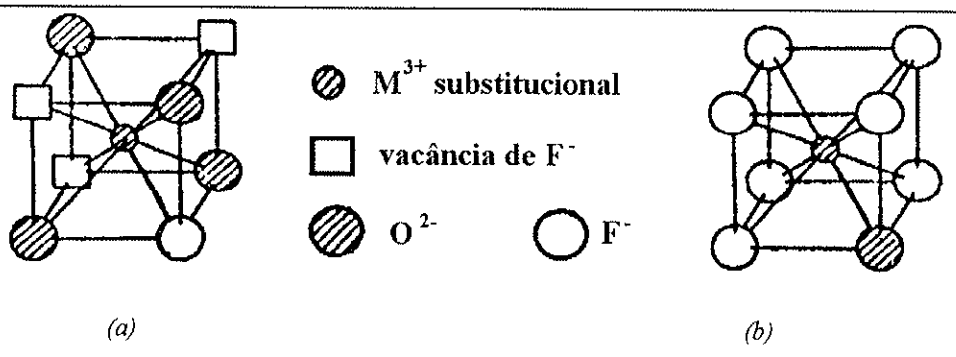


Figura II-7: Complexos formados por oxigênio e gadolínio, T_1 (a) e T_2 (b) [II.51].

informações sobre Cr^{3+}, V^{3+}, Nb^{3+} e Fe^{3+}. Dos dados coletados pelos autores, a conclusão geral que é possível ser tirada é que todos os quatro íons parecem entrar substitucionalmente na posição do cálcio. No entanto, a forma de compensação de cargas para cada um deles ainda permanece incerta. Para o ferro, por exemplo, foi possível encontrar centros de simetria trigonal, atribuídos ao Fe^{3+} , e um centro de simetria tetragonal, atribuído ao Fe^{2+}. O Fe^{3+} no centro trigonal é provavelmente compensado por um F^- em posição de segundo vizinho, originando um dipolo nnn. O V^{3+}, investigado somente no CdF_2, parece formar principalmente precipitados bem pequenos na matriz cristalina. Existem também sinais de pequenas quantidades de V^{3+} dissolvidos na matriz cristalina do fluoreto de cádmio em centros de simetria cúbica, que podem ser devidos ao íon de impureza isolado com a compensação de cargas feita a longas ditâncias. O Cr^{3+} parece produzir um centro com coordenação octaédrica provavelmente gerada por uma deformação bastante grande da rede com uma compensação de cargas não local. Nenhuma discussão é apresentada neste artigo revisão sobre a configuração do Nb^{3+}.

CaF_2 e SrF_2 com Cr^{3+} foram estudados por EPR em amostras irradiadas com raio-X por Alcalá e colaboradores [II.54]. Estes autores confirmaram a coordenação octaédrica do Cr^{3+} devida à distorção local da rede e mostraram que a irradiação cria os centros Cr^{1+} e Cr^{3+} em proporções iguais de forma que a compensação de cargas é dada entre eles sem nescessidade da presença de F^- intersticiais..

Sttarov e colaboradores [II.55] estudaram a adição de 3 mols% de ferro nos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário por espectroscopia Mössbauer e confirmaram a existência do ferro 3+ em posição substitucional ao do cátion da rede com compensação local de cargas, mas não identificaram a simetria do sítio.

O único trabalho considerando a dissolução de Pb^{3+} nos fluoretos foi feito Mikheev e Stepanov [II.56] no BaF_2. Através de medidas de EPR, os autores puderam identificar um centro devido à formação de dipolos nn com este metal trivalente e, mais ainda, que o flúor intersticial parece estar a uma distância menor do íon de impureza substitucional do que os 8 F^- colocados no vértice do cubo.

Referências Bibliográficas:

[II.1] Sorokin, N.I.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **35** (1990), pp.453
[II.2] Shannon, R.D.; *Acta Cryst.* **A32** (1976), pp. 751
[II.3] Axe, J.D.; *Phys. Rev.* **139** (1965), pp. 1215
[II.4] Wyckoff, R.W.G.; *Crystal Structure* (2ª edição, Interscience Publishers) **vol. 1** (1965), pp. 239
[II.5] Hodgman, C.D.; *Handbook of Chemistry and Physics* (1959 - 41ª edição)
[II.6] Tomiki, T. e Miyata, T.; *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969), pp. 658
[II.7] Phillips, J.C.; *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970), pp. 317
[II.8] Hayes, W. (editor); *"Crystals with the Fluorite Structure"* (1974), Clarendon Press, Oxford
[II.9] Catlow, C.R.A., Norgett, M.J. e Ross, T.A.; *J. Phys. C* **10** (1977), pp. 1627
[II.10] Chadwick, A.V.; *Solid State Ionics* **8** (1983), pp. 209
[II.11] Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *J. Physique* **37** (1976), C7-331
[II.12] Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H., *Cryst. Latt. Def.* **8** (1980), pp. 177
[II.13] Chadwick, A.V., Kirkwood, F.G. e Saghafian, J.; *J. Physique* **41** (1980), pp. C6-216
[II.14] Bendall, P. e Catlow, C.R.A.; *J. Physique* **41** (1980), pp. C6-61
[II.15] Dworkin, A.S. e Bredig, M.A.; *J. Phys. Chem.* **72** (1968), pp. 630
[II.16] Schröter, W. e Nöltin, J.; *J. Physique* **41** (1980), pp. C6-20
[II.17] Oberschmidt, J.; *Phys. Rev. B* **23** (1981), pp. 5038
[II.18] Archer, J.A., Chadwick, A.V., Jack, I.R. e Zeqiri, B.; *Solid State Ionics* **9&10** (1983), pp. 505
[II.19] Catlow, C.R.A., Comins, J.D., Germano, F.A., Harley, R.T. e Hayes, W.; *J. Phys. C* **11** (1978), pp. 3197

[II.20] Ippolitov, E.G.; Garashina, L.S. e Maklasklov, A.G.; *Inorg. Mat.* **3** (1967), pp. 59
[II.21] Short, J. e Roy, R.; *J. Phys. Chem.* **67** (1963), pp. 1860
[II.22] Baker, J. M., Davies, E.R. e Hurrell, J.P.; *Proc. R. Soc.* **A303** (1968), pp. 403
[II.23] Bollmann, W., Görlich, P., Hauk, W. e Mothes, H.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **2** (1970), pp.157
[II.24] Stott, J.P. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev. B* **4** (1971), pp. 668
[II.25] Kitts Jr., E.L., Ikeya, M. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev B* **8** (1973), pp.5840
[II.26] Capelletti, R., Okuno, E., Matthews, G.E. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Stat. Sol.* (a) **47** (1978), pp.617
[II.27] Andeen, C., Link, D. e Fontanella, J.; *Phys. Rev. B* **16** (1977), pp. 3762
[II.28] Andeen, C., Fontanella,J.; Wintersgill, M.C.; Welcher, P.J.; Kimble Jr., R.J. e Matthews Jr., G.E.; *J. Phys. C* **14** (1981), pp. 3557
[II.29] Booth, R.J.; Mustafa, M.R. e McGarvey, B.R.; *Phys. Rev. B* **17** (1978), pp. 4150
[II.30] Booth, R.J. e McGarvey, B.R.; *Phys. Rev. B* **21** (1980), pp. 1627
[II.31] Tallant, D.R. e Wright, J.C.; *J. Chem. Phys.* **63** (1975), pp. 2074
[II.32] Moore, D.S. e Wright, J.C.; *J. Chem. Phys.* **74** (1981), pp. 1626
[II.33] Seelbinder, M.B. e Wright, J.C.; J. Chem. Phys. 75 (1981), pp. 5070
[II.34] Cirillo-Penn, K.M. e Wright, J.C.; *Phys. Rev. B* **41** (1990), pp. 10799
[II.35] Cirillo-Penn, K.M. e Wright, J.C.; *J. Lumin.* **48 & 49** (1991), pp. 505
[II.36] Corish, J., Catlow, C.R.A., Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *Phys. Rev. B* **25** (1982), pp. 6425
[II.37] Figueroa, D.; Laredo, E.; Puma, M. e Suarez, N.; *Cryst. Latt. Def.* **9** (1982), pp. 167
[II.38] den Hartog, H.W.; Dorenbos, P. e Postman, W.J.; Phys. Rev. B 34 (1986), pp. 7496
[II.39] Laredo, E., Suarez, N, Galavis, M. E., Bello, A., Puma, M.. e Figueroa, D.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **15** (1987), pp. 271
[II.40] Jouart, J.P. e Oomen, W.J.; *Phys. Stat. Sol. B* **172** (1992), pp. 461
[II.41] Dorenbos, P. e den Hartog, H.W.; *Phys. Rev. B* **31** (1985), pp. 3932
[II.42] Bendall, P.J., Catlow, C.R.A., Corish, J. e Jacobs, P.W.M.; *J. Sol. Stat. Chem.* **51** (1984), pp. 159
[II.43] Welsh, H.K.; *J. Phys. C* **18** (1985), pp;. 5637
[II.44] Cheetham, H.K., Fender, B.E.F., Steele, D., Taylor, R.I. e Willis, T.M.; *Sol. Stat. Comm.* **8** (1970), pp.171
[II.45] Cheetham, H.K., Fender, B.E.F. e Cooper, M.J.; *J. Phys. C* **4** (1971), 3107
[II.46] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V. e Corish, J.; *Rad. Eff.* **75** (1983), pp. 72
[II.47] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V., Greaves, G.N. e Moroney, L.M.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **12** (1985), pp. 193
[II.48] Golubev, A.M., Sobolev, B.P. e Simonov, V.I.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **30** (1985), pp. 181
[II.49] Hull, S. e Wilson, C.C.; *J. Sol. Stat. Chem.* **100** (1992), pp. 101
[II.50] Figueroa, D.R., Chadwick, A.V. e Strange, J.H.; *J. Phys. C* **11** (1978), pp. 55
[II.51] Kitts Jr., E.L. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973), pp. 443
[II.52] Reddy, T.Rs., Davies, E.R., Baker, J.M., Chambers, D.N., Newman, R.C. e Özbay, B.; $_2$ **36A** (1971), pp. 231
[II.53] Gehlhoff, W. e Ulrici, W.; *Phys. Stat. Sol. B* **102** (1980), pp. 11
[II.54] Alcalá, R., Alonso, P.J., Orera, V.M. e den Hartog, H.W.; *Phys. Rev. B* **32** (1985), 4158
[II.55] Sattarov, S.A., Yuldshev, U.Yu., Reiterov, V.M. e Trofimova, L.M.; *Sov. Phys. Sol. Stat.* **32** (1990), pp. 740.
[II.56] Mikheev,Yu. A. e Stepanov, V.G.; *Sov. Phys. Sol. Stat.* **27** (1985), pp. 154

CAPÍTULO III:

CORRENTES DE POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO ESTIMULADAS TERMICAMENTE (TSPC E TSDC)

III.1- Introdução:

Neste capítulo serão inicialmente apresentados alguns dos principais modelos para os mecanismos de polarização e despolarização em sólidos e, em seguida, o procedimento experimental utilizado e os resultados obtidos.

Como parte da estratégia de estudo das soluções sólidas de CaF_2 com AlF_3 ,YbF_3 e LaF_3, as duas técnicas experimentais, quais sejam, TSPC e TSDC, foram combinadas com o intuito de *identificar* fenômenos de polarização e despolarização distintos, permitindo uma interpretação microscópica dos resultados associando-os aos defeitos presentes nestes materiais.

III.2 - Modelos para TSPC e TSDC:

As técnicas experimentais de Correntes de Polarização e de Despolarização Estimuladas Termicamente (TSPC e TSDC, respectivamente), consistem em medir, segundo um programa térmico escolhido previamente, a corrente gerada pela polarização ou despolarização de um sólido dielétrico inserido entre dois eletrodos. O procedimento experimental pode ser genericamente subdividido em 4 etapas: 1) uma diferença de potencial DC de valor V_1 (gerando um campo $\in_1$) é aplicada a uma temperatura inicial T_1; 2) o sistema é resfriado até uma temperatura determinada T_0; 3) à temperatura T_0, a ddp é alterada para um novo valor V_2 (gerando um campo $\in_2$); e 4) a amostra é aquecida de T_0 até T_2, segundo o programa de temperatura escolhido, enquanto a corrente é registrada como função da temperatura sob ação da nova ddp V_2. Quando V_2 é diferente de zero e V_1 é igual a zero, a corrente registrada na fase 4 está associada com a *polarização* do dielétrico, e à técnica experimental é dado o nome de *TSPC*. Se V_1 é diferente de zero e V_2 é zero, durante o aquecimento a *despolarização* do material é que dá origem à corrente medida e a técnica associada denomina-se *TSDC*.

A escolha do programa de aquecimento/resfriamento da amostra e dos valores de V_1, V_2, T_0, T_1 e T_2, junto com outras *condições experimentais* tais como espessura da amostra tipo de eletrodos (geometria e material), área de contato elétrico entre eletrodo e amostra, e tratamentos térmicos, mecânicos e/ou radiológicos prévios à medida dependem basicamente do uso a que se destina a técnica já que, na maioria dos casos, combinações diferentes de uma ou mais destas condições experimentais interferem diferentemente em cada *mecanismo de polarização* servindo, portanto, como forma de *identificar* e *separar* as contribuições de cada um destes mecanismo à polarização e despolarização do material.

A polarização de um sólido dielétrico submetido à ação de um campo elétrico externo pode ocorrer devido a diversos mecanismos de polarização, que podem ser, de uma forma geral, subdivididos em 5 grandes grupos [III.1]:

1. *Polarização eletrônica:* Tem origem na *deformação das camadas eletrônicas* dos átomos/moléculas do material. É o mecanismo mais rápido com tempos de relaxação da ordem de 10^{-15}s.

2. *Polarização atômica*: Possui tempos de relaxação da ordem de 10^{-14} a 10^{-12} s, e é devida à *deformação de moléculas* com ligações heteropolares.

3. *Polarização dipolar:* Ocorre quando da *orientação de dipolos permanentes de origem iônica ou molecular* sob ação do campo. Este mecanismo apresenta uma característica *localizada*, sendo restrito a pequenas distâncias envolvendo apenas alguns

poucos íons ou moléculas que circundam o dipolo. Dependendo das características e propriedades do material e dos dipolos, os tempos envolvidos podem ir de 10^{-12}s até tempos tão longos que nenhuma relaxação é observada dentro das condições da medida.

4. *Polarização translacional ou de carga espacial:* Este tipo de polarização é observada em materiais que possuem *"cargas livres (iônicas ou eletronicas)"* e é devida a *migração e transferência de cargas nos eletrodos* que podem agir como barreiras totais ou parciais. Os tempos de relaxação podem variar de milisegundos até anos. Tal polarização apresenta uma característica tipicamente *não-localizada* dada à necessidade que as cargas têm de se locomover distâncias da ordem da espessura da amostra.

5. *Polarização de interfaces:* Também chamada de polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, é característica de sistemas que possuam inomogeneidades como a policristalinidade da amostra, formação de defeitos lineares e planares ou durante a cristalização ou por efeito de tratamentos térmicos e/ou mecânicos. Tal mecanismo está relacionado com o *acúmulo de cargas nas interfaces* devido a *diferenças nos parâmetros da condução* (constantes dielétricas e mobilidades dos portadores) entre as fases. Possui tempos característicos semelhantes aos mecanismos do grupo anterior.

6. *Polarização de carga espacial de origem extrínseca ("homocarga"):* Polarizações adicionais que aparecem geralmente quando os campos elétricos usados são muito intensos (algumas centenas de kV/mm, dependendo do material). Tais polarizações podem ser criadas, por exemplo, por injeção direta de cargas dos eletrodos ou por rompimento dielétrico da atmosfera que circunda o sistema ou por bombardeamento com elétrons, entre outros. Difere dos mecanismos anteriores que são todos devidos a migração ou rotação de *cargas internas* ao dielétrico.

Os mecanismos mencionados nos grupos 1 e 2, por serem muito rápidos, na quase totalidade das situações experimentais respondem praticamente instantaneamente ou, no mínimo, dentro de um período de tempo muito curto, a qualquer mudança no campo aplicado, durante praticamente todo intervalo de temperatura da medida. Levando-se em conta que normalmente a amostra é mantida por um certo tempo à temperatura na qual o campo foi mudado (este tempo pode variar de poucos minutos até horas, dependendo da situação), tais fenômenos não são normalmente detectados durante a fase de aquecimento/resfriamento da amostra. Na verdade, quando tais fenômenos são de interesse para o trabalho, outros métodos experimentais, como medidas do índice de refração do material, por exemplo, são mais indicados.

Os efeitos mencionados no grupo 6, se não passíveis de serem evitados, são, em muitos casos, possíveis de serem controlados variando-se algumas condições experimentais tais como geometria/material do eletrodo, condições de limpeza das superfícies na preparação da medida, comportamento com intensidade do campo, para campos muito intensos, efeitos de diferentes atmosferas e outros.

Desta forma, os mecanismos que contribuem com a maior parcela da relaxação da polarização durante o aquecimento e resfriamento do material na grande maioria dos sólidos iônicos são os mecanismos enumerados nos grupos 3, 4 e 5. São também os mecanismos mais complexos de serem identificados no sentido de distinguir entre eles. Além de normalmente ocorrerem na mesma região de temperaturas, os diversos modelos prevêem comportamentos similares aos das correntes medidas como função da temperatura, principalmente durante a despolarização da amostra.

Nos tópicos subseqüentes serão discutidos os principais modelos para alguns destes mecanismos, enfatizando as possíveis diferenças de comportamento com as *condições experimentais,* com o intuito de usá-las para identificar cada relaxação.

III.2.1- TSDC Dipolar:

O primeiro modelo para a despolarização devida a dipolos permanentes de um material previamente polarizado, foi desenvolvido por Bucci e Fieschi [III.2][1] em 1964. Este modelo supõe que a quantidade de dipolos é baixa o suficiente para que seja possível ignorar a interação entre eles e que o mecanismo de desorientação dos dipolos se dá segundo o modelo de Debye. O decaimento da polarização P(t), após a remoção do campo em t=0, pode ser escrito como:

$$P(t) = P_e \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \qquad \text{(III.1)}$$

onde P_e é a polarização de equilíbrio obtida durante a fase de aplicação do campo e τ é o tempo de relaxação da reorientação dos dipolos. A densidade de corrente J(t) é dada por

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \qquad \text{(III.2)}$$

Como τ é uma função da temperatura e a temperatura é uma função do tempo, tem-se que, integrando III.2

$$P(t) = P_e\left[\exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau(T(t'))}\right)\right] \qquad \text{(III.3)}$$

A forma como a temperatura varia com o tempo é uma condição experimental determinada, na maioria dos casos, pela aplicação a que se destina a medida. Sem perda de generalidade, considerando-se que a temperatura varia linearmente com o tempo,

$$T(t) = T_o + qt \qquad \text{(III.4)}$$

onde q é a taxa de aquecimento. Para os sólidos iônicos o tempo de relaxação dos dipolos (supostos idênticos e não interagentes) segue um comportamento do tipo Arrhenius.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \qquad \text{(III.5)}$$

onde τ_O é o tempo de relaxação característico (para $T \rightarrow \infty$) e E é a energia de ativação que, no modelo de Debye, corresponde a altura da barreira de potencial existente entre posições simetricamente equivalentes porém que produzem orientações espaciais diferentes para o dipolo em relação à direção do campo elétrico aplicado. Combinando III.3, III.4 e III.5 em III.2, a corrente dipolar durante uma medida de TSDC é dada por:

$$J_D(T) = \frac{P_e}{\tau_o}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\exp\left[-\frac{1}{q\tau_o}\int_{T_o}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right] \qquad \text{(III.6)}$$

Esta expressão, representa uma banda assimétrica que inicialmente cresce à medida que os dipolos readquirem mobilidade suficiente, passa por um máximo a uma temperatura T_m e, finalmente, decresce mais rapidamente para temperaturas altas quando a taxa de

[1] Estes autores chamaram a técnica experimental de ITC (Correntes Termoiônicas). No entanto, optou-se por identificá-la por TSDC (Correntes de Despolarização Estimuladas Termicamente) por razões de clareza do nome.

desorientação torna-se alta, exaurindo os dipolos polarizados. A primeira exponencial domina na região de temperaturas baixas ($T \leq T_m$), sendo associada com o aumento da mobilidade dos dipolos, e a segunda exponencial é responsável pela queda mais acentuada, já que a intergral da exponencial cresce. A intensidade da corrente é diretamente proporcional a P_e e, da expressão III.6, nota-se que os parâmetros que afetam a forma da curva são o tempo de relaxação característico dos dipolos τ_0, a energia de ativação E e a taxa de aquecimento q, que é um parâmetro experimental. A temperatura de máximo T_m pode ser obtida de III.6 fazendo-se

$$\left.\frac{dJ_D(T)}{dT}\right|_{T=T_m} = 0 \qquad \text{(III.7)}$$

obtém-se, então:

$$T_m = \left[\frac{E}{k} q\, \tau_o \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(III.8)}$$

A expressão anterior revela que a posição da banda é independente da temperatura de polarização, desde que T_p tenha sido escolhida de forma a satisfazer a condição $t_p \gg \tau(T_p)$.

A polarização de equilíbrio P_e deve ser altamente dependente i) das condições de polarização aplicadas ao dielétrico, quais sejam: a temperatura de polarização T_p, o campo polarizante aplicado $\in$, o tempo de polarização t_p, o programa de temperatura usado para o processo de resfriamento até a temperatura T_0 e o tempo t_0 durante a qual a mostra fica armazenada a temperatura T_0 antes do início do aquecimento; e ii) das propriedades internas do sólido tais como: concentração da espécie dipolar em questão N, do momento de cada dipolo μ, e das possíveis orientações para o referido dipolo na matriz cristalinas em questão, caracterizado por um fator geométrico s.

De fato, à exceção da região de baixíssimas temperaturas e altos campos ($\mu\in \gg kT_p$) e considerando que: i) o tempo de polarização escolhido é tal que $t_p \gg \tau(T_p)$ de forma a permitir que todos os dipolos sejam polarizados, ii) a amostra é mantida a uma temperatura de polarização constante durante o tempo t_p e depois é instantaneamente resfriada até T_0, e iii) nenhuma perda da polarização se dá enquanto a amostra se encontra armazenada a temperatura T_0 (ou seja, $t_0 \gg \tau(T_0)$), a polarização de equilíbrio pode ser escrita como:

$$P_e(T_p) = \frac{sN\mu^2\kappa \in}{kT_p} \equiv P_e(T_0) \qquad \text{(III.9)}$$

onde $P_e(T_0)$ é a polarização de equilíbrio em T_0 e $\kappa\in$ é o campo elétrico local. Da expressão III.9, nota-se que uma banda que obedeça este modelo deve ter sua intensidade diretamente proporcional ao campo aplicado desde que o campo não seja intenso o suficiente para que ocorram efeitos de saturação.

No entanto as condições i), ii)e iii) mencionadas anteriormente, nem sempre são fáceis de serem seguidas. Neste caso a polarização de equilíbrio em T_0 deve ser reescrita como [III.1]:

$$P_e(T_0) = P_e(T_p).H(T_0, T_p, t_0, t_p) \qquad \text{(III.10)}$$

onde a função H caracteriza o "estado de preenchimento" durante a fase de polarização. H pode ser escrita como:

$$H(T_o, T_p, t_o, t_p) = \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t_p}{\tau(T_p)} - \frac{1}{q}\int_{T_p}^{T_o} \frac{dT}{\tau(T)} \right] \right\} \exp\left(-\frac{t_o}{\tau(T_o)} \right) \qquad \text{(III.11)}$$

Na expressão III.11, o primeiro termo determina o grau da polarização produzida pelo campo durante o tempo t_p enquanto a temperatura era mantida constante em T_p e durante a fase do resfriamento de T_p até T_0. O segundo termo responde pela perda de polarização durante o armazenamento a temperatura T_0.

As expressões acima valem para o caso de haver um único tipo de dipolo caracterizado por um valor de τ_0 e de E e que os dipolos sejam não interagentes, condição válida apenas para soluções diluídas. No entanto, para a maioria dos sólidos, são encontradas mais de uma relaxação associadas a diferentes tipos de defeitos dipolares. Em muitas situações as relaxações se dão em temperaturas suficientemente diferentes de forma a poder considerar cada relaxação separadamente ou, na pior das hipóteses, em temperaturas que permitam a separação de cada banda por métodos experimentais.

Quando as relaxações são muitas e superpostas dentro de uma mesma faixa estreita de temperatura dando origem a uma banda mais larga, normalmente considera-se que os dipolos são representados por um tempo de relaxação com uma distribuição ou na energia de ativação E ou no tempo de relaxação característico τ_0 ou em ambos.

Distribuições em τ_0 são geralmente encontradas em polímeros onde a não uniformidade da estrutura causa diferenças, por exemplo, no volume para rotação dos grupos polares ou nas diferentes possibilidades de modos de vibração [III.3]. Shelley e Miller [III.4] mostraram que o efeito de aumento de concentração dos dipolos dentro de um sólido iônico e, conseqüentemente, a necessidade de considerar as interações dipolo-dipolo, é equivalente a considerar uma distribuição do tipo Gaussiana na energia de ativação E e que, à medida que a concentração aumenta, a distribuição se alarga. Nestes tipos de materiais, as relaxações observadas não obedecem mais os comportamentos discutidos anteriormente para o modelo de Bucci-Fieschi, sendo que as relaxações são muito mais sensíveis às condições de polarização. A título de exemplo, Valerio e Blak [III.5] mostraram que a temperatura de máximo de algumas das relaxações observada na fluorita (CaF_2 natural) aumentava com o aumento da temperatura de polarização até um valor de saturação ao mesmo tempo que a intensidade da banda também crescia.. Os autores atribuiram tal efeito à existência de uma distribuição nas energias de ativação das entidades dipolares relacionadas a esta banda. Para temperaturas de polarização baixas, só a fração de dipolos com energia menor tem mobilidade suficiente e se polariza. À medida que a temperatura de polarização aumenta, um maior número de dipolos com energias cada vez maiores adquire mobilidade suficiente para se polarizar até que, a partir de uma certa temperatura, todas as entidades dipolares podem se orientar. Desta temperatura em diante, nenhum aumento da intensidade ou variação da posição da banda são observados.

Considerando-se a existência de uma distribuição nos valores de E, a polarização da amostra pode ser escrita por:

$$P(t) = \int_0^{\infty} P_i(t, E)\, dE \qquad \text{(III.12)}$$

onde $P_i(t,E)$ representa a fração da polarização dos dipolos com energia de ativação entre E e E+dE com um tempo de relaxação dado por III.5. Levando em conta as condições de polarização representadas por uma função H(E) semelhante a III.11 que determinará o

estado de "preenchimento" da polarização da fração de dipolos com energia entre E e E+dE, podemos escrever para P(t):

$$P(t) = P_e(T_p)\int_0^{\infty} g(E)\,H(E)\exp\left[-\frac{1}{\tau_0}\int_0^{t}\exp\left(-\frac{E}{kT(t')}\right)dt'\right]dE \qquad \text{(III.13)}$$

onde g(E) é a função de distribuição em energias de ativação já normalizada. Considerando que o programa de aquecimento durante a fase da despolarização é do tipo linear segundo a expressão III.4, diferenciando III.13, a densidade de corrente é dada por:

$$J_D(T) = \frac{P_e(T_p)}{\tau_0}\int_0^{\infty} g(E)H(E)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\exp\left[-\frac{1}{q\tau_0}\int_{T_0}^{T}\exp\left(-\frac{E}{kT'}\right)dT'\right]dE \qquad \text{(III.14)}$$

É interessante notar que, independente do tipo de distribuição g(E) e das condições de temperatura e tempo de polarização, a intensidade da corrente medida continua diretamente proporcional a $P_e(T_p)$ e, portanto, ao campo aplicado. Fica evidente também, da expressão III.14, que a forma e a posição da banda são fortemente dependentes da distribuição g(E) e das condições de tempo e temperatura de polarização e tempo e temperatura de armazenamento, representadas por H(E).

Maiores discussões sobre as possíveis funções de distribuição bem como dos métodos de determinação dos vários parâmetros associados às relaxações dipolares, podem ser encontrados nas referências [III.1], [III.6] e [III.7].

III.2.2- TSPC Dipolar:

Na TSPC, o dielétrico é resfriado até T_0 sob condição de campo nulo (V_1=0). Nesta temperatura o campo é aplicado ($V_2 \neq 0$) durante um certo tempo de forma a permitir a relaxação de toda polarização dos grupos 1 e 2 e aquelas cuja mobilidade são apreciáveis a esta temperatura. A amostra é aquecida, então, segundo um certo programa de temperaturas T(t), simultaneamente com o registro da corrente de polarização.

O crescimento da polarização de um dielétrico submetido a um campo externo aplicado em t=0 e mantido até $t \rightarrow \infty$ pode ser escrito por :

$$P(t) = P_e\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad \text{(III.15)}$$

Considerando-se as mesmas hipóteses do modelo de Bucci-Fieschi para a despolarização quais sejam: i) dipolos suficientemente diluídos de forma que a interação dipolo-dipolo é desprezada, ii) tempo de relaxação τ dos dipolos segue um modelo do tipo Arrhenius (expressão III.5), e iii) a intensidade do campo polarizante é tal que a dependência de P_e com T pode ser dada por uma expressão similar à III.9

$$P_e(T) = \frac{sN\mu^2 \in}{kT} \qquad \text{(III.16),}$$

a densidade de corrente de polarização pode ser escrita como:

$$J_P(t) = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\left\{P_e(T)\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right)\right]\right\} \qquad \text{(III.17)}$$

Se T(t) é da forma representada na expressão III.4, Moran e Fields [III.8] obtiveram a seguinte solução de III.17:

$$J_P(T) = \left\{ \frac{1}{\tau(T)} \exp\left[-\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{q\tau(T')} \right] \right\} \left\{ \int_{T_0}^{T} \frac{P_e(T')}{\tau(T')} \exp\left(\int_{T_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) dT' \right\} - \frac{P_e(T)}{\tau(T)} \qquad \text{(III.18)}$$

Esta expressão representa uma banda semelhante em posição e intensidade e em sentido oposto aquela representada pelo modelo de Bucci-Fieschi (expressão III.6) com uma corrente reversa na região de altas temperaturas dada basicamente pelo segundo termo da expressão III.18 relacionado com a diminuição da polarização de equilíbrio com o aumento da temperatura.

Esta natureza de corrente transiente é característica da polarização dipolar observada também em outros fenômenos cuja natureza dos mecanismos de polarização possam ser considerados de efeito localizado.

III.2.3- TSPC e TSDC e o movimento de "cargas livres":

Existem vários modelos para a polarização e despolarização de um dielétrico relacionadas com o movimento de "cargas livres". Cada um destes modelos parte de considerações às vezes muito específicas para um determinado arranjo experimental ou para um determinado tipo de amostra tratada previamente de uma certa forma. Além deste fato, dependendo do tipo de portador de carga (elétrons/buracos ou íons), foram desenvolvidos modelos diferentes.

No modelo de Müler [III.9], a amostra é isolada eletricamente dos eletrodos metálicos por finas folhas de teflon ou mylar, por exemplo. As principais hipóteses para o modelo são: i) O efeito da difusão pode ser desprezado permitindo que, na polarização, as cargas possam se agrupar em regiões muito estreitas próximas aos eletrodos; ii) Durante o resfriamento da amostra, cargas eletrônicas são capturadas em armadilhas próximas aos eletrodos e cargas iônicas ficam retidas em suas posições devido à diminuição da mobilidade; iii) A despolarização não é dada pela redistribuição das cargas acumuladas nos eletrodos mas por pequenos deslocamentos das cargas de equilibrio presentes no interior do material.

Tal modelo, de restrita aplicabilidade, prevê uma densidade de corrente de polarização e despolarização bastante similar ao obtido para o caso dipolar: bandas localizadas em determinadas temperaturas, que dependem da forma da distribuição de cargas e das características da amostra, de mesma intensidade e sentidos opostos.

Em sólidos submetidos a irradiação ou iluminação, ou injeções de cargas, o longo tempo de vida da polarização tem sido atribuído ao processo de captura e liberação de elétrons e/ou buracos e as densidades de correntes de polarização e despolarização observadas nestes dielétricos vêm sendo interpretadas com base nestes fenômenos. Zolotaryov e outros [III.10] foram os primeiros a propor um modelo para a TSDC associada a este fenômeno considerando o caso no qual a recaptura dos portadores é rápida. Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos considerando outros casos específicos, mas uma das conclusão observadas em todos eles é que a temperatura de máximo da banda é altamente dependente da concentração inicial de portadores armadilhados e, portanto, das condições de irradiação e/ou iluminação e polarização da amostra.

Bastante semelhante à situação descrita anteriormente é o caso dos processos de polarização e despolarização que ocorrem em materiais amorfos, onde a mobilidade

reduzida dos portadores não necessariamente está ligada diretamente com o armadilhamento destes portadores, mas pode ser devida a outros mecanismos de transporte tipicamente mais lentos como é o caso do mecanismo de "hoping"[III.1]. Na prática, este processo pode ser considerado como um esvaziamento ou preenchimento gradual das armadilhas.

Como ambos os fenômenos microscópicos produzem sinais de mesmo comportamento, é preciso um pouco de cuidado na interpretação de uma determinada relaxação do espectro em termos do preenchimento e esvaziamento de armadilhas. Nestes casos, outros tipos de testes que produzam comportamentos diferentes são necessários para separar estes dois fenômenos como, por exemplo, efeito da iluminação antes ou durante a medida. A identificação só fica completa quando se estabelece uma correspondência unívoca do fenômeno microscópico com a resposta macroscópica do sistema.

Quando o material possui inomogeneidades, os processos de polarização e despolarização que envolvam o acúmulo de cargas (em geral, iônicas) nas interfaces entre fases do material com parâmetros de condução diferentes assumem um papel importante. Tal mecanismo é conhecido como polarização de Maxwell-Wagner-Sillars e, levando em conta que as inomogeneidades são inclusões do tipo elipsoidais, Laredo e colaboradores [III.11], mostraram que as densidades de correntes de polarização e de despolarização têm um comportamento parecido com o das bandas dipolares: a polarização e a despolarização ocorrem à mesma temperatura com uma intensidade que depende das propriedades de condução das fases e do tamanho e concentração das inclusões.

De todos os vários mecanismos de polarização e despolarização associados ao movimento de cargas , existe um deles que todos os trabalhos existentes na literatura concordam que deve ocorrer em todos os materiais: a condução ôhmica, que assume nomes diversos tais como condução de escuro, condução de equilíbrio e condução iônica, no caso de sólidos iônicos. Nos modelos anteriores considerou-se sempre que este mecanismo não contribui ou que, no mínimo, a região de temperatura na qual a condução iônica passa a ser predominante, não é a mesma da região onde o processo específico atua. Isto nem sempre é verdade e muitos autores têm notado a presença de bandas de despolarização em certos sólidos iônicos que são, em geral, muito intensas (algumas ordens de grandeza maiores que as relaxações dipolares) e cuja posição em temperatura sempre cresce com a temperatura de polarização.

A condução ôhmica nos sólidos iônicos sempre se processa via mecanismos que envolvam o transporte de íons e/ou vacâncias através do material com troca ou não de cargas nos eletrodos, dependendo da existência ou não de um isolante entre o eletrodo e a amostra (considerando que nenhum tipo de tratamento que crie cargas ou injete cargas foi usado). No caso de eletrodos isolados da amostra, o acúmulo de cargas é parcial até que o campo externo seja anulado pela distribuição de cargas próximas ao eletrodo. Portanto, durante uma medida de TSPC na qual a amostra é aquecida simultaneamente com a aplicação do campo, a densidade de corrente registrada (proporcional a variação da polarização) inicialmente cresce seguida de uma diminuição quando o campo interno gerado pelo deslocamento das cargas compensa o campo aplicado. Durante uma medida de TSDC, por outro lado, onde a corrente de despolarização do dielétrico previamente polarizado é registrada à medida que é aquecido, uma banda também deve ser observada, relacionada com a redistribuição ao acaso das cargas armazenadas próximas ao eletrodos.

Quando, no entanto, eletrodos metálicos são utilizados em contacto direto com a amostra, a troca de cargas próxima aos eletrodos é permitida e, durante uma medida de polarização a corrente iônica terá um comportamento sempre crescente, já que novas "cargas livres" são geradas termicamente no material [III.6]. Considerando que um único

tipo de íon ou vacância contribua para esta condução iônica, a condutividade $\sigma(T)$ é dada pela teoria usual da condução em dielétricos por:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T}\exp\left(-\frac{g_m + g_f}{kT}\right) \qquad \text{(III.19)}$$

onde g_m e g_f são as energias livre de Gibbs para a migração e formação ou liberação da carga, respectivamente. Sob ação de um campo elétrico aplicado $\in$, a densidade de corrente registrada durante uma medida de TSPC é dada por:

$$J_p^c(T) = \in\sigma(T) = \frac{\sigma_0 \in}{T}\exp\left(-\frac{g_m + g_f}{kT}\right) \qquad \text{(III.20)}$$

O comportamento desta densidade de corrente difere sensivelmente da polarização dipolar. Ela representa um comportamento "estacionário" sempre crescente, enquanto a polarização dipolar apresenta um comportamento de transiente.

Esta diferença importante permite identificar de forma clara, a partir de medidas combinadas de TSPC e TSDC a contribuição da condução iônica à polarização da amostra separando-a das contribuições devidas à polarização dipolar e aos outros mecanismos mencionados anteriormente cuja TSPC tem um comportamento de "transiente" [III.11].

III.3 - Procedimento Experimental:

Como parte da estratégia empregada no estudo das soluções sólidas de CaF_2 com AlF_3, YbF_3 e LaF_3, as técnicas de TSPC e TSDC foram combinadas com o intuito de identificar e separar a contribuição da condução iônica, esclarecendo as relaxações observadas nestes materiais.

As amostras de CaF_2 escolhidas para o estudo são as seguintes: pura, em soluções com apenas um dos fluoretos de alumínio, itérbio ou lantânio, em soluções sólidas com todas as três combinações de dois destes fluoretos, ou com os três fluoretos dissolvidos na matriz do CaF_2. Desta forma, foi possível estudar os defeitos gerados por cada um deles individualmente, bem como as possíveis interações entre eles, como função dos diferentes raios iônicos, e a formação de defeitos mistos.

III.3.1 - Arranjo experimental:

As medidas de TSDC foram realizadas polarizando as amostras sempre em cerca de 370 K por tempos em torno de 3 minutos com campos polarizantes entre 0,5 e 2,5 kV/mm. A amostra era então resfriada o mais rápido possível até a temperatura do N_2 líquido. A curva de resfriamento, típica do arranjo experimental, não é linear, possuindo um perfil exponencial com um resfriamento bastante rápido logo que se adiciona o nitrogênio líquido podendo atingir taxas de cerca de 10 K/s. Em torno de 80 K, o campo polarizante era desligado e a amostra era mantida a temperatura do nitrogênio líquido por cerca de 20 a 30 minutos de forma a permitir que toda polarização com mobilidade suficiente relaxasse. A amostra era curtocircuitada através de um eletrômetro. O programa de aquecimento escolhido foi o linear com taxas de aquecimento próximas de 0,1K/s.

As medidas de TSPC foram realizadas sempre dentro de um "ciclo térmico" que compreendia a medida de TSPC propriamente dita seguida de uma medida de TSDC. Após

o resfriamento da amostra até a temperatura do N_2 líquido, o campo polarizante era ligado (a tensão de polarização foi sempre fixada em ±100V) enquanto a amostra era mantida a esta temperatura o tempo suficiente para a relaxação da polarização inicial. Sob ação do campo, a amostra era aquecida linearmente até 450K a medida que a corrente de polarização era registrada. Ainda sob ação do campo, a partir de 450K, a amostra era novamente resfriada de volta até 77K. Nesta temperatura, o campo era desligado e a amostra era aterrada via eletrômetro permanecendo o tempo suficiente pra que a polarização ainda com mobilidade relaxasse. A medida de TSDC era então realizada nas mesmas condições de taxa de aquecimento até cerca de 500K. Tal combinação das duas técnicas permite separar a contribuição da condutividade iônica que, durante o primeiro aquecimento sob ação do campo, da origem a uma densidade de corrente monotonicamente crescente com a temperatura enquanto que outros fenômenos, como a relaxação dipolar, origina bandas. Durante o segundo aquecimento da amostra previamente polarizada (despolarização), sob condição de campo nulo, ambos os mecanismos dão origem a bandas no espectro de TSDC. Tanto nestes ciclos térmicos quanto nas medidas de TSDC somente, descritas no parágrafo anterior, foi utilizada uma atmosfera de nitrogênio ultrapuro em pressões da ordem de 20 mbar, que cumpre dois papeis importantes: i) melhora a troca de calor entre o porta amostra e sistemas de aquecimento e resfriamento ajudando a uniformizar a temperatura na amostra evitando gradientes, e ii) evita a ruptura dielétrica do ar no interior da câmara nos momentos em que se faz necessário ligar o campo polarizante.

Em ambos os procedimentos adotados o arranjo experimental básico era o mesmo. O criostato e sistema porta-amostras é o mesmo já utilizado no trabalho de mestrado[III.12]. Consta de uma tampa cilíndrica na qual estão colocados os passadores para as conexões elétricas e sensores de temperatura. Tais conectores são isolados eletricamente da parte metálica da tampa através de um bloco de teflon. Na parte inferior deste bloco, interno à câmara, são fixadas duas hastes de aço inox de cerca de 20 cm de comprimento, que mantêm a amostra na vertical entre os dois eletrodos de alumínio. No eletrodo ligado ao terra do sistema, é fixado um termopar de ferro-constantan que também foi isolado eletricamente deste eletrodo por finas folhas de mica. A isolação do termopar é necessária para evitar introdução de ruídos externos na corrente que é extremamente baixa (da ordem de 10^{-14}A) prejudicando a resolução do sistema e também para evitar danos ao sensor de temperatura, caso haja ruptura dielétrica da amostra durante a polarização. A parte superior da tampa é coberta por um outro cilindro de aço inox, formando uma gaiola de Faraday, com apenas quatro pequenos furos por onde passam os fios de conexão (vide figura III-1).

Este conjunto conectado à tampa do criostato é fixado em uma flange de forma que a haste com os eletrodos fiquem colocadas dentro de um tubo de aço inox de cerca de 30 cm de comprimento por 8 cm de diâmetro. Nas laterais deste tubo, logo abaixo da flange de fixação da tampa, estão as entradas e saídas de ar do sistema onde estão conectados o sistema de vácuo e um cilindro de nitrogênio gasoso ultrapuro. Todo o criostato é fixado em uma mesa que contém uma abertura de forma a que o tubo de aço inox fique livre na parte inferior da mesa. Através desta porção livre do tubo, é controlada a temperatura da amostra externamente à câmara utilizando-se ou uma garrafa criogênica com N_2 líquido, para a fase do resfriamento, ou um forno de fabricação própria, para o aquecimento.

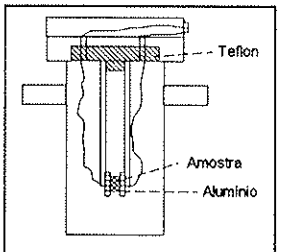


Figura III-1: Esquema da câmara porta-amostras.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica Edwards EDM-2 de duplo estágio, para a fase de pré-vácuo, e uma bomba difusora refrigerada a ar WED-170A, para a fase de alto-vácuo. Com o intuito de reduzir a quantidade de vapor de óleo no

interior da câmara, duas "armadilhas" foram projetadas e construídas. A primeira delas, colocada logo na saída da bomba difusora, nada mais é do que um anteparo metálico que cobre a maior parte da direção paralela ao eixo vertical da bomba evitando que jatos diretos de vapor de óleo possam penetrar no sistema. Este anteparo metálico é fixado internamente ao tubo de sustentação por pequenas abas soldadas. Externamente, foram fixadas abas de cobre com o intuito de resfriar o dispositivo. Logo em seguida, o sistema possui uma armadilha de nitrogênio líquido que condensa qualquer vapor que porventura passe pelo dispositivo anterior. Dois medidores de vácuo, um para a fase de pré-vácuo e outro para o alto-vácuo, são colocados estrategicamente e monitoram as condições de operação do sistema. Com este conjunto, consegue-se pressões de até cerca de $4x10^{-5}$ mbar no interior da câmara com um tempo de recuperação do vácuo após uma troca de amostra, por exemplo, de cerca de 30 minutos.

A eletrônica do sistema é composta por: i) um multímetro digital HP 3478A, utilizado para o registro da tensão do termopar; ii) uma fonte de alta tensão Tectrol TCH 3000 utilizada na polarização das amostras nas medidas de TSDC; iii) um eletrômetro Keithley 617, para o registro da corrente e que possui uma fonte de tensão interna de ±100 V de baixo ruído usada nas medidas de TSPC para a aplicação do campo polarizante, visto que tal fonte pode ser ligada em série com a parte medidora de corrente; e iv) um microcomputador padrão AT de 6Mhz, equipado com uma porta GPIB[2] que permite a aquisição de dados direto do multímetro e do eletrômetro que possuem tal saída de comunicação. O cartão controlador GPIB instalado no microcomputador é de fabricação nacional da STD, modelo 8410, que vem equipado com uma série de "handlers" de operação deste cartão para várias linguagens de programação. Como parte do projeto, foi desenvolvido um programa de aquisição de dados usando estes recursos em linguagem BASIC. No apêndice A é apresentada uma listagem do programa junto como algumas considerações gerais sobre a sua concepção e operação.

Algumas características técnicas gerais do sistema são: i) medidas de corrente com sensibilidade de até 10^{-16} A; ii) transformação da leitura da tensão do termopar em temperaturas (em K) através de função polinomial de grau 7 que fornece desvio de, no máximo, 0,5% entre valor tabelado e valor calculado na faixa de 73 a 770 K; iii) exibição gráfica em resolução VGA colorida das curvas de temperatura e corrente como função do tempo, com escalas definidas pelo usuário e mudanças de escala automática em potências de dez para a curva de corrente; iv) taxa de amostragem dos dados controladas pelo usuário e mutável durante a medida com exibição dos valores de tempo, temperatura, corrente e taxa de aquecimento "instantânea", permitindo um controle adequado do programa de aquecimento. (Com a exibição simultânea do valor de taxa de aquecimento, consegue-se uma reprodutibilidade melhor das medidas com uma variação menor que 5% na taxa de aquecimento instantânea entre pontos diferentes da mesma medida); v) área de contacto entre eletrodo e amostra da ordem de 62 mm^2 (≈8,9 mm de diâmetro), com possibilidade de utilização de amostras maiores sem qualquer necessidade de mudanças no sistema; e vi) faixa de operação do sistema de 77K até 500K, temperatura máxima limitada pela presença do bloco de teflon.

---

[2] GPIB é uma sigla que significa General Pourpouse Interfacial Bus e é um padrão de comunicação de dados entre vários tipos de equipamentos estabelecidos na norma IEEE-488. Também conhecida pela sigla HP-IB.

III.3.2- Preparação das amostras:

As amostras de CaF_2 com AlF_3, YbF_3 e LaF_3 foram crescidas pelo método de Stockenbarger no Departamento de Química da Universidade de Kent em Canterbury, Inglaterra em colaboração com o Prof. Dr.Alan V. Chadwick.

Os dos fluoretos, sob forma de pó, eram misturados nas proporções desejadas e inseridos em um cadinho de grafite. Com o objetivo de eliminar traços de humidade, uma pequeníssima quantidade de PbF_2 era adicionado a mistura.O cadinho era, então, colocado suspenso dentro de um tubo de quartzo e vedado em ambas as extremidades e envolto em atmosfera de argônio. Através de um sitema motorizado era possível controlar a velocidade de crescimento. As velocidades de crescimentos usadas foram entre 0,3 e 0,4 mm/min.

As amostras assim crescidas possuem cerca de 5 cm de altura por 1 cm de diâmetro. Aquelas cuja aparência externa era opaca foram recrescidas até apresentarem ao menos uma região de aparência homogênea. Entre um tipo de solução e outro, ao menos duas amostras de CaF_2 "puro" era crescido com o intuito de limpar o cadinho de qualquer traço da solução anterior.

		Al^{3+}		Yb^{3+}		La^{3+}	
#	Amostra	X inicial	X análise	X inicial	X análise	X inicial	X análise
653	P	------	------	------	------	------	------
661	A	0,1	0,043	------	------	------	------
669	L	------	------	------	------	0,1	
673	Y	------	------	0,1		------	------
677	AY	0,1	0,0046	0,1	0,106	------	------
682	AL	0,1	0,0052	------	------	0,1	0,071
744	LY	------	------	0,1	0,065	0,1	0,059
686	ALY	0,1	0,021	0,1	0,069	0,1	0,14

Tabela III.1: Frações molares das misturas antes do crescimento (X inicial) e frações molares obtidas com análise por ativação com nêutrons no IPEN-SP (X análise), ambas em mols %.

Na tabela III.1 são apresentadas as amostras estudadas com suas respectivas frações molares inicialmente colocadas e as obtidas por análise por ativação com nêutrons feitas no IPEN-SP. Pode-se notar que a concentração obtida de terras raras é bem próximas das inicialmente colocadas enquanto que para o alumínio, a máxima concentração conseguida foi de cerca de 0,043 mol%. É importante salientar que, apesar de não estar apresentado na tabela, a contaminação por impurezas acidentais é praticamente inexistente em todas as amostras sendo que o maior índice de contaminação obtido foi para a amostra pura com somente cerca de 0,08 ppm de Eu^{3+}, conforme relatório da análise.

Amostra	d (±0,02mm)	A (mm^2)	f
P	0,64	50,9±0,8	1,30±0,03
A	0,27	55,9±0,8	0,75±0,02
L	0,40	61,9±0,3	1,00±0,02
Y	0,40	61,9±0,3	1,00±0,02
AY	0,46	61,9±0,3	1,15±0,02
AL	0,40	57,9±0,8	1,07±0,02
LY	0,40	61,9±0,3	1,00±0,02
ALY	0,75	56,9±0,8	2,04±0,04

Tabela III.2: Espessuras (d), área de contacto com os eletrodos(A) e fatores de correção(f) normalizados para x=0.4mm e área igual a área do eletrodo. Estes fatores de correção foram usados para a normalização dos espectros de TSPC/TSDC.

Para as medidas de TSPC e TSDC, os cristais crescidos foram clivados e lixados até ficarem com espessuras menores do que 0,8 mm. Na tabela III.2 que segue, são apresentadas as características geométricas das amostras. Visto que cada amostra possui uma forma diferente, a área útil

apresentada na tabela III.2 é a área efetivamente em contacto com os eletrodos. Levando em conta a espessura e área util, foram calculados os "fatores de correção" para as medidas de TSPC/TSDC, normalizados para uma espessura de 0.4 mm e área igual à área do eletrodo. Estes fatores também são apresentados na tabela III.2.

III.4 - Resultados:

III.4.1 - TSDC:

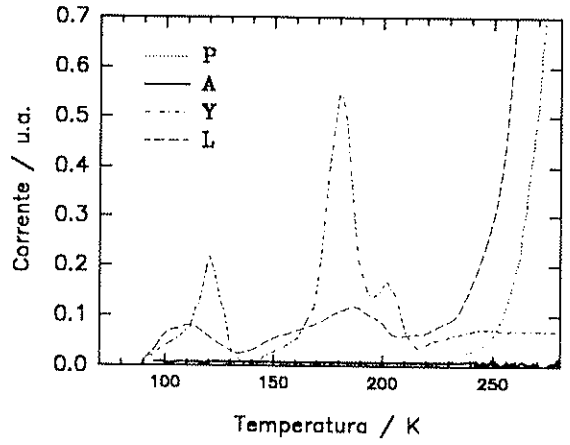


Figura III-2: Espectros de TSDC das amostras P, A, L e Y na região abaixo de 270K, polarizadas em 370K.

Na figura III-2 podem ser vistos os espectros de TSDC das amostras pura (P)e monodopadas (A, L, Y), na região abaixo de 270 K, obtidos polarizando-se as amostras em cerca de 370K por 3 min com 1000V de tensão de polarização. Nesta região de temperaturas, os espectros das amostras L e Y são muito similares, apresentando a banda dos dipolos nn R^{3+}_s - F^-_i (R=La ou Yb) em 130K [III.13-14], e uma banda em cerca de 220 K[3], enquanto que as amostras P e A não possuem qualquer relaxação.

A banda em 220 K foi inicialmente atribuida aos dipolos nnn R^{3+}_s - F^-_i por Kitts e colaboradores [III.15]. Capelletti e outros [III.16], estudando o CaF_2 dopado com terras raras trivalentes descobriram que o comportamento com tratamentos térmicos desta banda não poderia ser entendido se ela fosse associada aos dipolos nnn. Os autores assumiram que algum tipo de agregado deveria ser responsável por esta relaxação e, a exemplo dos halogenetos alcalinos, atribuiram esta banda a dímeros (agregados formados por dois dipolos).

Medidas de relaxação dielétrica [III.17-19], difração de raios X [III.20], EXAFS [III.21], difração de nêutrons [III.22] e espectroscopia a laser com excitação seletiva do sítio [III.23] evidenciaram a presença dos dímeros no CaF_2 dopado com terras raras trivalentes. Fontanella et. al. [III.18] mostraram que o sítio C de Moore e Wright [III.23] estava relacionado com a relaxação R_{IV} do CaF_2 com Er^{3+} em uma simetria trigonal. Como o dímero não possui tal simetria, Andeen e outros [III.19] sugeriram que esta relaxação esta associada com o dímero $2|0|2|3_1$, um dímero que capturou um íon de flúor extra e que apresenta a simetria exigida. A intensidade do sinal R_{IV}, no entanto, diminui a medida que o raio iônico da impureza também diminui, indo do Ce^{3+} até o Lu^{3+}, tanto para concentrações de 1.0 mol% [III.19] quanto para 0.1 mol% [III.17]. Comparando a banda em 220 K da figura III-2 pode-se perceber que a intensidade desta banda é muito mais acentuada para a terra rara de raio menor (Yb^{3+}) do que para a de raio iônico maior (La^{3+}). Portanto, a identificação desta relaxação em 220K com os dímeros, como sugerido por Capelletti e colaboradores [III.16], parece contraditória.

Porém, a banda em 220K deve estar relacionada com algum tipo de agregado. Figueroa et. al. [III.24] propuseram o complexo em forma de "L" (complexo $1|0|0|2_1$) como

[3] A relaxação que aparece em cerca de 190K para as amostras L e Y, foi identificada por "relaxação em 220K". Segundo a literatura, esta banda varia muito de posição dependendo da terra rara dissolvida.

o responsável por esta relaxação no $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$. Embora este tipo de defeito não tenha sido identificado por Moore e Wright [III.23], Corish e outros [III.25] e Bendall e outros [III.26] mostraram, através de simulações computacionais estáticas, que tal tipo de complexo não só é estável nos fluoretos mas que, para o CaF_2, ele é 25% mais estável para o Yb^{3+} do que para o La^{3+}. O mesmo comportamento foi também determinado no presente trabalho e será discutido no capítulo seguinte. Este resultado pode explicar a diferença de intensidades da banda em 220 K observadas para diferentes terras raras.

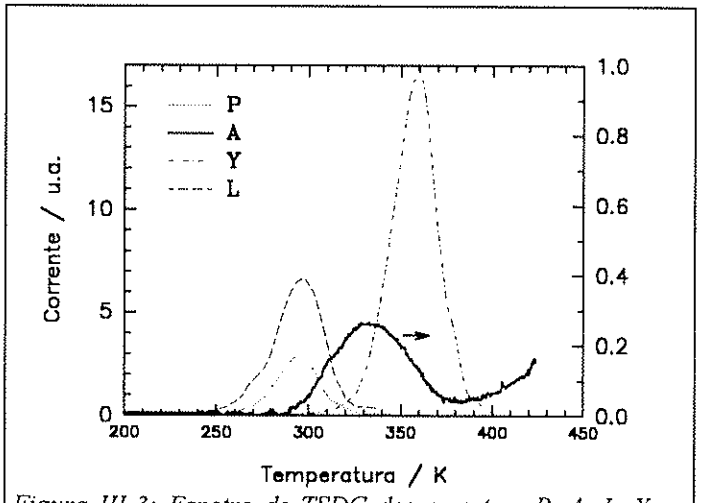


Figura III-3: Espetro de TSDC das amostras P, A, L ,Y na região de altas temperaturas. As condições experimentais são as mesmas da figura III-2

O fato da amostra A não possuir qualquer relaxação perceptível (maior do que a corrente de fundo) revela a primeira diferença importante de comportamento do Al^{3+} em relação às terras raras: a presença dos dipolos nn Al^{3+}_s - F^-_i isolados na solução sólida $Ca_{1-x}Al_xF_{2+x}$ é muito menos favorecida para este íon trivalente do que para as terras raras. A título de comparação, Capelletti e colaboradores [III.16] obtiveram, para a banda em 130K da amostras de CaF_2 com 0,01 mol% de Gd^{3+} (comparável a concentração de Al^{3+} da amostra A), uma intensidade da ordem de 10^{-13} A, já consideradas as condições geométricas das amostras usadas naquele trabalho, valor três ordens de grandeza superior ao limite de detecção do nosso sistema. Portanto, se o Al^{3+} apresentasse a mesma tendência dos íons de terras raras em produzir dipolos nn isolados, esta relaxação em 130K seria perfeitamente detectável para a amostra A mas, no entanto, nenhum sinal maior do que o ruído de fundo ($<10^{-16}$ A) pode ser observado.

Os espectros das mesmas amostras, agora na região de altas temperaturas, podem ser vistos na figura III-3. As amostras P e L apresentam uma banda em 296K enquanto que as amostras Y e A exibem bandas entre 350 e 370K. Esta diferença revela a importância do raio iônico da impureza trivalente no comportamento desta banda em torno de 360K sendo mais intensa para os íons menores que o Ca^{2+}(Yb^{3+} e o Al^{3+}) e inexistente para o La^{3+}.

Comportamento similar foi observado por Andeen e colaboradores [III.17-19] no caso dos picos chamados de R_{III} e R_{II} nos espectros de ε" x T para o CaF_2 com quase todas as terras raras. Estes autores observaram que tais relaxações só estavam presente para as terras raras menores que o Gd^{3+} e que a medida que a concentração aumentava, a intensidade do pico R_{III} também crescia passando a ser o único sinal perceptível do espectro para concentrações acima de 10 mol%. Nos trabalho de espectroscopia laser de Moore e Wright [III.23] o centro identificado por D(2a) é o único presente nas amostras com 10 mol%. Ambos os autores identificaram estes sinais com agregados de dipolos maiores que o dímero. Esta identificação também concorda com os resultados de difração de neutrons [III.27] e com os de EXAFS [III.21] de Catlow e colaboradores bem como com os resultados de simulações computacionais [III.25,26]: o defeito predominante no CaF_2 depende fundamentalmente do raio iônico da impureza considerada sendo que para terras raras de raio iônico menor, o agregado cubo-octaedral é o dominante, enquanto que para terras raras maiores, o dímero deve predominar.

Estes resultados indicam uma correlação entre a banda ao redor de 370K da figura III-3 com os sinais R_{III} de Andeen et. al. e com o centro D(2a) de Moore e Wright que, por possuirem uma dependência evidente com o íon de terra rara envolvido, devem estar relacionados com os agregados cubo-octaedrais identificados por técnicas difratométricas e provados serem os mais estáveis no CaF_2 por simulações computacionais.

Para o caso da banda em cerca de 300 K da figura III-3, Dorenbos e colaboradores[III.28] e den Hartog e colaboradores [III.29] atribuiram a banda próxima da temperatura ambiente presente nos espectros de TSDC do SrF_2 e do BaF_2 com diversas concentrações de várias terras raras a um mecanismo de acúmulo de cargas espaciais nos eletrodos, de acordo com o modelo de Müler. Os autores basearam suas conclusões na variação observada da posição do máximo desta banda com a fração molar dos íons de terras raras e com a espessura da amostra. No entanto, como em ambos os trabalhos as medidas de TSDC foram feitas sempre com finas folhas de isolante colocadas entre eletrodo e amostra e não foram feitas medidas paralelas de TSPC, não é possível garantir que tal relaxação se deve ao movimento de "cargas livres" dentro do material. Além disto, este modelo não explica a existência de relaxações acima desta temperatura em quase todos os fluoretos, como é o caso da banda em torno de 370K do presente trabalho, como também não explica porque tal relaxação é observada no CaF_2 só para determinados íons de terras raras e não para outros.

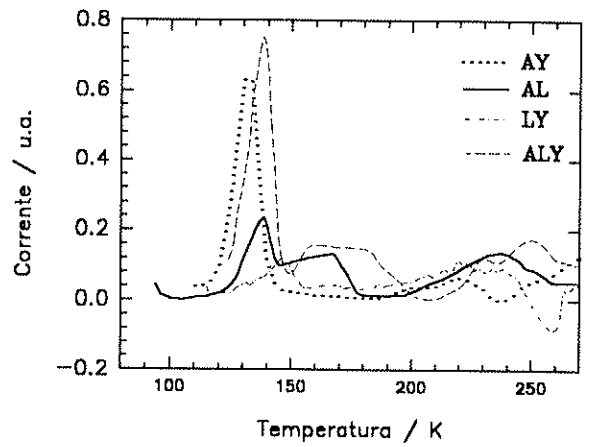


Figura III-4: Espectros de TSDC das amostras AL, AY, LY e ALY na região de baixas temperaturas. As condições experimentais são as mesmas da figura III-2

Bandas de TSDC acima de 270K também foram detectadas por Laredo e colaboradores [III.25,30-32], no SrF_2 e no BaF_2 dopados com algumas terras raras. Estes autores apresentaram uma explicação alternativa a estas bandas. Eles descobriram que a intensidade e posição da banda em cerca de 260K varia com a densidade de deslocações determinada pela concentração de impurezas, deformação da amostra e efeitos de tratamentos térmicos ("quenching"e "annealing"). Com base nestes resultados, eles propuseram que esta banda estava associada com um mecanismo tipo polarização de Maxwell-Wagner-Sillars onde as inomogeneidades no material são vistas como as regiões próximas às linhas de deslocações. A banda observada a temperaturas maiores do que esta (entre 300 e 340 K, dependendo da concentração de terras raras) foi identificada com o movimento de cargas (e, portanto,

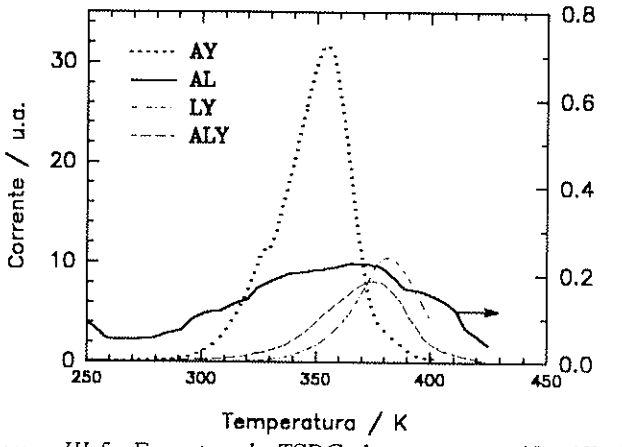


Figura III-5: Espectro de TSDC das amostras AL, AY, LY, ALY para altas temperaturas. As condições experimentais são iguais à figura III-2

com a "condutividade iônica") através da comparação dos espectros de TSPC com TSDC, como discutido na secção III.1. Esta identificação da relaxação próxima da temperatura ambiente com deslocações no material explicaria também a existência desta relaxação na amostra P (pura), já que, como determinada por análise por ativação com nêutrons, a contaminação desta amostra é muito baixa (somente 0,08 ppm de Eu^{3+}) e qualquer relaxação deve estar associada a algum tipo de defeito que tenha características intrínsecas, como é o caso de deslocações.

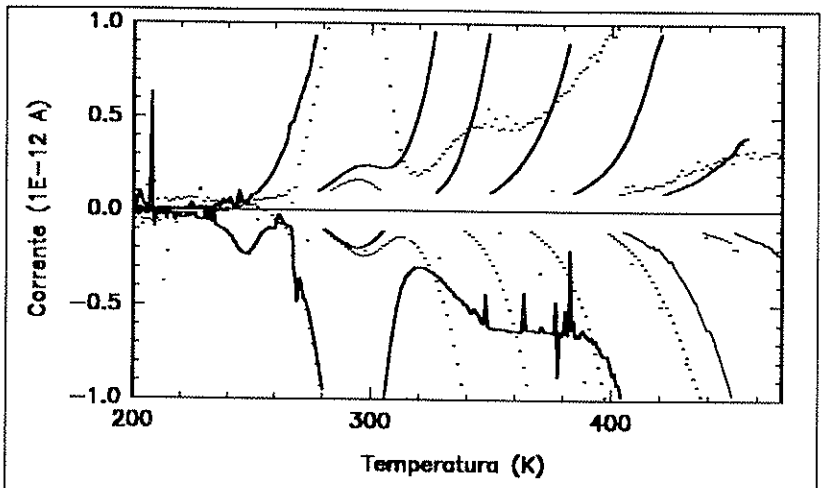


Figura III-6: Espectros de TSPC e TSDC da amostra P (pura) obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V. As mudanças de escala são sempre de um fator 10.

A identificação precisa, porém, das bandas em 300 K e em 370K da figura III-3 depende de confirmações experimentais da natureza localisada destas relaxações. Na secção III.4.2 serão apresentados os resultados dos ciclos térmicos TSPC/TSDC que devem confirmar estes mecanismos.

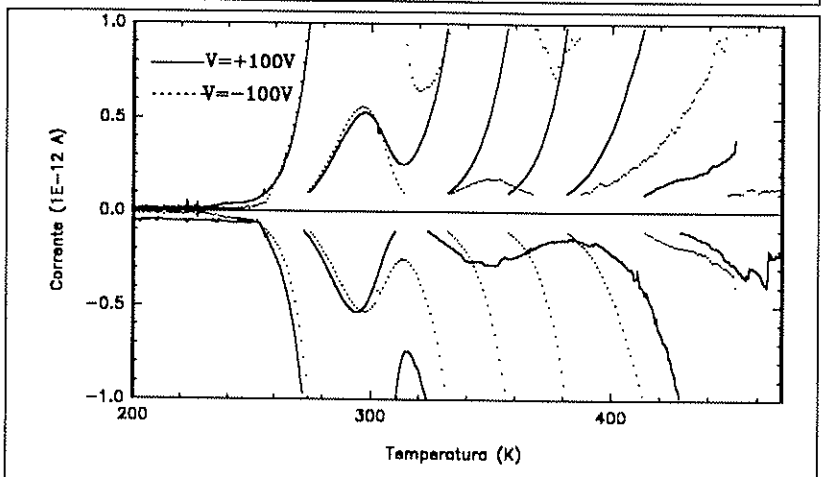


Figura III-7: Espectros de TSPC e TSDC da amostra L obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

Na figura III-4 são vistos os espectros de TSDC das amostras multidopadas (AL, AY, LY e ALY) na região de baixas temperaturas e, na figura III-5, a região de altas temperaturas. Pode-se notar que em ambas as regiões de temperaturas os espectros são muito similares diferindo apenas nas intensidades relativas das diversas relaxações. Em algumas amostras, uma outra banda próxima de 160K está presente. A posição desta banda é exatamente a mesma da banda observada por Kitts e Crawford [III.33] quando as amostras de CaF_2 com Gd^{3+} eram contaminadas com O^{2-}.

III.4.2 - Ciclos térmicos TSPC/TSDC:

Nesta secção serão apresentados os resultados dos "ciclos térmico" de TSPC/TSDC para todas as amostras. O objetivo é identificar a relaxação originada pelo movimento de cargas livres responsável pela condutividade iônica do material. O procedimento seguido foi o proposto na secção III.3.1 e os resultados apresentados dirão respeito às bandas acima de

270K somente, já que o interesse nestas medidas está unicamente na identificação da natureza destas bandas.

Na figura III-6 são apresentados os espectros de TSPC e de TSDC da amostra P, obtidos segundo o ciclo térmico, com campos polarizantes orientados nos dois sentidos. Pode-se notar nitidamente a banda em 300K em ambos os espectros independente da direção do campo aplicado, seguida pela subida exponencial da corrente no espectro de TSPC e por uma outra banda, no espectro de TSDC, ambas relacionadas com a condutividade do material.

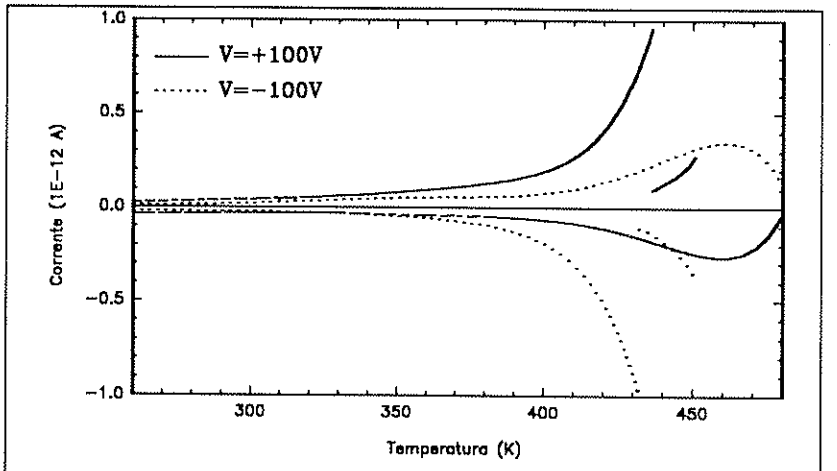


Figura III-8: Espectros de TSPC e TSDC da amostra A obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

Os espectros de TSPC e TSDC, obtidos nas mesmas condições anteriores, são vistos na figura III-7, III-8 e III-9 para as amostras L, A e Y, respectivamente. O comportamento da amostra L (figura III-7) é bastante semelhante ao observado para a amostra P (figura III-6) com uma banda principal em 300K seguida da contribuição da condutividade iônica. Estes resultados confirmam a natureza "localizada" da banda em 300K, e, visto que esta banda também está presente na amostra pura, o processo de polarização e despolarização associado deve estar relacionado somente com os constituintes da matriz cristalina (defeito "intrínseco"), reforçando a identificação desta banda com um mecanismo do tipo Maxwell-Wagner-Sillars onde as "inomogeneidades" estão associadas às deslocações. A presença do La^{3+} estaria favorecendo a formação de deslocações visto que esta banda é mais intensa para a amostra L. Este fato foi também observado por Suarez e colaboradores [III.32] no $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ onde a intensidade desta banda: i) era muito maior para o R=La^{3+}; ii) crescia com o aumento de x ($0.0001 < x < 0.15$); e iii) aumentava com o aumento da densidade de deslocações produzidadas por "stress" mecânico.

Na amostra Y (figura III-9) e, muito menos perceptível, na amostra A (figura III-8), a banda em 300K é praticamente inexistente e a banda em 360K passa a dominar o espectro nesta região. Pode-se notar que esta banda, a exemplo da banda em 300K, está presente em ambos os espectros de TSPC e TSDC com intensidades semelhantes independente do sentido do campo polarizante. Estes resultados reforçam o carácter localizado desta banda. Após

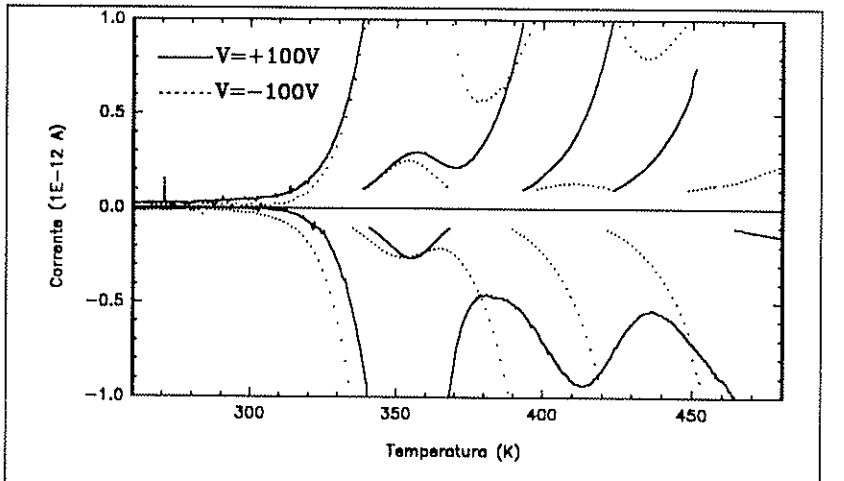


Figura III-9: Espectros de TSPC e TSDC da amostra Y obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

esta relaxação em 360K, o espectro de TSPC passa a exibir um comportamento exponencial crescente com T associado a uma banda próxima de 410K no sinal de TSDC, devidas a contribuição do movimento de "cargas livres" responsáveis pela condutividade iônica deste material. É interessante notar que, na figura III-9, a intensidade desta banda de TSDC em 410K parece depender do sentido do campo polarizante.

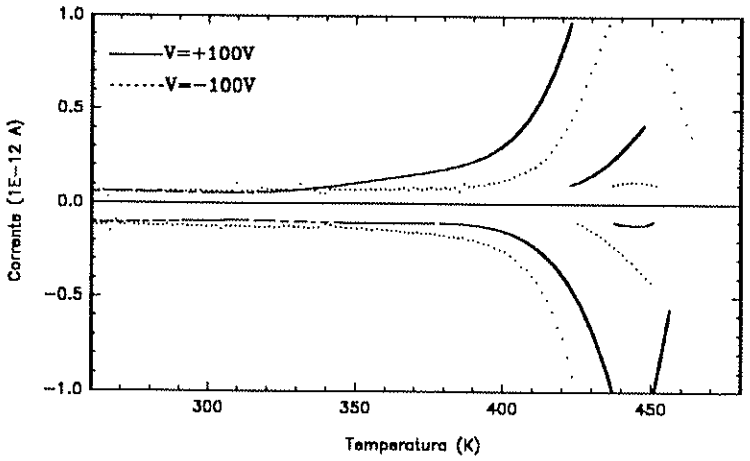


Figura III-10: Espectros de TSPC e TSDC da amostra AL obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

Nas figuras III-10, III-11, III-12 e III-13, são apresentados os resultados dos ciclos térmicos nas amostars AL, AY, LY e ALY, respectivamente. Os espectros aqui são bastante similares revelando a presença da banda em 360K tanto na medida de TSPC quanto na de TSDC, com uma menor resolução para o caso da amostra AL.

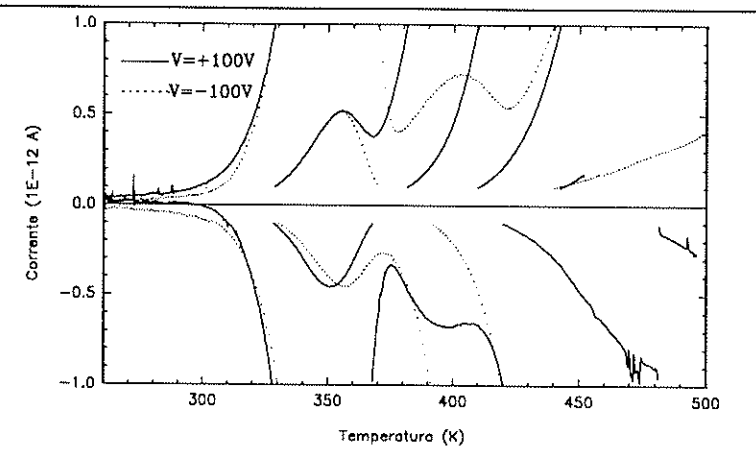


Figura III-11: Espectros de TSPC e TSDC da amostra AY obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

Tanto a amostra A quanto a amostra AL apresentam um pequeno "ombro" no espectro de TSPC entre 370 e 390K que pode ser melhor visualizado num gráfico do tipo "condutividade" (log IT x 1000/T) como o apresentado na figura III-14, onde apenas um dos espectros de TSPC destas amostras é mostrado. Para a amostra L, uma nova medida de TSPC foi feita polarizando a amostra a partir de 303K após tê-la mantido a esta temperatura por cerca de 15 min. Desta forma, foi possível registrar apenas a contribuição à polarização acima desta temperatura evitando a

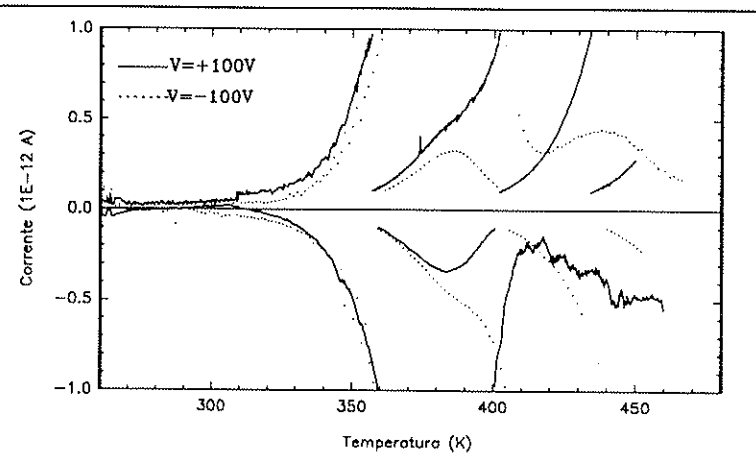


Figura III-12: Espectros de TSPC e TSDC da amostra LY obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

banda em 300K. Este espectro também está representado na figura III-14.

Pode-se notar que, enquanto para a amostra L log(IT) varia linearmente com T^{-1}, para as amostras A e AL, os espectros apresentam mudanças de inclinação próximo de $1000/T \approx 2.5\ K^{-1}$ ($T \approx 400K$) o que pode ser devido à existência de uma banda de pequena intensidade, "escondida" pela condução iônica do material.

Para verificar a existência ou não desta banda e, quando for o caso, isolá-la, a região de altas temperaturas dos espectros de TSPC cujo log(IT) varia lineamente com T^{-1}, foi ajustada a uma expressão do tipo da III.20. Esta curva ajustada foi, então, subtraida da curva de TSPC experimental e, da curva resultante, é possível mostrar a existência e a intensidade desta banda. Nas figuras III-15 e III-16 são apresentados resultados como os descritos para um dos ciclos TSPC/TSDC das amostras A

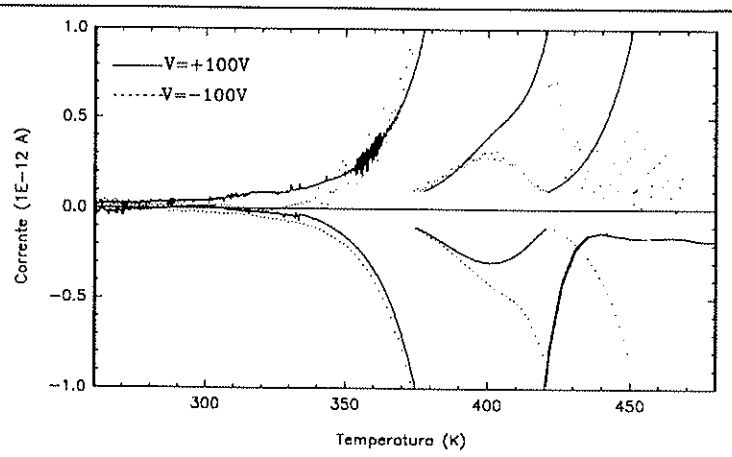


Figura III-13: Espectros de TSPC e TSDC da amostra ALY obtidos segundo o ciclo térmico descrito em III.3.1. (——) Vp=100V e (·····) Vp=-100V.

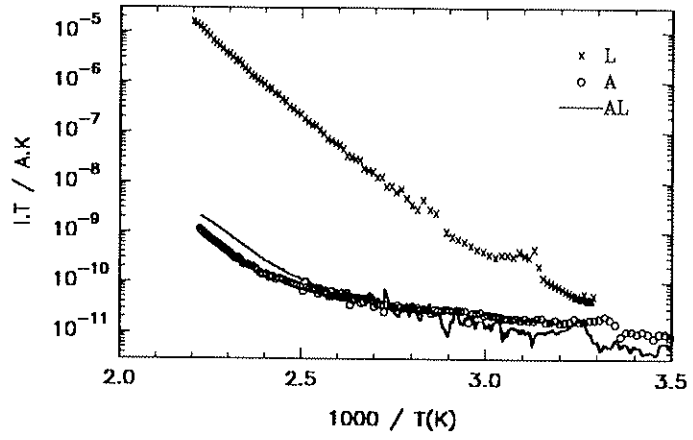


Figura III-14: Gráfico do log(IT) x 1000/T para um dos espectros das amostras A(ooo), AL (——) e L(xxx). Esta última foi polarizada só a partir de 303K para "eliminar" a banda em 300K

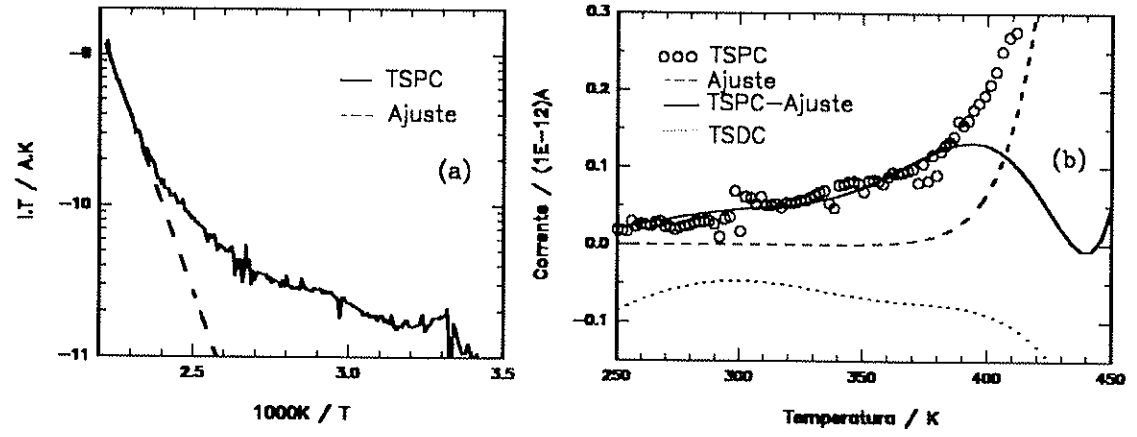


Figura III-15: Gráfico de log(IT) x 1000/T para o espectro de TSPC e a curva ajustada a porção linear(a), e em escala linear, do mesmo espectro de TSPC, da curva ajustada , da subtração das duas primeiras e do TSDC correspondente (b) para a amostra A polarizada com +100V.

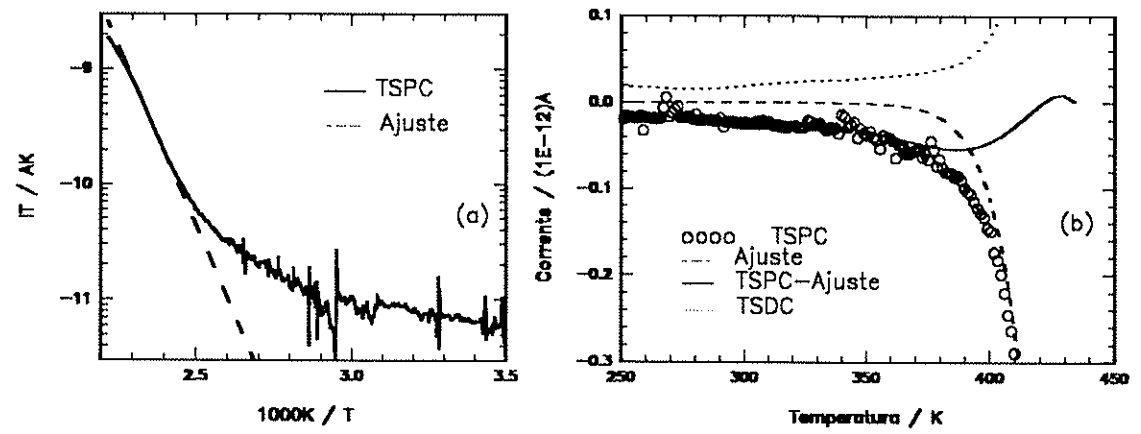


Figura III-16: Gráfico de log(IT) x 1000/T para o espectro de TSPC e a curva ajustada a porção linear(a), e em escala linear, do mesmo espectro de TSPC, da curva ajustada , da subtração das duas primeiras e do TSDC correspondente (b) para a amostra AL polarizada com -100V.

e AL, respectivamente. A curva (a) em cada uma das figuras apresenta o gráfico do tipo condutividade com o espectro experimental de TSPC e a curva ajustada à porção linear. Em (b), a curva de TSPC experimental, a curva ajustada, a curva resultante da subtração das duas primeiras e o espectro de TSDC correspondente são mostrados num gráfico convencional. Percebe-se nitidamente a existência da banda entre 370 e 400K em ambas as amostras. Na figura III-17 estes mesmos gráficos são apresentados para a amostra L, no caso do espectro de TSPC polarizado só a partir de 303K. Neste caso, a banda entre 370 e 400K é inexistente, como pode ser percebido pela curva subtração.

O mesmo procedimento foi feito para todas as outras amostras e para os espectros obtidos com o campo polarizante nos dois sentidos. Estes resultados são apresentados no apêndice B.

Nas figuras III-18 e III-19 são vistas todas as curvas obtidas das subtrações das curvas ajustadas aos espectros experimentais de TSPC para o campo no sentido "positivo" e "negativo", respectivamente já normalizadas para as condições descritas na secção III.3.2 com os fatores da tabela III.2. Com exceção das amostras P e L, todas as outras apresentam a banda entre 370 e 400K com intensidades que variam de amostra para amostra.

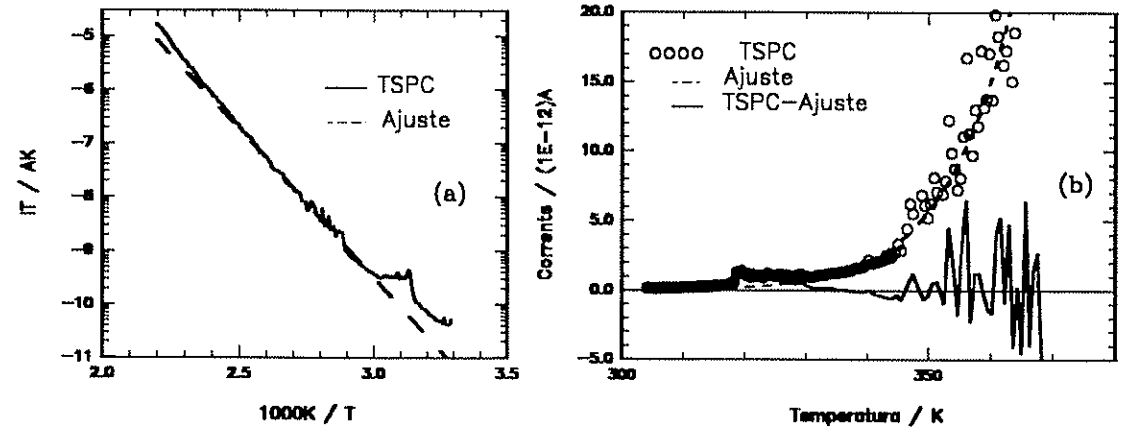


Figura III-17: Gráfico de log(IT) x 1000/T para o espectro de TSPC e a curva ajustada a porção linear(a), e em escala linear, do mesmo espectro de TSPC, da curva ajustada , da subtração das duas primeiras e do TSDC correspondente (b) para a amostra L polarizada com +100V a partir de 303K.

Comparando as amostras Y e AY, pode-se notar que esta banda é quase duas vezes mais intensa na segunda do que na primeira, tanto nas curvas subtração quanto nos espectros de TSDC correspondentes, como pode ser visto na figura III-20, revelando que mesmo uma pequena quantidade de Al^{3+} (0,0046 mol %) adicionada à amostra com Yb^{3+} é o suficiente para duplicar a quantidade de entidades responsáveis por esta banda.

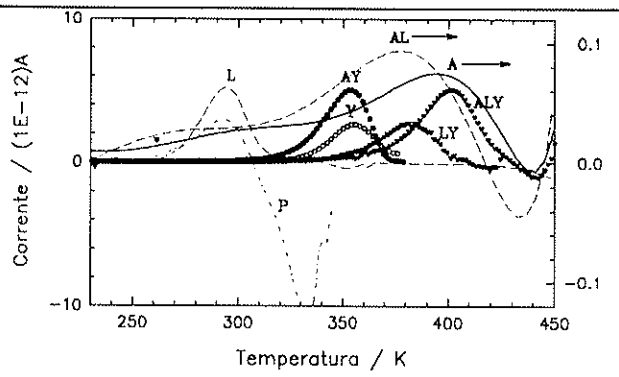


Figura III-18: Curvas resultantes da subtração entre o espectro de TSPC experimental (V= +100V) e a curva ajustada a parte linear no gráfico de log(IT) x 1000/T para todas as amostras

Efeito similar ocorre em relação as amostras LY e ALY, como pode ser visto na figura III-21. Novamente a introdução de uma pequena quantidade de Al^{3+} (0.021 mol%) no sistema já com Yb^{3+} e La^{3+}, provoca um aumento significativo na relaxação em cerca de 390 K tanto no sinal de TSPC quanto no de TSDC.

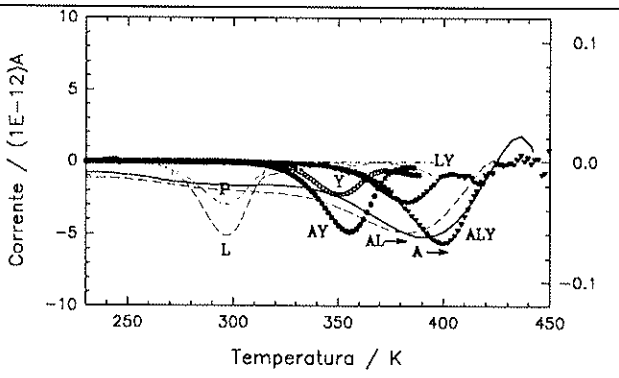


Figura III-19: Curvas resultantes da subtração entre o espectro de TSPC experimental (V =-100V) e a curva ajustada a parte linear no gráfico de log(IT) x 1000/T para todas as amostras

Na figura III-22 são vistas as curvas subtração e os espectros de TSDC correspondentes para as amostras A, L e AL. A banda entre 370 e 400K é inexistente nas curvas subtração para a amostra L mas está presente nas curvas subtração para as amostras A e AL. Comparando os espectros obtidos para as amostras A e AL e lembrando que a quantidade de Al^{3+} na segunda é cerca de 10 vezes

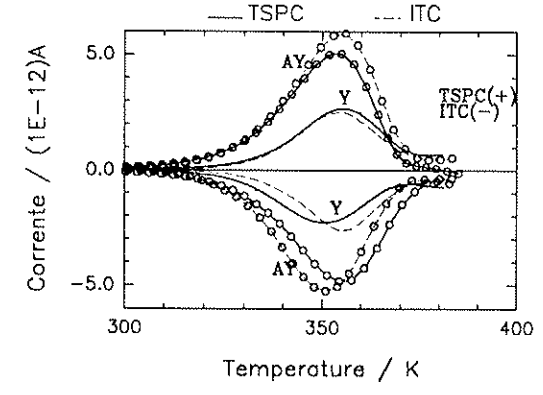


Figura III-20: TSPC com fundo exponencial subtraido (——) e TSDC correspondentes (---)para as amostras Y (curvas lisas) e AY (curvas com o)para campos polarizantes em ambos os sentidos. Parte positiva: TSPC com +100V e TSDC com -100V. Parte negativa: TSPC com -100V e TSDC com +100V.

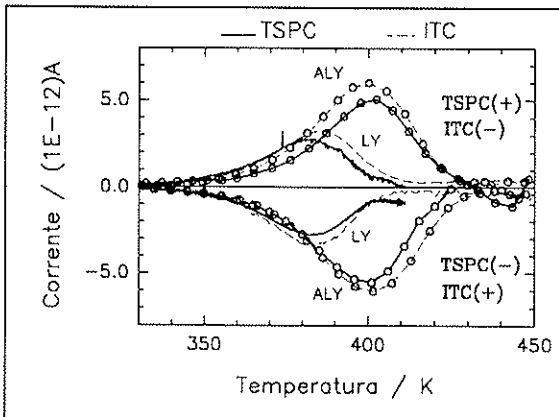


Figura III-21: TSPC com fundo exponencial subtraido (——) e TSDC correspondentes (---)para as amostras LY (curvas lisas) e ALY (curvas com o)para campos polarizantes em ambos os sentidos. Parte positiva: TSPC com +100V e TSDC com -100V. Parte negativa: TSPC com -100V e TSDC com +100V.

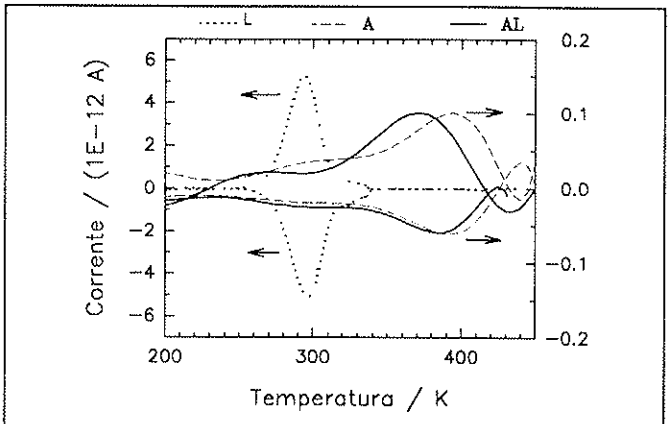


Figura III-22: TSPC com fundo exponencial subtraido para as amostras A, L e AL para campos polarizantes em ambos os sentidos. Parte positiva: V=+100V. Parte negativa: V=-100V.

menor do que na primeira (vide tabela III.1), é possível concluir que também neste caso a introdução do Al^{3+} na amostra com La^{3+} aumentou a quantidade de entidades responsáveis por esta relaxação que antes era praticamente imperceptível, dentro dos limites de detecção do sistema, e passa a ser nítida na amostra duplamente dopada. Além disto, este aumento não pode ser devido ao Al^{3+} somente. Como esta relaxação é observada tanto na TSPC quanto na TSDC o mecanismo responsável deve ser do tipo "localizado".

As principais conclusões que se pode tirar de todos os dados apresentados podem ser resumidas nos segiuintes pontos:

1. A inexistência das relaxações em 130 e 220K nos espectros de TSDC na solução sólida de CaF_2 com AlF_3 revela que a quantidade de dipolos livres e complexos responsáveis pela banda em 220K neste sistema é muito menor do que a quantidade possível de ser detectada e, portanto, muito menor do que a quantidade normalmente formada pelos íons de terras raras;
2. A relaxação observada entre 370 e 400K é devida a um mecanismo do tipo "localizado";
3. A introdução do Al^{3+}, mesmo em pequenas quantidades, aumenta consideravelmente a quantidade de "entidades dipolares" responsáveis por esta relaxação; e
4. Visto que as quantidades de Al^{3+} presentes nas amostras multidopadas é pequena comparada com a amostra só com Al^{3+}, o aumento desta relaxação, consequência do aumento das entidades responsáveis por esta banda, tem que estar relacionado com algum tipo de defeito que envolva ambos os íons de impureza.

Referências bibliográficas:

[III.1] Vandershueren,J. e Gasiot,J.; "Field-Induced Thermally Stimulated Currents", in Thermally Stimulated Relaxation in Solids, ed. P. Bräulich, *Topics in Applied Physics* vol.**37** (1977) pp.135-223

[III.2] Bucci, C. e Fieschi, R.; *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964), pp.16

[III.3] Ong, P.H. e van Turnhout, J.; "TSD of Polymer Electrets having a Distributed Dipole Polarization", in Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics, ed. M.M. Perlman (The Electrochemical Society, Princeton 1973) pp. 213-229

[III.4] Shelley, R.D. e Miller, G.R.; *J. Sol. State Chem.* **1** (1970), pp. 218

[III.5] Valerio, M.E.G. e Blak, A.R.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **18** (1989), pp. 573

[III.6] van Turnhout,J.; "Thermally Stimulated Discharge of Electrets", in Electrets, ed. G.M. Sessler, *Topics in Applied Physics* vol **33** (1980), pp 79- 215

[III.7] Chen, R. e Kirsh, Y.; *Analysis of Thermally Stimulated Process* (Pergamon Press 1981)

[III.8] Moran, P.R. e Fields, D.E.; *J. Appl. Phys.* **45** (1974), pp. 3266

[III.9] Müler, P; *Phys. Stat. Sol. (a)* **23** (1974), pp 165

[III.10] Zolotaryov, V.F., Semak, D.G. e Chepur, D.V.; *Phys. Stat. Sol.* **21** (1967), pp.437

[III.11] Laredo, E., Suarez, N, Bello, A., Puma, M.. e Figueroa, D.; *Phys. Rev. B* **32** (1985), pp. 8325

[III.12] Valério, M.E.G.; *Dissertação de Mestrado,* IFUSP (1986)

[III.13] Kunze, I. e Müller, P.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **13** (1972), pp. 197
[III.14] Kitts Jr., E.L. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev B* **9**(1974, pp.5264
[III.15] Kitts Jr., E.L., Ikeya, M. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev B* **8** (1973), pp.5840
[III.16] Capelletti, R., Okuno, E., Matthews, G.E. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Stat. Sol.* (a) **47** (1978), pp.617
[III.17] Andeen, C., Link, D. e Fontanella, J.; *Phys. Rev. B* **16** (1977), pp. 3762
[III.18] Fontanella, J., Treacy, D. e Andeen, C.; *J. Chem. Phys.* **72** (1980), pp. 2235
[III.19] Andeen, C., Fontanella, J., Wintersgil, M., Welcher, P., Kimble Jr., R., Matthews Jr., G.; *J. Phys. C* **14** (1981), pp. 3557
[III.20] Cheetham, A.K., Fender, B.E.F. e Cooper, M.J.; *J. Phys. C* **4** (1971), pp. 3107
[III.21] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V., Greaves, G.N. e Moroney, L.M.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **12** (1985), pp. 193
[III.22] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V. e Corish, J.; *J. Sol. Stat. Chem.* **48** (1983), pp.65
[III.23] Moore, D.S. e Wright, J.C.; *J. Phys.* **74** (1981), pp. 1626
[III.24] Figueroa, D., Laredo,E., Puma, M. e Suarez, N.; *Cryst. Latt. Defects* **9** (1982), pp. 167
[III.25] Corish, J., Catlow, C.R.A., Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *Phys. Rev. B* **25** (1982), pp. 6425
[III.26] Bendall, P.J., Catlow, C.R.A., Corish, J. e Jacobs, P.W.M.; *J. Sol. Stat. Chem.* **51** (1984), pp. 159
[III.27] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V. e Corish, J.; *Rad. Effects* **75** (1983), pp. 61
[III.28] Dorenbos, P. e den Hartog, H.W.; *Phys. Rev. B* **31** (1985), pp. 3932
[III.39] den Hartog, H.W.; Dorenbos, P. e Postman, W.J.; *Phys. Rev. B* **34** (1986), pp. 7496
[III.30] Laredo, E., Suarez,N., Bello, A., Puma, M. e Figueroa, D.; *Phys. Rev. B* **32** (1985), pp. 8325
[III.31] Laredo, E., Suarez, N., Galavis, M.E., Bello, A. e Figueroa, D.; *Crys. Latt. Def. Amorph. Mat.* **15** (1987), pp. 271
[III.32] Suarez, N., Laredo, E., Lorenzo, F., Bello, A. e Puma, M.; *Solid State Ionics* **38** (1990), pp.63
[III.33] Kitts Jr., E.L. e Crawford Jr., J.H.; *Phys.Rev.Lett.* **30** (1973), pp. 443

CAPÍTULO IV:

SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ESTÁTICAS

Apresentação:

Neste capítulo serão discutidos, na secção IV.1 e 2, os princípios básicos usados nos métodos de simulações computacionais estáticas bem como suas limitações e possíveis relações com outras técnicas de simulação computacional e técnicas experimentais. Na secção subseqüente serão discutidos os métodos de determinação dos potenciais de interação e a escolha feita no presente trabalho. Os textos básicos usados como referências de ordem geral nas três primeiras partes do capítulo são as referências [IV.1] e [IV.2].Os resultados obtidos serão apresentados na última secção juntamente com uma discussão preliminar.

IV.1 - Introdução:

Um dos campos em que as simulações computacionais têm encontrado um sucesso importante é no estudo das propriedades dos materiais tanto do ponto de vista das estruturas conformacionais quanto do ponto de vista dos defeitos existentes nos materiais e suas influências nas propriedades de transporte.

O objetivo básico de tais métodos métodos é, sem dúvida, *prever* as diversas propriedades de um determinado sistema a partir de uma certa escolha de um conjunto de *potenciais de interação*. Diversos métodos têm sido amplamente aplicados hoje em dia tanto na física como na química e nas ciências biológicas, abrangendo tópicos desde o estudo de propriedades dos sólidos até estruturas de proteínas.

Dois grandes domínios podem ser definidos para os diversos métodos usados em simulações computacionais aplicados às propriedades dos materiais: o primeiro, composto por métodos que utilizam basicamente técnicas "clássicas", no sentido que nenhuma inclusão explicita das funções de onda do sistema ou dos constituintes do sistema é feita, e, o segundo grupo, onde os métodos se voltam para a tentativa de resolver a equação de Schröedinger para o defeito e a região circundante, em diferentes níveis de aproximação.

Como o método aplicado no presente trabalho pertence ao primeiro domínio, maior ênfase será dada à estas técnicas.

Os métodos de simulação computacional podem ser aplicados quantitativa e qualitativamente. Aplicações quantitativas se referem aos cálculos das entalpias e entropias de formação, de migração e de ligação entre defeitos, bem como estudos diretos dos mecanismos de difusão nos sólidos. Aplicações qualitativas são, por exemplo, a previsão dos efeitos da pressão e da temperatura nas propriedades dos defeitos, estudos dos pârametros críticos (tamanho dos íons e polarizabilidade) que controlam as energias dos defeitos, a elucidação dos modos de agregação e a determinação dos mecanismos de migração dos defeitos.

De uma forma geral pode-se subdividir as técnicas pertencentes ao primeiro domínio em três grupos principais. Primeiramente, as técnicas conhecidas como *simulações estáticas* que envolvem o cálculo da relaxação da estrutura cristalina ao redor do defeito sem incluir explicitamente qualquer efeito da agitação térmica sobre a relaxação da rede. Os resultados obtidos são usualmente encarados como as entalpias a "zero Kelvin" do sistema. O segundo grupo de técnicas, as *simulações dinâmicas moleculares,* incluem os efeitos térmicos explicitamente, resolvendo as equações de movimento de um "ensemble" de partículas que representa o sistema a uma certa temperatura (com um certo valor de energia cinética

média), submetido a condições de contorno periódicas. O terceiro grupo concentra as técnicas que utilizam o *método de Monte Carlo*.

Na secção seguinte serão apresentados os princípios dos métodos de simulação estática, técnica empregada neste trabalho. Particular ênfase será dada à obtenção das entalpias de formação dos defeitos em sólidos iônicos.

IV.2 - Simulações Computacionais Estáticas:

IV.2.1 - Princípios Básicos:

O objetivo principal da técnica de simulação computacional estática é determinar a relaxação da rede ao redor do defeito. Esta relaxação é particularmente importante nos sólidos iônicos e semi-iônicos onde, via de regra, os defeitos são carregados eletricamente e, como as forças Coulombianas são de longo alcance, deformações a grandes distâncias do defeito são observadas.

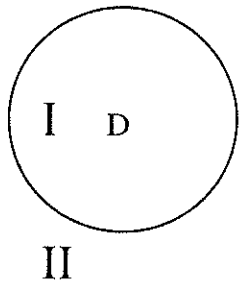


Figura IV-1: Esquema da divisão do cristal segundo a estratégia de Mott e Littleton. D indica a posição do defeito nas proximidades da origem do sistema de coordenadas.

O primeiro tratamento, com um relativo sucesso, deste efeito foi feito por Mott e Littleton [IV.3] em 1938 e aperfeiçodado por Lidiard e Norgett [IV.4]e Norgett [IV.5]. A estratégia adotada, conhecida como estratégia das duas regiões, consiste em dividir o cristal em duas partes: a *região I*, mais próxima do defeito (colocado próximo da origem), que é tratada explicitamente, e a posição dos íons é ajustada até que todos estejam submetidos a uma força resultante nula, e a *região II*, mais distante do defeito, onde a deformação induzida é muito menor, sendo possível tratá-la por métodos aproximados. A figura IV-1 representa esquematicamente a estratégia de Mott e Littleton.

Esta estratégia baseia-se, implicitamente, na idéia de que a energia total do sistema com defeito pode ser minimizada permitindo somente a relaxação dos íons na região I e que esta relaxação da rede decresce rapidamente à medida que se distancia do defeito e que, portanto, não é necessário considerar a região II para o cálculo das *posições dos íons* próximos do defeito mas somente no valor da *energia total do sistema defeituoso*.

Na estratégia de Mott e Littleton, a energia total do sistema E é dada por:

$$E = E_I(\underline{x}) + E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta}) + E_{II}(\underline{\zeta}) \qquad \text{(IV.1)}$$

onde E_I indica a energia de interação devido apenas aos constituintes da região I cujas posições são identificadas pelo vetor $\underline{x}$ das coordenadas independentes. E_{II} é a energia devida unicamente aos íons da região II cujos deslocamentos são identificados por $\underline{\zeta}$, e o termo E_{I-II} vem das interações entre os constituintes das duas regiões. Como os deslocamentos na região II são induzidos pelo defeito e as deformações na região I, $\underline{\zeta}$ é considerado formalmente função de $\underline{x}$.

$$\underline{\zeta} \equiv \underline{\zeta}(\underline{x}) \qquad \text{(IV.2)}$$

Como os deslocamentos na região II são pequenos, a aproximação harmônica pode ser aplicada nesta região. Assim:

$$E_{II}(\underline{\zeta}) = \tfrac{1}{2}\underline{\zeta}^{T}.\underline{\underline{A}}.\underline{\zeta} \tag{IV.3}$$

onde $\underline{\underline{A}}$ é a matriz constante de força. Usando a condição de equilíbrio da região II, ou seja,

$$\left.\frac{\partial E}{\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}} = 0 \tag{IV.4}$$

vem que:

$$\left.\frac{\partial E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}} + \underline{\underline{A}}.\underline{\zeta} = 0 \tag{IV.5}$$

Substituindo (IV.5) em (IV.3), obtém-se para E_{II}:

$$E_{II}(\underline{\zeta}) = -\frac{1}{2}\left.\frac{\partial E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}}.\underline{\zeta} \tag{IV.6}$$

A expressão para a energia total fica, então, substituindo (IV.6) em (IV.1):

$$E = E_{I}(\underline{x}) + E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta}) - \frac{1}{2}\left.\frac{\partial E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}}.\underline{\zeta} \tag{IV.7}$$

É interessante notar que com este procedimento foi possível eliminar o termo E_{II} e a energia passa a depender somente de E_{I}, E_{I-II}, da sua derivada e das posições de equilíbrio que, em princípio, podem ser determinadas a partir da expressão (IV.5).

A energia do defeito E, pode então ser determinada, minimizando-se a energia diretamente através da equação:

$$\frac{dE}{d\underline{x}} = 0 \tag{IV.8}$$

onde a derivada total implicaria na derivação explícita dos $\underline{\zeta}$ em relação $\underline{x}$. No entanto como a região II foi considerada em equilíbrio, a diferenciação parcial de E em relação a $\underline{\zeta}$ é zero e, portanto:

$$\frac{dE}{d\underline{x}} = \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{x}}\right|_{\underline{\zeta}=cte} + \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{x}}\frac{\partial \underline{\zeta}}{\partial \underline{x}} = \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{x}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}} \tag{IV.9}$$

Substituindo-se (IV.9) em (IV.8) e usando-se a expressão (IV.7) para E, vem, para a equação da força:

$$\frac{\partial E_{I}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{x}} + \left.\frac{\partial E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{x}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}} - \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^{2} E_{I-II}(\underline{x},\underline{\zeta})}{\partial \underline{x}\partial \underline{\zeta}}\right|_{\underline{\zeta}=\bar{\underline{\zeta}}}.\bar{\underline{\zeta}} = 0 \tag{IV.10}$$

As expressões (IV.1) a (IV.10) são puramente formais e, para que se obtenha expressões que representem o sistema, é necessário estabelecer uma certa representação explícita para as energias. Para o caso dos cristais iônicos, é possível representar o sistema

apenas por meio de interação entre pares de íons. Assim, a energia de um cristal perfeito E_P é dada por:

$$E_P = \sum_{i>j} \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right) \tag{IV.11}$$

onde $\{\underline{R}_i\}$ representa a configuração de equilíbrio dos constituintes da rede perfeita. Analogamente, para a rede com defeito, a energia E_D pode ser escrita como:

$$E_D = \sum_{i>j} {}'\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) \tag{IV.12}$$

onde $\{\underline{r}_i\}$ representa agora a nova configuração relaxada da rede após a introdução do defeito. A energia de formação do defeito é dada, então, por:

$$E = E_D - E_P = \sum_{i>j} {}'\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \sum_{i>j} \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right) \tag{IV.13}$$

É importante notar que as duas somatórias em (IV.13) não são equivalentes visto que o defeito é, via de regra, constituido por vacâncias e/ou intersticiais que não possuem seus correspondentes na rede perfeita. No entanto é possível agrupá-las se algumas convenções forem seguidas: i) a posição "inicial" de um intersticial ($\underline{R}_{int}$) é considerada no infinito, ii) a posição "final" de uma vacância ($\underline{r}_{vac}$) também é o infinito, e iii) íons substitucionais são tratados como combinações de vacâncias + intersticiais. Seguindo-se a partir de agora estas convenções, pode-se agrupar as duas somatórias em uma única fornecendo:

$$E = \sum_{i>j} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \tag{IV.14}$$

A identificação dos termos de (IV.1) ou (IV.7) com esta expressão (IV.14) não é tão direta quanto possa parecer. O primeiro termo pode ser facilmente identificado por:

$$E_I = \sum_{i,j\in I,\, i>j} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \tag{IV.15}$$

e o termo $E_{I\text{-}II}$ parece ser representado por:

$$E_{I-II} = \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \tag{IV.16}$$

No entanto uma somatória similar com $i,j \in II$, $i>j$ para representar o termo E_{II} não é adequada, visto que não apresenta a dependência quadrática exigida segundo a expressão (IV.3) em relação aos deslocamentos, como pode ser visto pelas considerações abaixo.

Escrevendo, para $i \in II$ somente,

$$\underline{r}_i = \underline{R}_i + \underline{\zeta}_i \tag{IV.17}$$

e

$$E^*_{II} = \sum_{i,j\in II,\, i>j} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \tag{IV.18}$$

é possível expandir (IV.18) até segunda ordem nos deslocamentos $\underline{\zeta}_i$ na região externa. Desta forma,

$$E_{II}^{*} = \sum_{i,j\in II,\, i>j} \left\{ \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{R}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_i}\underline{\zeta}_i + \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j \right.$$

$$\left. + \tfrac{1}{2}\left[\underline{\zeta}_i^{T}\frac{\partial^2\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{R}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_i^2}\underline{\zeta}_i\right] + \tfrac{1}{2}\left[\underline{\zeta}_j^{T}\frac{\partial^2\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j^2}\underline{\zeta}_j\right] + \text{termos cruzados}\right\} \qquad \text{(IV.19)}$$

Visivelmente esta expressão possui uma dependência linear indesejável nos deslocamentos. Esta dependência pode ser eliminada considerando uma função auxiliar F dada por:

$$F = \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \qquad \text{(IV.20)}$$

Expandindo-se novamente até segunda ordem nos deslocamentos,

$$F = \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{ \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j + \tfrac{1}{2}\left(\underline{\zeta}_j^{T}\frac{\partial^2\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j^2}\underline{\zeta}_j\right)\right\} \qquad \text{(IV.21)}$$

e somando com (IV.19) e agrupando só os termos em primeira ordem, vem:

$$\left(F + E_{II}^{*}\right)^{1} = \sum_{i,j\in II, i>j} \left\{ \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j + \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{R}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_i}\underline{\zeta}_i \right\} + \sum_{i\in I,\, j\in II} \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j \qquad \text{(IV.22)}$$

Como a primeira somatória é simetrica em i e j, a seguinte identidade é válida:

$$\sum_{i,j\in II, i>j} \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j + \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{R}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_i}\underline{\zeta}_i \equiv \sum_{i,j\in II, i\neq j} \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j \qquad \text{(IV.23)}$$

Substituindo-se (IV.23) em (IV.22) e reagrupando os termos, vem:

$$\left(F + E_{II}^{*}\right)^{1} = \sum_{i\in I+II,\, j\in II, i\neq j} \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j}\underline{\zeta}_j \equiv \sum_{j\in II}\underline{\zeta}_j \sum_{i\in I+II, i\neq j} \frac{\partial\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j} \qquad \text{(IV.24)}$$

A última somatória representa a força resultante de todo o cristal sobre o íon j na posição $\underline{r}_j$ que, por hipótese, é nula já que a rede é considerada em equilíbrio. Portanto, a somatória em i na expressão (IV.24) é zero e a função ($F+E_{II}^{*}$) não possui dependência linear sendo o termo de segunda ordem nos deslocamentos o primeiro termo não nulo.

Como conseqüência, E_{II} deve ser definido como:

$$E_{II} = E_{II}^{*} + F$$

$$= \sum_{i,j\in I,\, i>j} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} + \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{\phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right)\right\} \qquad \text{(IV.25)}$$

No entanto, isto significa que um termo extra teve que ser adicionado à forma original dada pela equação (IV.14). Para compensar este fato, o mesmo termo deve ser subtraído. Como se trata de uma somatória envolvendo interação entre as duas regiões, pode-se redefinir o termo E_{I-II} de forma a incorporar este termo. Assim:

$$E_{I-II} = \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{ \phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right) \right\} \qquad \text{(IV.26)}$$

Substituindo-se as expressões (IV.15) e (IV.26) em (IV.7) e reescrevendo E_{II} de acordo com a (IV.6), obtém-se para a energia do defeito:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i,j\in I,\, i>j} \left\{ \phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{R}_j\right|\right) \right\} + \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{ \phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right) - \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right) \right\} \\ & - \tfrac{1}{2} \sum_{i\in I,\, j\in II} \left\{ \frac{\partial \phi_{ij}\left(\left|\underline{r}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j} - \frac{\partial \phi_{ij}\left(\left|\underline{R}_i - \underline{r}_j\right|\right)}{\partial \underline{r}_j} \right\} \left(\underline{r}_j - \underline{R}_j\right) \end{aligned} \qquad \text{(IV.27)}$$

Como esperado, só estão presentes interações entre os constituintes da região I e as interações entre os íons de I e de II. A expressão de força pode ser obtida a partir da (IV.10) usando-se a expressão anterior ou diretamente das expressões que definem E_I e E_{I-II}, quais sejam, as expressões (IV.15) e (IV.26), respectivamente.

É importante notar que o desenvolvimento aqui apresentado é bastante geral, podendo ser aplicado a diversos sistemas, visto que foi baseado somente em *três* hipóteses:

1.A energia do defeito pode ser obtida seccionando-se o cristal em duas regiões, de acordo com a estratégia de Mott e Littleton, da forma apresentada na expressão IV.1;

2.Os deslocamentos na região II são pequenos o suficiente para que a energia possa ser considerada uma função quadrática nestes deslocamentos (aproximação harmônica);

3.O potencial que descreve as interações entre os constituintes do sistema pode ser escrito apenas em termos de interações entre pares.

De todas estas hipóteses, a de número 3 é a mais restritiva. Apesar de válida para sólidos puramente iônicos, ela certamente não se aplica a sistemas onde interações de no mínimo três corpos devem ser levadas em conta, como por exemplo, nos cristais que possuem íons moleculares. No entanto, como estas interações de mais de dois corpos são, via de regra, de curto alcance, não é muito difícil incluí-las no desenvolvimento acima. Porém as expressões assim obtidas teriam sua aplicabilidade restrita ao sistema ou família de sistemas para os quais foram desenvolvidos.

Em todos os métodos computacionais concebidos visando implementar a expressão (IV.27) e sua correspondente equação de força, a primeira somatória, a das interações entre os constituintes da região I somente, é feita explicitamente. Para as outras somatórias envolvendo a região II, são necessários cuidados especiais por serem formalmente somas infinitas e, dada à natureza de longo alcance do potencial Coulombiano, não são somas que possam ser truncadas.

Outro problema advém da escolha adequada do tamanho da região I. Para contornar este problema, uma subdivisão da região II é usualmente feita. Para a região chamada IIa, imediatamente vizinha à região I, novamente todas as somas são feitas explicitamente, tanto na equação da energia (IV.27) quanto na equação de força. Para o resto da região II (região IIb), diversos métodos aproximativos têm sido usados. Em particular na formulação de Norgett [IV.5], por exemplo, usada no código computacional identificado por HADES e na sua versão especialmente adaptada a computadores vetoriais, o CASCADE, a parte

Coulombiana do potencial é tratada como se o defeito fosse todo concentrado exatamente em r=0 com carga efetiva Q. Assim:

$$E_{I-IIb}^{Coulomb.} = -Q\sum_{j\in IIb}\frac{q_j\left(\underline{\zeta}_j\cdot\underline{R}_j\right)}{\left|\underline{R}_j^3\right|} \qquad \text{(IV.28)}$$

onde q_j é a carga do íon j. Na aproximação de Mott e Littleton, os deslocamentos $\underline{\zeta}_j$ são determinados supondo-se o dielétrico imerso num campo elétrico criado pela carga Q na origem. Desta forma, a polarização é calculada e é possível obter os deslocamentos na região IIb. Para uma rede cúbica, como é o caso do HADES, a polarização $\underline{P}_j$ induzida em um ponto distante $\underline{r}_j$ é dada por:

$$\underline{P}_j = \frac{1}{4\pi}\left(1-\frac{1}{\varepsilon_o}\right)\frac{q\underline{r}_j}{\left|\underline{r}_j^3\right|} \qquad \text{(IV.29)}$$

Para as somas infinitas, o tratamento normalmente adotado e, em particular, no HADES, é o de completá-las e calculá-las analiticamente subtraindo posteriormente os termos finitos adicionados que podem ser calculados explicitamente. O método usado para tratar analiticamente somas infinitas com termos Coulombianos que não convergem é através da transformação de Ewald. Um tratamento completo do uso da transformação de Ewald no estudo das propriedades dos cristais perfeitos e dos defeitos pode ser encontrado nas referências [IV.6-8]. A base física da transformação, que pode ser encontrada em vários livros-texto básico de Física do Estado Sólido (veja, por exemplo, ref. [IV.9]), é transformar cada ponto da distribuição discreta de cargas que representa o cristal por uma distribuição Gaussiana de cargas. O potencial Coulombiano pode ser representado pela transformada de Fourrier desta densidade de cargas que, devido à periodicidade da rede, precisa ser feita levando-se em conta somente os vetores da rede recírpoca. Um segundo termo aparece da diferença no potencial causado pela substituição da distribuição discreta de cargas pela distribuição Gaussiana. Procedendo-se desta forma, é possível substituir a soma infinita não convergente por duas somas: uma na rede recíproca, e outra no espaço direto mas convergente, que pode ser truncada quando os termos seguintes forem menores do que um certo erro exigido.

Os termos de curto alcance não apresentam qualquer problema visto que vão a zero rapidamente com o aumento da distância de separação entre os íons. Tais interações são tratadas explicitamente e, por conveniência computacional, truncadas a partir de uma certa distância máxima de separação R_{max} que pode ser controlada e escolhida para cada situação. Considerando-se um certo íon i, os íons j que interagem com i via termos de curto alcance (além do termo Coulombiano), são aqueles contidos em uma esfera de raio igual a R_{max} centrada em r_i.

IV.2.2 - Método de Minimização:

Vários métodos têm sido usados na minimização da energia do defeito dada pelas equações (IV.7) e (IV.10), em várias situações diferentes. Estes vários métodos podem ser separados em três grupos principais: i) os métodos que calculam somente a função (métodos de procura direta), que consiste em achar o mínimo da função através de interações lineares no conjunto de parâmetros $\underline{x}$; ii) os métodos que calculam, além da

energia propriamente dita, a sua primeira derivada usando-a na interação subseqüente para a atualização dos parâmetros; e iii) os métodos que calculam além da função suas derivadas de primeira e segunda ordens (baseados no método de Newton-Raphson). Estes últimos são reconhecidamente os mais eficientes no que diz respeito ao tempo necessário para a minimização mas apresentam a desvantagem de consumirem muito espaço de armazenamento na memória, dado o fato de que é necessário guardar matrizes extras representando as derivadas.

No HADES e no CASCADE, um destes últimos métodos, baseados numa modificação do método de Newton-Raphson, foi originalmente desenvolvido e incorporado por Norgett e Fletcher [IV.10]. O procedimento pode ser resumido nos seguintes passos:

i) O cristal é especificado numa determinada configuração inicial dada por $\underline{x}^o$, e as primeiras e segundas derivadas são calculadas de acordo com:

$$g_i^o = \frac{\partial E}{\partial x_i^o} \qquad \text{e} \qquad W_{ij}^o = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i^o \partial x_j^o} \tag{IV.30}$$

e a matriz W é invertida de modo que

$$\underline{\underline{H}}^o \equiv \left(\underline{\underline{W}}^o\right)^{-1} \tag{IV.31}$$

ii) As novas coordenadas $\underline{x}^1$ são geradas da seguinte forma:

$$\underline{x}^1 = \underline{x}^o - \underline{\underline{H}}^o . \underline{g}^o \tag{IV.32}$$

iii) Novas derivadas da energia são obtidas e a matriz H é atualizada da seguinte forma:

$$\underline{\underline{H}}^1 = \underline{\underline{H}}^o + \frac{\underline{p}\underline{p}^T}{\underline{p}^T \underline{q}} - \frac{\underline{\underline{H}}^o \underline{q}\underline{q}^T \underline{\underline{H}}^o}{\underline{q}^T \underline{\underline{H}}^o \underline{q}} \tag{IV.33}$$

onde,

$$\underline{p} = \underline{x}^1 - \underline{x}^o \qquad \text{e} \qquad \underline{q} = \underline{g}^1 - \underline{g}^o \tag{IV.34}$$

iv) As novas coordenadas são calculadas de acordo com

$$\underline{x}^2 = \underline{x}^1 - \underline{\underline{H}}^1 . \underline{g}^1 \tag{IV.35}$$

e o ciclo i-iv é repetido até que o mínimo de E é encontrado.

IV.3 - Potenciais de Interação e Modelo para os Íons:

IV.3.1 - Potenciais de Interação:

O objetivo do estudo dos potenciais de interação é poder representar o estado fundamental de um sólido como uma função das posições dos núcleos dos íons constituintes. Idealmente, procura-se obter descrições das interações de maneira que elas possam ser válidas para i) diferentes estruturas cristalinas, ii) configurações "perturbadas" da rede por, por exemplo, efeitos de superfície, defeitos pontuais e defeitos extensos, e iii) para "configurações" amorfas e para líquidos, onde o interesse está na descrição das propriedades dos materiais quando próximos ao ponto de fusão.

Este objetivo ainda está muito longe de ser alcançado e, freqüentemente, os potenciais de interação são aplicáveis apenas ao material para o qual foi obtido. A maior dificuldade se encontra em desenvolver métodos que possam dar conta de todas as diferentes particularidades das várias famílias de sólidos.

No entanto, apesar da "generalização" estar muito longe de ser alcançada, muitos dos métodos aplicados conseguiram obter potenciais bastante realistas e que descrevem com uma boa precisão várias propriedades do sólido em questão, sendo que grande maioria se refere aos sólidos fortemente iônicos. Potenciais para os sólidos covalentes ou "semi-iônicos" (como, por exemplo, os cristais que possuem íons moleculares) são as fronteiras atuais de estudo dos pesquisadores.

Genericamente, pode-se escrever para a energia potencial do sistema, como função das coordenadas dos íons, decompondo-a em termos de interação de dois, três e mais corpos:

$$\Phi(\underline{r}_1,\ldots,\underline{r}_N)=\sum_{i>j}\phi_{ij}(\underline{r}_i,\underline{r}_j)+\sum_{i>j>k}\varphi_{ijk}(\underline{r}_i,\underline{r}_j,\underline{r}_k)+\ldots \qquad \text{(IV.36)}$$

onde as funções ϕ, φ e assim por diante podem ser tanto analíticas quanto numéricas. Para o caso dos sólidos fortemente iônicos, considerar apenas o primeiro termo é o suficiente para descrever as propriedades do cristal, ou seja, o potencial é basicamente devido às interações de dois corpos. Além disto, as interações são em geral do tipo campo central dependendo apenas da distância r_{ij} entre os íons i e j. Uma forma conveniente de escrever este potencial de interação entre dois íons quaisquer do cristal é:

$$\phi_{ij}(r_{ij})=\frac{q_i q_j}{r_{ij}}+V_{ij}(r_{ij}) \qquad \text{(IV.37)}$$

onde o termo V_{ij}, conhecido como potencial de curto-alcance, contém todas as outras contribuições à interação entre os dois íons com exceção da contribuição Coulombiana, representada pelo primeiro termo.

Os métodos de determinação dos potenciais de interação se concentram, então, na determinação deste termo de curto alcance. Dois tipos de procedimentos são, em geral, usados para este fim. No primeiro grupo encontram-se os métodos empíricos, que, a partir de uma determinada escolha de uma função para V_{ij} e usando um determinado conjunto de dados experimentais de várias grandezas do cristal perfeito, "ajustam" os parâmetros da função escolhida até reproduzir as propriedades desejadas. Várias formas têm sido adotadas para o termo de curto alcance como o potencial de Morse ou Lennard-Jones, mas o mais comum para as simulações em cristais iônicos tem sido a função de Buckingham, como é conhecido (incluindo um termo tipo Born-Mayer com um termo atrativo tipo van der Waals):

$$V_{ij}(r_{ij})=A_{ij}\exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \qquad \text{(IV.38)}$$

onde o termo atrativo, representado pela constante C_{ij}, apesar de ter sido inicialmente identificado com a interação entre dipolos induzidos (atração de van der Waals), na prática envolve outras contribuições atrativas, até mesmo pequenas contribuições covalentes. O primeiro termo representado pelas constantes A_{ij} e ρ_{ij}, no entanto, não apresenta qualquer ambigüidade em sua identificação descrevendo a repulsão de Pauli que passa a ser importante quando as nuvens eletrônicas começam a se superpor.

O procedimento adotado, então, por estes métodos, é "inverter" os cálculos de grandezas como constantes dielétricas, constantes elásticas e piezo-elétricas e outras, e ajustar por mínimos quadrados os parâmetros do potencial de curto alcance até que os valores medidos destas constantes sejam reproduzidos o mais fielmente possível. As expressões destas constantes mencionadas e de outras podem ser obtidas analiticamente sem dificuldades a partir do potencial de interação entre os pares de íons (vide, por exemplo, as referências [IV.2,11,12]). Na maioria dos casos, os valores obtidos por este método descrevem com uma grande precisão as propriedades do cristal perfeito, como por exemplo os espectros de dispersão dos fônons normalmente usado como teste, sendo um forte indício para a confiabilidade dos potenciais de curto alcance obtidos com este procedimento.

Em sistemas onde interações de três corpos parecem ser essenciais, como é o caso de alguns óxidos importantes e sólidos com íons moleculares, alguns autores têm obtido sucesso razoável simplesmente incluindo em todo este procedimento, um termo extra de interação específico para os íons em questão. Por exemplo, Tomlinson e colaboradores [IV.13] estudando o $LiNbO_3$, introduziram um termo de interação O-Nb-O do tipo:

$$V_{O-Nb-O} = \tfrac{1}{2}\kappa(\theta - \theta_0)^2 \qquad \text{(IV.39)}$$

onde θ_0 é o ângulo de equilíbrio e κ é a constante de força. Termos deste tipo têm sido usados em outros sistemas e a introdução destes termos específicos não representam muitas dificuldades adicionais além do fato de acrescentar duas constantes extras que devem ser determinadas pela parametrização empírica dos termos de curto alcance.

Alguns problemas, no entanto, são intrínsecos a estes métodos. O primeiro deles é que os potenciais assim obtidos, com raríssimas exceções, podem ser aplicados a outros sistemas que não aqueles para os quais os parâmetros foram determinados. No máximo tais potenciais têm alguma aplicabilidade para compostos da mesma família. Além disso, como os parâmetros são determinados considerando-se as propriedades macroscópicas do cristal "perfeito", os valores podem não ser adequados à descrição e estudo dos defeitos onde as distâncias interiônicas podem ser muito diferentes daquelas observadas nos cristais perfeitos[1]. Outro problema é a impossibilidade de obter os parâmetros do termo de curto alcance para as interações envolvendo impurezas, a menos que tais parâmetros sejam importados de sistemas onde os íons em questão sejam os constituintes da rede.

Todas esta limitações têm servido de incentivo para o desenvolvimento de métodos não empíricos que possam dar conta destes problemas. Este segundo grupo de procedimentos se baseia na resolução em diferentes graus de aproximação da equação de Schröedinger para um sistema constituído por duas densidades de cargas que representam os íons colocadas a diferentes distâncias.

Das várias formulações, talvez a mais utilizada e, provavelmente, a mais conveniente do ponto de vista de aplicação computacional, é o procedimento sugerido inicialmente por Gordon e Kim [IV.14] conhecido como o método do gás de elétrons. É conhecido da mecânica quântica que a energia do estado fundamental de um dado átomo pode ser determinada univocamente por um funcional $E[\rho]$ da densidade eletrônica (teorema de Hohenberg e Kohn) que pode ser obtida resolvendo as equações de Hartree-Fock. Gordon e Kim consideraram, então, que para um par de íons AB, a densidade eletrônica $\rho_{AB}(r)$ é obtida pela soma das densidades das espécies isoladas $\rho_A(r)$ e $\rho_B(r)$. A energia total do sistema AB é dada, então, por:

---

[1] Numa rede cúbica simples, por exemplo, a presença de intersticiais envolve distâncias da ordem de 0,8 da distância normal entre os constituintes da rede e, na migração deste intersticial, a distância pode se reduzir a valores de cerca de 0,5.

$$E_{AB} = E[\rho_{AB}] = E[\rho_A + \rho_B] \qquad \text{(IV.40)}$$

O potencial de interação V_{AB} entre os íons pode ser obtido fazendo-se:

$$V_{AB} = E[\rho_A + \rho_B] - (E[\rho_A] + E[\rho_B]) \qquad \text{(IV.41)}$$

O cálculo da expressão (IV.41), de acordo com o procedimento de Gordon e Kim, é repetido para várias distâncias de separação entre as cargas no intervalo de valores desejado. O termo de curto alcance pode ser obtido de V_{AB} subtraíndo, para cada distância, o termo Coulombiano. Desta forma obtém-se uma tabela representando o potencial de curto alcance que pode ser incorporada diretamente aos programas ou, como é feito em grande parte dos casos, pode-se "ajustar" uma determinada forma analítica a este potencial numérico e usar a expressão analítica.

Várias melhorias têm sido introduzidas no procedimento original de Gordon e Kim (vide referência [IV.2] e a Secção B do mesmo livro para uma discussão abrangente sobre este tópico). Uma das mais importantes, usada largamente por Mackrodt e Stewart [IV.15], sugere que as equações de Hartree-Fock para as densidades eletrônicas de cada uma das espécies devem ser resolvidas na presença de um potencial externo esférico simétrico cuja intensidade é dada pelo potencial de Madelung do cristal em estudo para a subrede do íon em questão. Esta mudança é particularmente importante para os ânions que, via de regra, possuem funções de onda mais influenciáveis pelo potencial da rede [IV.15].

IV.3.2 - Polarizibilidade e Modelo para os Íons:

Até agora nada foi mencionado a respeito de um fenômeno bastante conhecido e importante dos sólidos dielétricos: a polarização que é induzida quando um cristal é submetido a um campo elétrico. Este efeito é bastante pronunciado nas constantes dielétricas e elásticas do material e particularmente importante na criação de defeitos de várias naturezas, visto que na grande maioria dos casos os defeitos possuem cargas ou momentos de dipolos residuais e, portanto, a polarização induzida nas vizinhanças deste defeito pode ser bastante intensas. A título de exemplo, vale a pena mencionar que simulações que não incluam a polarizabilidade dos íons explicitamente acabam fornecendo resultados que diferem em até 50% dos obtidos experimentalmente.

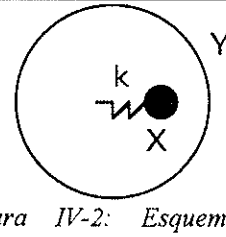


Figura IV-2: Esquema do modelo de Dick e Overhauser para os íons. A casca de carga Y é acoplada ao caroço de carga X=Z-Y através de uma "mola" de constante elástica k.

Todos os modelos que procuram incluir a polarizabilidade dos íons são de caráter puramente fenomenológico e podem ser de dois tipos básicos. O primeiro conhecido como PPI (point polarizable ion), considera que o momento de dipolo induzido μ no íon pelo campo local E_{loc} é dado por:

$$\mu = \alpha E_{loc} \qquad \text{(IV.42)}$$

onde α é a polarizabilidade da espécie iônica em questão. Lydanne e Herzfield [IV.16] introduziram este modelo em suas simulações dinâmicas obtendo, no entanto, resultados bastante insatisfatórios. Problemas semelhantes foram encontrados em simulações dos defeitos onde as energias obtidas eram sempre menores do que os valores experimentais. O problema deste modelo parece residir no fato de considerar as interações de curto alcance independentes da polarização induzida. Esta hipótese é claramente inadequada, principalmente considerando-se que a polarização induzida num determinado íon, ou devido à ação de um campo externo ou de um campo interno gerado pela criação de um defeito, por exemplo, advém principalmente do

deslocamento e distorção da nuvem eletrônica, o que certamente alterará as interações de curto alcance.

O segundo modelo, que dá conta deste efeito essencial ao cálculo das propriedades e parâmetros dos defeitos, foi proposto por Dick e Overhauser [IV.17], que consideram cada íon composto por duas partes: uma casca e um caroço acoplados por uma mola sem massa de constante elástica k (vide figura IV-2). A massa do íon é concentrada no coroço enquanto que a carga é dividida entre casca (carga=Y) e caroço (carga=Z-Y, onde Z=valência do íon). Neste modelo a polarizabilidade α é dada por:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \qquad \text{(IV.43)}$$

No trabalho pioneiro de Faux e Lidiard [IV.18], este modelo foi adaptado aos métodos de simulação, onde as interações de curto alcance foram consideradas atuando somente entre as cascas acoplando a polarizabilidade aos efeitos de superposição das nuvens eletrônicas. Entre caroços e cascas atuam somente interações Coulombianas à exceção da casca e caroço de um mesmo íon onde só atua a força elástica da "mola".

Na prática, a adoção deste modelo significa introduzir uma pequena mudança no esquema de obtenção dos diversos parâmetros dos potenciais de curto alcance, como descrito na secção anterior. No entanto, as mudanças são mais nas formas finais das expressões que relacionam os diversos parâmetros com as grandezas experimentais as quais se deseja reproduzir, do que no procedimento como um todo. Com este modelo, duas novas constantes para cada tipo de íon constituinte do sistema devem ser determinadas.

IV.3.3 - Os Potenciais para o CaF_2 e os Íons Trivalentes:

Nesta secção serão apresentados os parâmetros dos potenciais de curto alcance e dos modelos de "casca-caroço" para os íons tanto da matriz cristalina quanto para as interações que envolvem os íons trivalentes das soluções sólidas em estudo.

Desde os trabalhos de Norgett [IV.19] no início da década de 70, muitos trabalhos foram desenvolvidos para a obtenção dos parâmetros dos potenciais de curto alcance e do modelo de Dick e Overhauser (modelo "casca-caroço") tanto para descrever as propriedades da rede perfeita quanto dos vários tipos de defeitos nos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário. Os maiores progressos foram nos parâmetros da interação F^- - F^-.

Nos trabalhos de Norgett de 1971 este potencial, deduzido de forma empírica como o descrito nas secções anteriores adotando a dependência funcional do tipo Buckingham, possuia uma característica estranhamente atrativa para grandes distância interiônicas e, dado que a distância F^- - F^- aumenta à medida que se caminha do CaF_2 para o SrF_2 e BaF_2, o autor notou que este termo atrativo grande aumentava quando ia do CaF_2 para o SrF_2, passando a ser dominante no BaF_2. Como consequência, os valores calculados para algumas energias como a energia de formação do defeito Frenkel aniônico e catiônico e o trio de Schottky foram bastante diferentes dos valores experimentais.

A principal evolução no sentido da obtenção de potenciais F^- - F^- mais realistas foi dado por Catlow e Haynes [IV.20] em 1972 e Catlow e Norgett [IV.21] em 1973 . Os novos parâmetros foram obtidos através de uma combinação bastante eficiente dos dois métodos de obtenção dos parâmetros: o método empírico e o método do gás de elétrons. Para distâncias bem menores do que as normalmente existentes nos fluoretos de cálcio, estrôncio ou bário, os autores utilizaram o método do gás de elétrons e determinaram os parâmetros A e ρ. Para distâncias maiores, o método empírico foi usado e as grandezas

parâmetro de rede, energia de coesão por célula unitária, constantes dielétricas estática e a altas freqüências, constantes elásticas de segunda e terceira ordem, freqüência Raman e do modo óptico transversal e polarizabilidades catiônica e aniônica foram ajustadas para os três fluoretos, considerando-se fixos os valores A e ρ obtidos do gás de elétrons. A maior vantagem deste potencial é que ele poderia ser utilizado sem discriminação nos três fluoretos. No entanto, o termo atrativo para os ânions, representado pela constante C no potencial de Buckingham, ainda continuava alto comparado com alguns valores experimentais. Além deste fato, apesar dos ótimos resultados obtidos para as propriedades dos cristais perfeitos e de alguns defeitos intrínsecos, as energias e o mecanismo de migração para os cátions ainda continuava sem interpretação plausível.

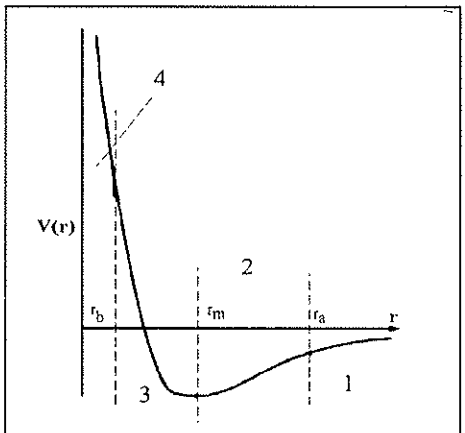


Figura IV-3: Potencial de interação entre os íons F^-, segundo a subdivisão sugerida por Catlow e colaboradores [IV.22].

Em 1977, então, Catlow, Norgett e Ross [IV.22] aprimoraram o potencial de curto alcance para os ânions, o que foi fundamental para os enormes sucessos futuros dos trabalhos de simulações computacionais estáticas nestes compostos. Os autores subdividiram o potencial de curto alcance para a interação F^- - F^- em quatro regiões da seguinte forma: na região 1, onde $r>r_a$, o potencial é do tipo van der Waals. Na região 2, onde $r_m<r<r_a$, o potencial é representado por um polinômio de ordem 3 cujos quatro coeficientes são obtidos de forma que a função e suas derivadas primeira e segunda sejam contínuas em $r=r_a$ e que a função tenha um mínimo em r_m. Na região 3, com $r_b<r<r_m$, o potencial é representado por um polinômio agora de quinto grau, cujos coeficientes são obtidos à semelhança do anterior, exigindo a continuidade da função e das duas primeiras derivadas, no ponto $r=r_m$, com o polinômio da região 2 e, no ponto $r=r_b$, com a parte exponencial, representando a região 4, para $r<r_b$ que foi calculada através do método do gás de elétrons (vide figura IV-3). Para obter agora as inúmeras constantes dos potenciais de curto alcance das duas interações, quais sejam ânion-ânion e cátion-ânion[2], os autores procederam da seguinte forma: as equações de equilíbrio de Sangster [IV.23] e as componentes c_{11} e c_{12} dos coeficientes elásticos de segunda ordem para cada um dos três fluoretos foram usados para determinar os parâmetros dos potenciais de interação cátion-ânion, todas as grandezas restantes foram usadas para determinar os parâmetros C, r_a, r_m e r_b e os parâmetros do modelo "casca-caroço" para a interação entre os ânions (os valores A e ρ foram determinados pelo método do gás de elétrons).

Com o grande sucesso conseguido para as propriedades dos defeitos intrínsecos nestes materiais, a evolução natural das simulações nos fluoretos apontava para a necessidade da determinação de parâmetros para o estudo das soluções sólidas com terras raras trivalentes e o ítrio, culminando com o trabalho de Corish e colaboradores[IV.24] em 1982. Os autores desenvolveram potenciais de interação para vários íons de terras raras trivalentes e os íons da matriz cristalina dos três sólidos através do método do gás de elétrons, com posterior ajustes destes potenciais numéricos a uma expressão do tipo Born-

[2] Para o caso dos fluoretos em questão, as interações de curto alcance entre cátions são desprezíveis devido, provavelmente, ao fato de que a distância entre dois cátions é o dobro da distância entre dois ânions, e portanto, os efeitos de superposição das nuvens eletrônicas de dois cátions são muitas vezes menores do que o mesmo efeito entre dois ânions ou entre ânions e cátions.

Mayer (a contribuição atrativa do tipo van der Waals é desprezível). A variação da polarizabilidade do íon de impureza foi também estudada pelos autores que determinaram que este efeito não altera os valores finais das energias dos diferentes defeitos, sendo adotado, para os íons de impurezas, os mesmos valores de Y e k correspondentes ao cátion da matriz cristalina em estudo. Interações do tipo íon de impureza-íon de impureza também têm efeito desprezível sobre as energias e foram desconsiderados. O impacto deste trabalho foi enorme, com valores e comportamentos das diferentes terras raras absolutamente concordantes com os trabalhos experimentais existentes até a época e com os inumeros trabalhos posteriores.

No presente trabalho serão considerados, para as interações Ca-F e F-F, os valores dos parâmetros do potencial de curto alcance determinados por Catlow e colaboradores [IV.22], e para as interações entre os íons de terras raras La^{3+} e Yb^{3+} e os íons da matriz cristalina Ca^{2+} e F^-, os valores determinados por Corish e colaboradores [IV.24].

Para a interação Al^{3+} - F^-, foi adotado o procedimento sugerido por Wapenaar e Catlow [IV.25]. O procedimento, chamado pelos autores de método "semi-empírico", se baseia nos seguintes passos:

i)escreve-se o potencial de interação total (coulombiano + curto alcance) V_{ca} para uma interação cátion-ânion típica dos fluoretos da seguinte forma:

$$V_{ca}(R) = \frac{Z_c Z_a e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + A_{ca}\exp\left(-\frac{R}{\rho_{ca}}\right) \qquad \text{(IV.44)}$$

onde Z_c e Z_a são as valências do cátion e do ânion, respectivamente, "e" é a carga elementar, A_{ca} e ρ_{ca} os parâmetros do potencial de curto alcance da interação e R a distância entre os íons;

ii) calcula-se a "distância de equilíbrio" D_{ca} desta interação através de

$$\left.\frac{dV_{ca}(R)}{dR}\right|_{R=D_{ca}} = 0 \qquad \text{(IV.45)}$$

Derivando (IV.44), impondo a condição (IV.45) e substituindo os valores das constantes ε_0 e "e" vem:

$$\exp\left(-\frac{D_{ca}}{\rho_{ca}}\right) = 1439.8\frac{Z_c\rho_{ca}}{A_{ca}D_{ca}^2} \qquad \text{(IV.46)}$$

iii) coleciona-se todas as interações de curto alcance conhecidas e, substituindo os respectivos parâmetros na expressão (IV.46), resolve-se esta equação transcendental e obtém-se o valor de D_{ca} correspondente a cada cátion. Utilizando os parâmetros das interações dos íons de terras raras trivalentes com o flúor, de Corish e colaboradores [IV.24], e os parâmetros correspondentes para as interações Ca^{2+}, Sr^{2+} e Ba^{2+} com o F^-, de Catlow e colaboradores [IV.22], e resolvendo a equação transcendental (IV.46) por métodos interativos até que a diferença entre os dois lados da igualdade fosse menor do que 0,1%, foi possível obter os valores da tabela IV-1;

Cátion	r_c(pm)	D_{ca}(pm)
Lu^{3+}	86,1	193,9
Yb^{3+}	86,8	195,2
Er^{3+}	89,0	195,3
Y^{3+}	90,0	182,3
Tb^{3+}	92,3	193,4
Gd^{3+}	93,8	193,8
Eu^{3+}	94,7	196,8
Ca^{2+}	100,0	187,2
La^{3+}	103,2	198,2
Sr^{2+}	118,0	205,8
Ba^{2+}	135,0	226,6

Tabela IV-1: Distância de equilíbrio D_{ca} para a interação cátion-flúor como função do raio do cátion r_c [IV.26].

iv) constroi-se um gáfico de D_{ca} versus o raio do cátion r_c e, extrapolando a curva empírica ajustada, determina-se o D_{ca} para o íon

incógnita, no caso o Al^{3+}. O gráfico assim obtido pode ser visto na figura IV-4 e o melhor ajuste conseguido foi com uma expressão do tipo:

$$D_{ca} = \exp(a_0 + a_1 r_c), \quad \text{com} \begin{cases} a_0 = 4,96 \pm 0,06 \\ a_1 = (3,3 \pm 0,6) x 10^{-3} pm^{-1} \end{cases} \qquad (IV.47)$$

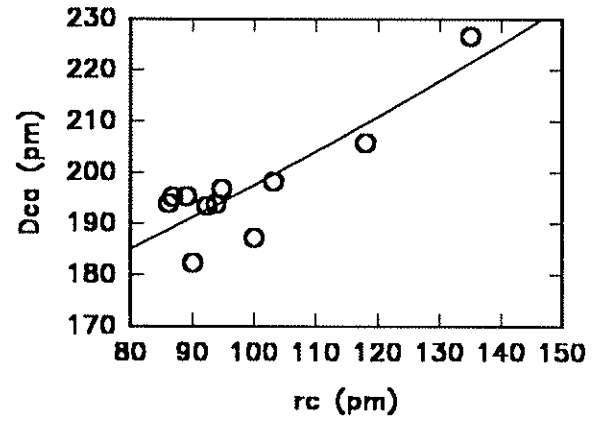


Figura IV-4: Gráfico da distância de equilíbrio D_{ca} para a interação cátion-flúor como função do raio do cátion r_c. Os raios foram obtidos da referência[IV.26]

v) usando r_c=53,5 pm para o Al^{3+} [IV.26], obtém-se D_{ca}=169,8 pm;

vi) adota-se para a "dureza" ρ_{ca} da repulsão de curto alcance entre o alumínio e o flúor o valor médio dos ρ_{ca} das interações conhecidas (ρ_{ca}^{med}=29,52 pm) e calcula-se, usando a expressão (IV.46) e os valores de ρ_{ca} e D_{ca} determinados acima, o coeficiente A_{ca} da interação com o Al^{3+}.

Para a interação Al^{3+} - Ca^{2+}, pode-se escrever uma expressão similar a (IV.44) trocando a valência do flúor pela valência do cálcio.

$$V_{cc}(R) = \frac{Z_c Z_{c'} q^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + A_{cc} \exp\left(-\frac{R}{\rho_{cc}}\right) \qquad (IV.48)$$

No entanto, agora não se pode adotar o mesmo procedimento acima, visto que ambos os termos de (IV.48) são repulsivos e não existe "distância de equilíbrio".

Foi feita, então, uma adaptação do método semi-empírico de Wapenaar e Catlow seguindo-se as etapas:

i) como no procedimento anterior, foram colecionados todos os parâmetros disponíveis na literatura das interações metal 3+ - cálcio;

ii) a expressão (IV.48) foi calculada para a distância R igual à soma dos raios dos cátions em quetão, ou seja, a partir do ponto onde a superposição das nuvens do metal 3+ e do Ca^{2+} começam a ser grande (V_{cc}^s).Utilizando novamente os dados de Corish e colaboradores [IV.24], foi obtida a tabela IV-2;

iii) construiu-se um gráfico destes valores de V_{cc} em função de r_c (figura IV-5);

iv) os pontos foram ajustado por uma reta com os seguintes coeficientes:

$$V_{cc}^s = a_0 + a_1 r_c, \qquad \text{com} \begin{cases} a_0 = (69 \pm 1) eV \\ a_1 = -(0,24 \pm 0,02) pm^{-1} \end{cases} \qquad (IV.49)$$

v) extrapolando para o raio do Al^{3+}, obteve-se o valor 56,52 eV para V_{cc}^s da interação Al-Ca;

vi) novamente adotando para o coeficiente ρ_{cc} o valor médio dos coeficientes das interações metal 3+-cálcio, foi obtido, para A_{cc}, o valor de 417,85 eV.

Metal	r_c(pm)	V_{cc}(eV)
Lu^{3+}	86,1	48,95
Yb^{3+}	86,8	48,29
Er^{3+}	89,0	48,08
Y^{3+}	90,0	47,27
Tb^{3+}	92,3	47,19
Gd^{3+}	93,8	46,76
Eu^{3+}	94,7	46,58
La^{3+}	103,2	44,54

Tabela IV-2: Valor do potencial de interação entre metal 3+ e cálcio V_{cc} para a distância de contacto entre os íons R, igual à soma dos raios iônicos, como função do raio do cátion trivalente r_c [IV.26].

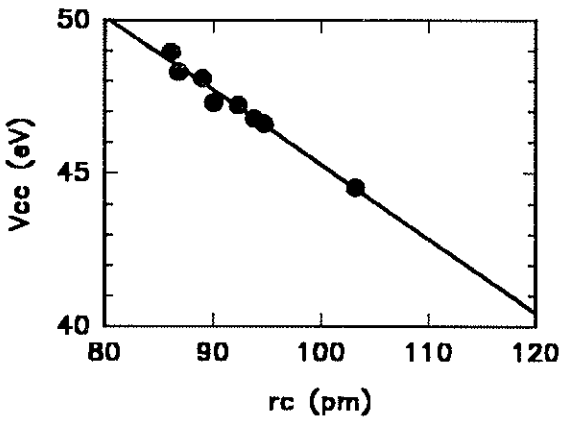


Figura IV-5: Gráfico do potencial de interação calculado a distância igual à soma dos raios iônicos para a interação cátion 3+-cálcio (V_{cc}) como função do raio do cátion r_C. Os raios foram obtidos da referência[IV.26]

Interação	A (eV)	ρ (pm)
Ca - F	1272,8	29,97
La - F	2537,5	29,80
(*)	2818,4	29,52
Yb - F	3320,9	28,08
Al - F	1392,3	29,52
La - Ca	25549,6	21,52
(*)	38557,2	20,58
Yb- Ca	13318,6	21,27
Al - Ca	417,85	20,58

Tabela IV-3: Parâmetros para o potencial de curto alcance das interações envolvendo os cátions. Os "(*)" indicam os parâmetros determinados pelo método "semi-empírico" para as interações com o La^{3+}.

A (ev)	ρ (Å)	C (eV.Å^6)	r_a (Å)	r_m (Å)	r_h (Å)
1127,7	0,2753	15,83	3,031	2,726	2,0

Tabela IV-4: Parâmetros para o potencial de curto alcance da interação F-F. O potencial é dividido em 4 regiões, segundo Catlow e colaboradores [IV.22] (vide texto)

Íon	k (eV.Å^{-2})	Y (|e|)
Ca^{2+}	390,9	5,24
La^{3+}	390,9	5,24
Yb^{3+}	390,9	5,24
Al^{3+}	390,9	5,24
F^-	101,2	-2,38

Tabela IV-5: Constantes do modelo de Dick e Overhauser para os íons, extraídos da referência [IV.22]

Com o intuito de verificar a validade do método, os mesmos procedimentos foram adotados para o caso do La^{3+}. Já que os vários parâmetros das interações de curto alcance envolvendo o lantânio são conhecidos, pode-se usá-lo como teste do método semi-empírico comparando os valores das várias energias calculadas com os dois conjuntos de potenciais de interação.

Os parâmetros do modelo "casca-caroço" para os íons (k e Y) Ca^{2+} e o F^-, são os valores obtidos por Catlow e colaboradores [IV.22]. Seguindo a mesma idéia destes pesquisadores, os valores de k e Y para os íons de impureza serão considerados iguais às constantes do cálcio. As tabela IV-3 a IV-5 a seguir, resumem os vários parâmetros dos potenciais de curto alcance e das constantes do modelo de Dick e Overhauser para os íons usados no presente trabalho.

IV.4 - Resultados:

Neste trabalho foi empregado, para o cálculo das energias dos vários defeitos, o programa HADES II, gentilmente cedido pelo Laboratório Harwell da AERE, Inglaterra. A versão utilizada é a versão para microcomputadores compatíveis com IBM PC com coprocessador aritmético, sendo que a quantidade de memória RAM disponível limita apenas o tamanho da região I. Esta versão II foi especialmente desenvolvida para cristais com simetria cúbica e o número de variáveis é reduzido pelo uso de todas as simetrias possíveis da configuração a ser minimizada.

Quando possível, o tamanho da região I era escolhido de forma a conter cerca de 100 a 150 íons. No caso dos defeitos maiores em que a perda de simetria aumenta muito o

número de variáveis por célula a serem calculadas, o tamanho da região I foi escolhido o maior possível, limitado somente pela memória do microcomputador. Mesmo nestes casos, foi possível obter regiões I com, no mínimo, 40 íons. O tamanho da região IIa variou entre 400, para os defeitos maiores, e 1300 íons, para os defeitos mais simétricos, o que correspondeu a raios da região "explícita" (região I+IIa) entre 4.5 e 6 u.r. (1u.r. = 1 unidade de rede = metade do parâmetro de rede do CaF_2 = 2.722 Å). O potencial de curto alcance foi truncado a partir de distâncias superiores a 1.5 u.r.

A título de teste, inicialmente foram calculadas as energias de formação dos defeitos intrínsecos e os valores das energias de migração para o mecanismo de vacância e intersticiante.

Para o cálculo das energias de formação dos defeitos Frenkel aniônico e catiônico foi considerada a seguinte "reação":

$$X_i + X_v \rightarrow F_X \qquad \text{(IV.50)}$$

onde X_i indica um intersticial do íon X, X_V uma vacância do mesmo íon e F_X o par de Frenkel correspondente. Para o trio de Schottky a seguinte reação foi considerada:

$$2F_v^- + Ca_v^{2+} \rightarrow S + CaF_2 \qquad \text{(IV.51)}$$

onde S representa o defeito Schottky. Como pode ser observado pela reação (IV.51), a criação do trio de Schottky envolve a formação de uma molécula "adicional" de CaF_2 no "infinito" (considerado a superfície do cristal) e, portanto, a energia de coesão desta molécula deve entrar no cálculo da energia de formação do trio de Schottky.

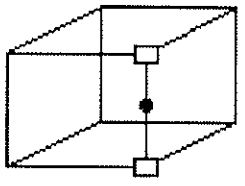


Figura IV-6: Ponto de sela para a migração das vacâncias. Os quadrados indicam as vacâncias e a bola cheia o íon de flúor migrando.

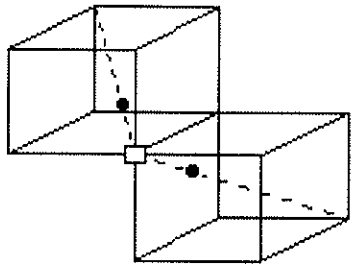


Figura IV-7: Ponto de sela para a migração de F^- intersticial via mecanismo "intersticiante" não-colinear. O quadrado vazio indica a vacância de flúor e as bolas cheias os íon de flúor intersticial

As energias de migração podem ser obtidas calculando a energia da configuração que representa o ponto de sela do processo (ponto de equilíbrio instável) e subtraindo esta energia do valor obtido para a configuração que representa o ponto de equilíbrio estável. Nas figuras IV-6 e IV-7 são apresentadas as configurações dos pontos de sela dos mecanismos de vacância e intersticiante não colinear, respectivamente. Na tabela IV-6, são apresentados os valores obtidos para os defeitos intrínsecos e para os mecanismos de difusão. Além destes valores, são apresentados também, a título de comparação, os valores calculados por Catlow e colaboradores [IV.22] e alguns valores experimentais.

Os valores obtidos concordam bastante bem tanto com os valores calculados por Catlow e colaboradores quanto com os dados experimentais. Este fato mostra que, além dos potenciais serem adequados para descrever os defeitos neste material, os tamanhos das regiões I e IIa usados são coerentes e o procedimento foi aprovado.

Nas soluções sólidas de CaF_2 com fluoretos de terras raras ou ítrio, é sabido que o íon trivalente do "soluto" entra substitucionalmente na posição do cátion da rede e a compensação de cargas é obtida através da presença de um íon de flúor intersticial. Esta compensação de cargas pode se dar próximo do íon de impureza formando um dipolo. Este

Defeito	Este trabalho	Catlow et. al.	Experimental
F_i^-	-2,105	-2,10	
F_v^-	4,853	4,85	
Ca_i^{2+}	-14,79	-14,84	
Ca_v^{2+}	23,16	23,17	
Frenkel aniônico	2,748	2,75	2,7 [IV.27]
Frenkel catiônico	8,361	8,33	8,5-9,2 [IV.28]
Trio de Schottky	5,750	5,75	
Mecanismo de vacância	0.337	0,35	0,38-0,47 [IV.28]
Mecanismo "intersticiante"	0,902	0,91	1,0 [IV.27]

Tabela IV-6: Energias (em eV) de formação, para os defeitos intrínsecos, ou de migração, para os mecanismos de difusão, calculadas no presente trabalho, calculadas por Catlow e colaboradores [IV.22] e alguns valores experimentais (referências entre colchetes).

dipolo pode se agregar dando origem a outros complexos, como foi discutido no capítulo anterior e no capítulo II.

Os defeitos que serão simulados são: os dipolos de primeiro e segundo vizinho (nn e nnn, respectivamente), os complexos L, T e "L" modificado[3] resultante da captura de um flúor extra pelos dipolos nn e nnn, os dímeros formados por dois dipolos ou nn ou nnn e o agregado cubo-octaedral. No capítulo II foram apresentados os esquemas destes vários defeitos. A notação usada será aquela sugerida por Bendall e colaboradores [IV.29]:

M^{3+}	r_c (pm)	E_f (eV)	E_f (eV) [IV.24]
Al^{3+}	53,5	-24,325	----
Yb^{3+}	86,8	-20,909	-20,895
La^{3+}	103,2	-19,260(-19,203)	-19,244

Tabela IV-7: Energias de formação do defeito 1\|0\|0\|0 (metal 3+ substitucional na posição do Ca^{2+}) calculados no presente trabalho para as três impurezas e, a título de comparação, os mesmos valores obtidos por Corish et. al. [IV.24] para as terras raras. Os raios iônicos também são apresentados na coluna r_c. O valor entre parênteses para o La^{3+} é o valor obtido usando os parâmetros interpolados para o potencial de curto alcance, como discutido na secção anterior.

$$i|v|p|q_r \qquad \text{(IV.52)}$$

onde **i** indica o número de íons de impurezas, **v** o número de vacâncias de flúor, **p** o número de íons F^- relaxados da posição normal para um sítio intersticial e **q** o número de intersticiais que, se **r**=1, estão em posição de primeiro vizinho e, se **r**=2, em posição de segundo vizinho.

Com o objetivo de verificar se este mesmo comportamento é seguido pelo Al^{3+}, inicialmente foram calculadas as energias para a formação das impurezas substitucionais apresentadas na tabela IV-7. Pode-se notar que o valor obtido para o alumínio é relativamente inferior ao obtido para as terras raras. A exemplo do observado por Corish e colaboradores [IV.24], que estudaram quase toda a família dos terras raras, a energia de formação da impureza substitucional aumenta com o aumento do raio iônico.

Para os defeitos envolvendo íons de impureza e íons F^- intersticiais (dipolos e demais agregados), foram calculadas duas energias. A energia de formação normal e uma energia chamada de energia de ligação (E_ℓ) que mede a estabilidade do complexo ligado em relação aos seus constituintes isolados. Esta última energia foi sempre obtida supondo uma certa reação onde o complexo a ser calculado aparece como produto da reação de seus constituintes. As reações consideradas, similares àquelas usadas por Bendall e colaboradores [IV.29],são as seguintes:

1- $$1|0|0|0 + 0|0|0|1 \rightarrow 1|0|0|1_{1\,ou\,2} \qquad \text{(IV.53)}$$

[3] O complexo "L" modificado, que na notação de Bendall e colaboradores é representado por $1|0|1|2_1$, foi inicialmente proposto por H.K. Welsh (*J. Phys. C* **18**, 1985, pp. 5637), como discutido no capítulo II.

$$2\text{-} \qquad 1|0|0|1_{1\,ou\,2} + 0|0|0|1 \rightarrow \begin{cases} 1|0|0|2_{1\,ou\,2} \\ \text{ou} \\ 1|0|1|2_1 \end{cases} \qquad \text{(IV.54)}$$

$$3\text{-} \qquad 2\left(1|0|0|1_{1\,ou\,2}\right) \rightarrow 2|0|2|2_{1\,ou\,2} \qquad \text{(IV.55)}$$

$$4\text{-} \qquad 3\left(2|0|2|2_{1\,ou\,2}\right) \rightarrow 6|0|8|6_1 \qquad \text{(IV.56)}$$

$$5\text{-} \qquad 6\left(1|0|0|1_{1\,ou\,2}\right) \rightarrow 6|0|8|6_1 \qquad \text{(IV.57)}$$

A reação 1 representa a formação do dipolo de primeiro (r=1) ou segundo (r=2) vizinho a partir de uma impureza substitucional e de um flúor intersticial isolados. A reação número 2 dá a formação dos complexos obtidos quando um dipolo de primeiro vizinho captura um F_i^- extra formando ou o complexo L ou o complexo T , representados pela primeira linha da reação (r=1 e r=2, respectivamente) e a segunda linha representa o complexo "L" modificado que é obtido a partir do complexo L relaxando um dos íon F^- do cubo que circunda a impureza substitucional para uma posição intersticial adjacente à impureza e equivalente à posição dos outros íon de flúor intersticiais . A formação dos dímeros tanto de primeiro (r=1) quanto de segundo vizinho (r=2) é dada pela reação 3. O dímero de primeiro vizinho envolve uma grande relaxação de dois íons da posição normal para sítios intersticiais que o tornam mais estável, portanto, p=2 no produto da reação. As reações 4 e 5 representam a formação dos agregados cubo-octaedrais a partir de dois grupos de reagentes diferentes. Na reação 4 os reagentes são os dímeros e na reação 5, são os dipolos.

Considerando as reações acima, as energias de ligação E_ℓ de cada um dos defeitos podem ser obtidas subtraindo-se da energia de formação do produto a energia calculada para os reagentes. Se o produto é mais estável que os defeitos constituintes isolados representados pelos reagentes, E_ℓ é um número negativo e quanto menor for este número, mais estável será o defeito produto. Na tabela IV-8 são apresentados os valores das energias de formação dos dipolos e demais agregados para os três íons trivalentes em estudo. Os agregados desta tabela são formados apenas por um único tipo de impureza e são denominados "homogêneos". Na tabela IV-9 estão as energias de ligação por íon de impureza correspondentes aos defeitos da tabela IV-8 e as respectivas reações consideradas. Para o caso das terras raras, os valores obtidos por Corish e outros [IV.24] e por Bendall e colaboradores [IV.29] são apresentados entre parênteses.

A exceção do complexo em forma de L ($1|0|0|2_1$), todos os demais valores de energia obtidos para as duas terras raras em estudo concordam com os valores calculados anteriormente por Corish e colaboradores ou por Bendall e colaboradores.

Defeito	Al^{3+}	Yb^{3+}	La^{3+}	La^{3+}(*)
$1\|0\|0\|1_1$ (dipolo nn)	-26,739	-23,661	-22,099	-22,063
$1\|0\|0\|1_2$ (dipolo nnn)	-26,924	-23,351	-21,660	----
$1\|0\|0\|2_1$ (agreg L)	-29,156	-26,091	-24,348	----
$1\|0\|1\|2_1$ (L modif.)	-29,418	-26,169	-24,495	----
$1\|0\|0\|2_2$ (agreg T)	-28,904	-24,835	-23,064	----
$2\|0\|2\|2_1$ (dímero 1°)	-54,311	-47,623	-44,622	-44,577
$2\|0\|2\|2_2$ (dímero 2°)	-54,564	-46,867	-43,433	----
$6\|0\|8\|6_1$ (cubo-octa.)	-167,75	-145,94	-135,31	-134,968

Tabela IV-8: Energias de formação dos vários defeitos para cada um dos íons trivalentes (em eV). Na última coluna estão os valores calculados com os parâmetros do potencial de curto alcance para as interações do La^{3+} obtidos da interpolação discutida na secção anterior.

Tanto na tabela IV-8 quanto na IV-9, pode-se perceber que os valores calculados com

os parâmetros do potencial de curto alcance obtidos pela interpolação discutida na secção anterior para o caso do La^{3+} (última coluna das duas tabelas), concordam bastante bem com as mesmas energias calculadas com os parâmetro obtido por Corish e colaboradores [IV.24] pelo método do gás de elétrons, provando que este método semi-empírico usado para o caso do alumínio é confiável.

Defeito	Reação	Al^{3+}	Yb^{3+}	La^{3+}	La^{3+}(*)
$1\|0\|0\|1_1$	1	-0,309	-0,647 (-0,706)	-0,734 (-0,799)	-0,755
$1\|0\|0\|1_2$	1	-0,499	-0,336 (-0,419)	-0,295 (-0,384)	----
$1\|0\|0\|2_1$	2	-0,312	-0,330 (-0,483)	-0,149 (-0,367)	----
$1\|0\|1\|2_1$	2	-0,573	-0,403	-0,291	----
$1\|0\|0\|2_2$	2	0,125	0,621	0,701	----
$2\|0\|2\|2_1$	3	-0,417	-0,151 (-0,212)	-0,212 (-0,210)	-0,225
$2\|0\|2\|2_2$	3	-0,358	-0,083	-0,057 (-0,144)	----
$6\|0\|8\|6_1$	4	-0,802	-0,512 (-0,437)	-0,241 (-0,242)	-0,206
$6\|0\|8\|6_1$	5	-1,03	-0,662	-0,453	-0,432

Tabela IV-9: Energias de ligação por íon de impureza (E_ℓ/i) dos defeitos. Valores entre parênteses foram retirados das ref [IV.24] e [IV.29]. Na última coluna estão os valores obtidos com os parâmetros do potencial de curto alcance interpolados.

Comparando as energias de formação (tabela IV-8) para os dipolos é possível perceber que elas são cerca de 15% maiores para o Al^{3+} do que para as terras raras e que, ao contrário do observado nestes últimos, a menor energia é a do dipolo de segundo vizinho. As respectivas energias de ligação são bastante esclarecedoras nesta situação mostrando que, se nas terras raras a diferença de energia entre os dois tipos de dipolos é de cerca de duas a duas vezes e meia em favor do dipolo nn, para o Al^{3+} a diferença é de somente 60%, porém em favor do dipolo de segundo vizinho (-0,499 para o nnn e -0,309 para o nn). Esta é a primeira diferença de comportamento entre o Al^{3+} e os íons de terrras raras. Os cálculos de Corish e colaboradores [IV.24] com quase toda a família dos terras raras mostrou que, no CaF_2, o dipolo mais estável é o dipolo nn, no entanto, no caso do alumínio, ambos parecem ser prováveis com um pequeno favorecimento do dipolo nnn. Eles observaram também que a diferença entre as energias de ligação dos dois dipolos diminuia à medida em que o raio iônico da impureza também diminuia, fato que também pode ser visto na tabela IV-9 nos valores calculados para os três íons.

Todos estes comportamentos podem ser entendidos verificando que os íons de tamanho maior que o cálcio[4], como é o caso do La^{3+}, provocam uma deformação no sentido de expandir do cubo de F^- que circundam o íons de impureza, permitindo que o flúor intersticial possa se aproximar da impureza, aumentando a atração Coulombiana, o que produz um dipolo mais fortemente ligado. No caso do íons trivalentes de raio iônico menor que o Ca^{2+} (Yb^{3+} e Al^{3+}), a tendência de colapso do cubo de F^- em direção a impureza afasta o íon de flúor intersticial e, portanto, forma um dipolo menos ligado. No caso do Al^{3+}, como ele é quase duas vezes menor do que o cálcio, a aproximação dos íons do cubo de flúor em direção à impureza é tão acentuada que o aumento da repulsão entre este íons relaxados e o íon intersticial em posição de primeiro vizinho da impureza diminui tanto a energia de ligação deste complexo que o dipolo de segundo vizinho passa a ser mais estável. Por outro lado, o dipolo de segundo vizinho torna-se mais fortemente ligado pois a relaxação dos íons F^- da rede abre espaço para que o íon de flúor intersticial, inicialmente mais distante do íon de impureza, se aproxime do íon de impureza. Este efeito é confirmado nas tabelas IV-10 e IV-11 onde são apresentadas as distâncias finais entre os íons de impureza e o F^- intersticial e a distância média entre os íons do cubo circundando a impureza e o metal 3+ para os dipolos nas duas configurações nn e nnn. Nota-se claramente que, embora todos os dipolos relaxem na direção da aproximação entre $M^{3+}{}_s$ e $F^-{}_i$, a maior

[4] O raio iônico do Ca^{2+} é 100 pm [IV.26]

Impureza	d_1 (u.r.)	d_2^{med} (u.r.)
Al^{3+}	0,986	0,83±0,01
Yb^{3+}	0,935	0,86±0,01
La^{3+}	0,930	0,88±0,01

Tabela IV-10: Distância final entre impureza substitucional e o $F_i^-(d_1)$ e distância média entre os F^- do cubo que circunda a impureza e a impureza substitucional (d_2^{med}) para o dipolo nn ($1|0|0|1_1$)

Impureza	d_1 (u.r.)	d_2^{med} (u.r.)
Al^{3+}	1,682	0,82±0,02
Yb^{3+}	1,736	0,85±0,01
La^{3+}	1,743	0,86±0,01

Tabela IV-11: Distância final entre impureza substitucional e $F_i^-(d_1)$ e distância média entre os F^- do cubo que circunda a impureza e a impureza substitucional (d_2^{med}) para o dipolo nnn ($1|0|0|1_2$)

aproximação é entre os constituintes do dipolo nn no caso do La^{3+} e a menor para o dipolo nn do Al^{3+}(a distância inicial antes da relaxação entre o metal 3+ e o flúor intersticial é a distância entre o sítio do cálcio e o sítio intersticial no centro do cubo vazio de face comum e vale 1 u.r.). Para o dipolo nnn a situação se inverte e o Al^{3+} é o único íon cuja distância relaxada do F^- intersticial é menor que a distância inicial (1,732 u.r., distância entre o sítio do cálcio e o sítio intersticial no centro do cubo vazio de vértice comum). Estas relaxações são assistidas pela relaxação do cubo de flúor que circunda a impureza que, para o La^{3+}, é no sentido de expandir a rede com distâncias médias maiores ou da ordem da distância inicial (distância inicial=0,866 u.r.), e para os outros dois íons é sempre menor, com um colapso da rede muito mais acentuado para o Al^{3+}.

Efeito similar ao aqui descrito foi observado por Corish e colaboradores [IV.24] em relação às soluções sólidas do BaF_2 com as terras raras visto que, dado o tamanho do Ba^{2+} 35% maior que o Ca^{2+}, todas as terras raras são menores que o cátion da rede e o dipolo nnn passa a ser a configuração mais estável.

Com relação aos complexos obtidos pela captura de um F^- extra pelos dipolos, complexo L ($1|0|0|2_1$), complexo T ($1|0|0|2_2$) e complexo "L" modificado ($1|0|1|2_1$), pode-se perceber pela tabela IV-9 que o complexo $1|0|1|2_1$ é o mais estável para todas as impurezas consideradas embora, para o alumínio, o dipolo nnn seja o mais estável. Outro aspecto importante é que o complexo T, formado por um dipolo nnn que captura um F^- extra em um arranjo em forma de T, é altamente improvável, apresentando energias de ligação positivas. Comparando as energias do complexo $1|0|1|2_1$ para as três impurezas, percebe-se uma outra tendência importante: à medida que o raio iônico da impureza diminui, a energia de ligação deste complexo também diminui.

Nos defeitos com cargas não nula, como é o caso dos complexos discutidos no parágrafo anterior, o problema é saber de onde provém a carga extra já que, quando a solução sólida $Ca_{1-x}M_xF_{2+x}$ (M=metal 3+) é crescida a partir da mistura do CaF_2 com o MF_3, não existem íons F^- livres à disposição. Corish e colaboradores [IV.24] propuseram, então, que o complexo L (ou T ou "L" modificado)[5] poderia ter origem na reação de dois dipolos formando o complexo em questão e um íon M^{3+} substitucional isolado segundo a reação 6 a seguir:

$$6\text{-}\quad 2\left(1|0|0|1_{1ou2}\right) \rightarrow \left\{\begin{matrix} 1|0|0|2_{1ou2} \\ ou \\ 1|0|1|2_1 \end{matrix}\right\} + 1|0|0|0 \qquad \text{(IV.58)}$$

[5] Corish e colaboradores propuseram a reação para o caso dos complexos L ou T, para os dipolos nn e nnn, respectivamente, pois estes autores não haviam discutido a possibilidade da existência do complexo "L" modificado proposto posteriormente por H. K. Welsh em 1985. No entanto, o mesmo processo deve valer para este último complexo já que ele é um defeito que difere do complexo L só pela relaxação de um íon F^- da rede.

Os valores para as energias destas reações podem ser vistos na tabela IV-12 na primeira coluna para cada uma das impurezas. Como estes valores são eminentemente positivos, a reação não deve ocorrer expontaneamente e sim, por exemplo, estimulada termicamente. No entanto, estes complexos têm sido observados em amostras recém crescidas[6] e que, portanto, sofreram apenas o "annealing" inerente ao processo de crescimento. Uma outra possibilidade é supor que o F^- extra possa ser proveniente de um par de Frenkel aniônico, defeito intrínseco reconhecidamente dominante nestes materiais. Desta forma, considerou-se este outro caminho através da reação 7 a seguir:

$$7\text{-} \qquad 1|0|0|1_1 + 0|1|0|1 \rightarrow \left\{ \begin{matrix} 1|0|0|2_{1\,ou\,2} \\ ou \\ 1|0|1|2_1 \end{matrix} \right\} + 0|1|0|0 \qquad \text{(IV.59)}$$

onde o termo 0|1|0|1 representa o par de Frenkel na notação de Bendall e colaboradores [IV.29] e o termo 0|1|0|0, a vacância isolada. Usando esta reação, foi possível obter os valores das segundas colunas para cada impureza. Pode-se notar que, para todas as três impurezas consideradas, a reação 7 formando o complexo $1|0|1|2_1$ é a mais provável em comparação com as outras duas possibilidades. Com exceção do Al^{3+}, a reação 6 apresenta valores positivos, porém sempre menores para o complexo $1|0|1|2_1$. No caso das terras raras, ambas as reações de formação do defeito $1|0|1|2_1$ devem acontecer apenas com o auxílio de estímulo térmico, visto que para a reação 6 a energia é positiva e para a reação 7, apesar de ser negativa, um dos reagentes é um par de Frenkel aniônico que possui energia de formação positiva e, portanto, só pode ser gerado à medida que se aumenta a temperatura do cristal.

íon	Al^{3+}		Yb^{3+}		La^{3+}	
Defeito	reação 6	reação 7	reação 6	reação 7	reação 6	reação 7
$1\|0\|0\|2_1$	-0,003	-0,312	0,322 (0,224)	-0,325	0,590 (0,431)	-0,144
$1\|0\|0\|2_2$	0,619	0,125	0,958	0,621	0,996	0,701
$1\|0\|1\|2_1$	-0,265	-0,574	0,244	-0,403	0,443	-0,291

Tabela IV - 12: Energias das reações indicadas para cada uma das três configurações estudadas do complexo formado por um dipolo nn ou nnn que captura um flúor intersticial extra para cada íon trivalente. Os valores entre parênteses foram calculados por Corish e colaboradores [IV.24]

O Al^{3+} apresenta, novamente um comportamento um pouco diferente. Para este íon ambas as reações apresentam uma energia negativa tanto para o complexo $1|0|1|2_1$ quanto para o complexo L ($1|0|0|2_1$) apesar de um favorecimento muito maior do primeiro para as duas reações.

A reação 7 envolve a liberação de vacâncias de flúor. Portanto, esta reação pode ajudar a explicar também a diminuição da temperatura de transição de fase para o estado de condutor superiônico do CaF_2 quando dopado com fluoretos de terras raras, uma vez que uma das hipóteses existentes para o aumento da condutividade destes sistemas na fase superiônica é o aparecimento de vacâncias livres "extras" geradas pelas impurezas (chamadas de vacâncias "extrínsecas"). Uma das consequências destes resultados é que a presença do alumínio favorece uma contribuição muito maior das vacâncias extrínsecas na condução iônica do CaF_2.

---

[6] Vide, por exemplo, os resultados de TSDC das amostras Y e L deste trabalho discutidos no capítulo III e outras referências naquele mesmo capítulo.

Com respeito aos dímeros, a configuração mais provável é a de primeiro vizinho para os três íons, sendo que para as terras raras a diferença na energia de ligação entre as duas configurações é de 2 a 4 vezes menor para a configuração de primeiro vizinho em relação à configuração de segundo vizinho, enquanto que para o Al^{3+} a diferença é de cerca de 50%. Comparando os valores das energias de ligação do dímero de primeiro vizinho para as três impurezas, nota-se claramente um favorecimento maior desta configuração em relação a 2 dipolos isolados para o Al^{3+}, com energia de ligação cerca de 2 vezes maior do que as obtidas para as terras raras. O alumínio começa a apresentar uma tendência mais acentuada à formação de agregados do que as terras raras.

Esta tendência torna-se bastante evidente quando compara-se os valores das energias de ligação, principalmente, para o agregado cubo-octaedral tanto em relação a dipolos isolados (reação 5) quanto em relação a dímeros como reagentes (reação 4). O Al^{3+} apresenta um valor da ordem de 2 vezes a 2,5 vezes maior do que o calculado para as terras raras. Olhando verticalmente a tabela IV-9 para cada um dos metais trivalentes, percebe-se nitidamente pelos valores das energias de ligação dos complexos, que a agregação dos dipolos é provável em graus diferentes para cada uma das impurezas consideradas. Na figura IV-8 foi construído o gráfico destas energias de ligação, considerando para o dipolo a reação 1, para o complexo $1|0|1|2_1$ a reação 2, para o dímero a reação 3 e para o agregado cubo-octaedral a reação 5, todas as reações referentes aos agregados tendo como reagentes dipolos isolados.

Para o La^{3+} as energias de ligação dos dímeros em relação a dipolos isolados e a energia de ligação do agregado cubo-octaedral em relação a dímeros isolados são razoavelmente pequenas, comparadas com a de outras terras raras (vide tabela IV-9 e referências [IV-24,29]), sugerindo que mesmo em concentrações de impurezas razoáveis possa existir um certo equilíbrio entre todos estes defeitos. Este resultado foi observado por várias técnicas experimentais [IV.30-34] em soluções do tipo $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$ com diferentes valores de x onde os maiores agregados observados por EXAFS [IV.30] e por difração de nêutrons [IV.33] para concentrações de 1 até dezenas de mols% foram os dímeros e, à medida que esta concentração diminuia, observava-se uma distribuição ao acaso das impurezas dentro da matriz cristralina [IV.34].

O Yb^{3+} apresenta um comportamento diferente com as energias de ligação dos dímeros em relação a dipolos isolados razoavelmente pequenas mas com um valor da energia de ligação do agregado cubo-octaedral em relação a dímeros isolados (reação 4) ou a dipolos isolados (reação 5) razoavelmente grande, o que sugere que este íon deve formar preferencialmente agregados deste tipo para concentrações altas. Tal comportamento foi também observado por medidas de EXAFS [IV.30] e difração de nêutrons [IV.33], onde para amostras com concentrações de dezenas de mols% de Yb^{3+}, o defeito predominante observado foi o cubo-octaedral.

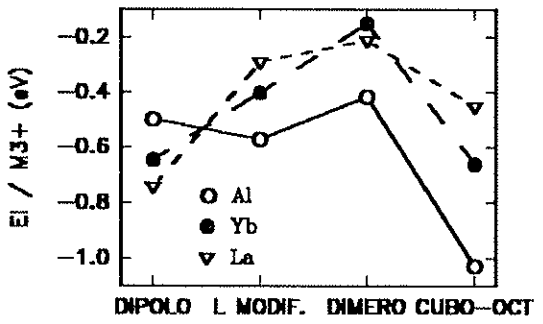


Figura IV-8: Gráfico da energia de ligação por íon de impureza (E_l / M^{3+}) para os três íons 3+ considerando para o dipolo a reação 1, para o complexo $1|0|1|2_1$ a reação 2, para o dímero a reação 3 e para o agregado cubo-octaedral a reação 5, todas as reações referentes aos agregados, tendo como reagentes dipolos isolados

Este comportamento dos íons de terras raras na matriz cristalina do CaF_2 foi também observado por

Corish e colaboradores [IV.24] e Bendall e colaboradores[IV.29] em seus trabalhos de simulação computacional onde os autores previram que, pelos valores das energias de ligação dos diversos agregados, existe uma dependência clara entre o raio iônico da terra rara e o tipo predominante do defeito: para terras raras grandes, com raio iônico maior ou da ordem do raio do Ca^{2+}, um equilíbrio entre várias espécies de agregados é previsto, enquanto que para as terras raras pequenas, o grande agregado do tipo do complexo cubo-octaedral deve ser o agregado mais provável.

Para o Al^{3+} a tendência à formação de agregados grandes do tipo cubo-octaedral é nítida, fato que pode ser confirmado notando-se que as energias de ligação por íon de impureza para o agregado cubo-octaedral, tanto em relação a dímeros isolados (reação 4) como a dipolos isolados (reação 5), é muito grande comparada aos valores para os outros complexos deste mesmo íon ou aos valores correspondentes para os íons de terras raras.

O efeito do raio iônico na estabilização do complexo cubo-octaedral pode ser entendida lembrando-se que íons muito menores do que o Ca^{2+} apresentam uma tendência em colapsar a rede. No entanto, o centro do complexo $6|0|8|6_I$ é formado por um cubo de vacâncias de flúor com dois F^- intersticiais alinhados na direção diagonal do cubo (vide capítulo II), possuindo carga efetiva +6 o que provoca uma atração dos outros 12 íons de flúor intersticiais e dos íons de flúor dos cubos vizinhos em direção ao centro do defeito. Ambos os efeitos apontam na mesma direção, formando um complexo mais ligado devido a um aumento nos termos de interação coulombiana. Quando cada uma das 6 impurezas é um metal trivalente grande, por sua vez, a tendência dos íons F^- que o circundam é de expandir a rede, fato que pode ser visto na terceira coluna das tabelas IV-10 e IV-11. Neste caso o movimento dos íons de F^- em direção ao centro sofre uma competição da tendência de expansão provocado pela impureza, formando um complexo menos ligado. Este mesmo comportamento foi observado por Bendall e colaboradores no estudo dos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário com várias terras raras.

A figura IV-8 esclarece bastante o comportamento relativo entre as diferentes impurezas estudadas neste trabalho. A curva para o Al^{3+}, apesar de apresentar um valor alto para o dipolo, apresenta um mínimo acentuado cerca de 2 vezes menor do que o mesmo valor para o agregado cubo-octaedral. No outro extremo, o La^{3+} apresenta um valor baixo para o dipolo e um certo equilíbrio para os agregados subsequentes e o Yb^{3+} apresenta um comportamento similar ao alumínio, porém sem a mesma intensidade.

O interesse, no entanto, não se limitou ao cálculo das energias dos sistemas homogêneos, ou seja, com apenas um único tipo de impureza. Nas tabelas IV-13 e IV-14 são apresentados os valores das energias de formação e ligação, respectivamente, dos agregados mistos, ou seja, com mais de um tipo de impureza. Para as energias de ligação foram admitidas as mesmas reações descritas acima (reações de 2 a 5), com impurezas associadas a reagentes diferentes porém de mesma configuração. Assim, para o dímero misto de Al^{3+} e Yb^{3+}, por exemplo, foi considerada a reação entre um dipolo de alumínio e outro de itérbio, de acordo com a reação 2. Os agregados cubo-octaedrais foram considerados apenas em três configurações diferentes, quais sejam, para dois íons de impurezas, configurações com 4 íons de um tipo e 2 de outro e configuração 2 com o primeiro tipo e 4 do segundo, e a configuração com 2 de cada um dos três íons, todas com os íons M^{3+} arranjados simetricamente em relação ao cubo central de vacâncias de flúor. Outras configurações menos simétricas que foram também tentadas apresentaram diversos problemas de minimização tais como uma curvatura sempre positiva da hipersuperfície de energia ou número excessivo de variáveis que não podiam ser armazenadas devido a memória limitada do microcomputador, dada à perda de simetria do complexo.

Comparando-se as energias de formação dos diferentes dímeros mistos com os valores correspondentes da tabela IV-8, verifica-se que todos os valores obtidos são maiores do que os obtidos para o alumínio e se encontram entre os valores das terras raras e do Al^{3+}. Já as energias de ligação demonstram que, à exceção do sistema Al-Yb, todos os dímeros mistos são menos estáveis do que os correspondentes homogêneos. Mesmo no sistema Al-Yb, a energia de ligação do dímero misto é da mesma ordem da energia do dímero de Yb^{3+} porém mais de duas vezes menor do que o dímero homogêneo de Al^{3+}. Estes valores demonstram que, nos sistemas com mais de um dopante, a existência de dímeros heterogêneos é pouco provável.

Este resultado pode ser entendido lembrando-se que, se o dímero homogêneo é bastante simétrico, a troca de um íon de impureza por outro quebra esta simetria e, a menos que ambas as impurezas possuam um mesmo "grau de deformação" da rede, o que não é o caso, as relaxações dos cubos de íons F^- e dos dois F^- intersticiais são diferentes em cada lado do defeito ocasionando uma maior energia de formação. Tanto é verdade que o único sistema cuja energia de ligação é próxima do sistema homogêneo é o sistema Al-Yb, no qual ambas as impurezas produzem colapsos na rede apesar de ser em diferentes graus.

Defeito	Al^{3+}, Yb^{3+}	Al^{3+}, La^{3+}	Yb^{3+}, La^{3+}	Al^{3+},Yb^{3+},La^{3+}
$2\|0\|2\|2_1$	-50,675	-49,001	-45,845	----
$6\|0\|8\|6_1$, 2 M1,4 M2	-152,94	-145,77	-137,98	----
$6\|0\|8\|6_1$, 4 M1,2 M2	-160,38	-160,38	-141,64	----
$6\|0\|8\|6_1$, 2 de cada M	----	----	-----	-148,29

Tabela IV-13: Energias de formação dos agregados de dipolos mistos. M indica o metal 3+ e os números 1 e 2 indicam a ordem dos metais nos títulos das colunas seguintes.

Defeito	Reação	Al^{3+}, Yb^{3+}	Al^{3+}, La^{3+}	Yb^{3+}, La^{3+}	Al^{3+}, Yb^{3+}, La^{3+}
$2\|0\|2\|2_1$	2	-0,138	-0,082	-0,043	----
$6\|0\|8\|6_1$, 2 M1,4 M2	5	-0,741	-0,588	-0,377	----
$6\|0\|8\|6_1$, 4 M1,2 M2	5	-0,894	-1,414	-0,466	----
$6\|0\|8\|6_1$, 2 de cada M	5	----	----	----	-0,487

Tabela IV-14: Energias de ligação por íon de impureza para os agregados mistos de dipolos. A letra M e os números na coluna da esquerda tem o mesmo significado da tabela IV-13. Dipolos de impurezas diferentes são considerados reagentes diferentes de acordo com a reação mencionada.

Em relação aos agregados cubo-octaedrais, a situação é bastante diferente e os valores presentes nas tabelas IV-13 e IV-14 parecem indicar que agregados mistos desta natureza são prováveis de serem formados em soluções sólidas com mais de um destes metais trivalentes. Em particular, é excepcionalmente grande a estabilidade do complexo $6|0|8|6_1$ com 4 íons Al^{3+} e 2 íons La^{3+}, com uma energia de ligação em relação aos seis dipolos isolados cerca de 3 vezes menor do que o valor correspondente para o cubo-octaedral só de lantânio (para o cubo-octaedral de La^{3+}, a energia é -0,453) e cerca de 40% menor do que o mesmo valor para o agregado homogêneo de Al^{3+} (-1,03 eV). Outro fato interessante revelado pela tabela IV-14 é que a configuração mais estável para o agregado cubo-octaedral em todas as situações é aquela na qual estão presentes 4 íons do metal trivalente de raio iônico menor (penúltima linha da tabela), sendo que a menor diferença entre as duas configurações 4 Metal 1 - 2 Metal 2 e vice versa é no sistema Al-Yb (1,2 vezes) e a maior, no sistema Al-La (cerca de 2,4 vezes).

No entanto, à exceção do sistema Al-La, os outros valores das energias de ligação nos sistemas mistos são maiores do que algumas das energias dos sistemas homogêneos. No sistema Al-Yb, as duas configurações do cubo-octaedral misto possuem energias de ligação menores do que o mesmo agregado só com itérbio, porém maior do que o valor para o

mesmo complexo apenas com alumínio. O mesmo fato ocorre para a configuração 4 Yb^{3+} e 2 La^{3+} do cubo-octaedral do sistema Yb-La.

A formação ou não dos complexos mistos a partir dos dipolos isolados pode ser melhor verificada considerando-se uma reação onde 6 dipolos de cada um dos íons trivalentes em questão reagem de duas formas: ou originando dois agregados cubo-octaedrais homogêneos de cada um dos metais trivalentes ("caminho a") ou originando dois complexos mistos("caminho b"). Estas reações podem ser representadas esquematicamente por:

$$6\left(1|0|0|1_{1\,ou\,2}\right)_{M1} + 6\left(1|0|0|1_{1\,ou\,2}\right)_{M2} \rightarrow \begin{cases} \left(6|0|8|6_1\right)_{M1} + \left(6|0|8|6_1\right)_{M2} & (a) \\ \left(6|0|8|6_1\right)_{4M1,2M2} + \left(6|0|8|6_1\right)_{2M1,4M2} & (b) \end{cases} \qquad (IV.60)$$

onde o caminho (a) representa a formação dos complexos homogêneos separados e o caminho (b) os complexos mistos que devem possuir configurações diferentes, visto que só estão disponíveis na reação 6 íons de impureza de cada tipo. Na tabela IV-15 são apresentadas as energias destas reações para as três configurações, com dois dopantes calculadas subtraindo as energias de formação dos reagentes da energia de formação dos produtos para ambos os caminhos.

Como pode ser visto na tabela IV-15, a formação dos agregados cubo-octaedrais mistos é mais provável para o sistema Al-La (razão E(a)/E(b) menor do que 1) como era esperado da tabela IV-14 em comparação com a IV-9, enquanto que o sistema Yb-La apresenta uma tendência maior à formação de complexos isolados. Já no sistema Al-Yb ambos os caminhos são igualmente prováveis.

Sistema	E(a)	E(b)	E(a)/E(b)
Al-Yb	-0,848	-0,818	1,04
Al-La	-0,142	-1,00	0,142
Yb-La	-0,558	-0,422	1,32

Tabela IV-15: Energias (em eV) dos dois caminhos da reação dada pela expressão (IV.60) e razão entre energia do caminho a em relação ao caminho b. Os valores foram obtidos subtraindo da energia de formação dos produtos, a energia de formação dos reagentes.

Esta tendência acentuada do sistema Al-La em formar grandes agregados do tipo cubo-octaedral em relação aos respectivos sistemas homogêneos pode ser entendida da seguinte forma: sendo o Al^{3+} um íon pequeno, ele apresenta uma tendência em produzir uma contração na rede que pode provocar um aumento na energia de ligação do complexo cubo-octaedral, como discutido anteriormente. No entanto, como o Al^{3+} é quase duas vezes menor que o Ca^{2+}, a contração da rede parece ser exagerada e a repulsão entre os constituintes do defeito de igual sinal parece ser significativa. A substituição de dois dos íons de Al^{3+} por La^{3+} neste complexo apresenta o efeito de reduzir esta repulsão visto que o íon de La^{3+}, como já foi discutido, tende a expandir a rede. Os efeitos parecem se compensar produzindo um complexo mais ligado.

Os resultados apresentados neste capítulo podem então ser resumidos nos seguintes ítens:

1. O Al^{3+} apresenta uma fraca tendência em formar dipolos comparada com os íons de terras raras;

2. Apesar da fraca tendência do Al^{3+} na formação de dipolos, o dipolo mais estável na matriz cristalina do CaF_2 é o dipolo formado por um íon de alumínio substitucional na posição do cálcio com a compensação de cargas sendo dada pela presença de um íon de flúor intersticial em posição de segundo vizinho do alumínio;

3. Mostrou-se que o complexo $1|0|1|2_1$ (formado por um dipolo nn que capturou um F^- intersticial extra e um outro F^- relaxado da posição normal da rede para uma posição

intersticial numa configuração de um tetraedro) é mais estável do que o complexo L estudado anteriormente por Corish e colaboradores [IV.24]. Além deste fato, comprovou-se que o processo de formação deste complexo a partir da reação de um dipolo nn com um par de Frenkel aniônico fornecendo como subproduto uma vacância isolada, sugerida pela primeira vez no presente trabalho, é energeticamente mais provável e deve ser o processo dominante na formação deste complexo durante o crescimento da amostra.;

4. É esperado uma agregação acentuada de dipolos na solução sólida $Ca_{1-x}Al_xF_{2+x}$ dado o valor acentuadamente baixo das energias de ligação do agregado cubo-octaedral quando comparados com os valores das terras raras. Espera-se, portanto, que a presença dos complexos cubo-octaedrais seja detectada em concentrações bem mais baixas que as observadas para as soluções sólidas com as terras raras;

5. Em soluções sólidas múltiplas (com mais de um íon de terra rara) deve haver a formação de defeitos cubo-octaedrais mistos principalmente nos sitemas cujo alumínio esteja presente. A observação de dímeros mistos é pouco provável nestes sistemas, já que suas energias de ligação são muito inferiores aos dímeros homogêneos;

6. O alumínio, quando na presença de íons de terras raras, deve produzir um aumento na concentração de agregados cubo-octaedrais principalmente em soluções sólidas juntamente com o lantânio, visto que a energia de ligação do complexo misto é algumas vezes menor que a energia de ligação do complexo só com lantânio. Para sistemas em parceria com o itérbio, o aumento da concentração do agregado cubo-octaedral pode se processar via formação de agregados mistos em igual proporção à produção de complexos homogêneos.

Referências Bibliográficas:

[IV.1] Agullo-Lopez, F., Catlow, C.R.A. e Towsend, P; "Computer Modeling Techniques", pp.341, e "Quantum Mechanical Methods", pp.373; in *Point Defects in Materials* (1988), Academic Press

[IV.2] Catlow, C.R.A. e Mackrodt, W.C.; "Theory of Simulation Methods for Lattice and Defect Energy Calculation in Crystals" in *Computer Simulation of Solids*; ed. C.R.A.Catlow e W.C.Mackrodt; *Lecture Notes on Physics* **166** (Springer-Verlag,1982), pp.3

[IV.3] Mott, N.F. e Littleton, M.J.; *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938), pp.485

[IV.4] Lidiard, A.B. e Norgett, M.J.; "Point Defects in Ionic Crystals" in *Computational Solid State Physics*, ed. F.Herman, N.W.Dalton e T.R.Koheler (Plenum Press 1972), pp.385

[IV.5] Norgett, M.J.; *AERE Harwell Report* **R.7015** (1972)

[IV.6] Catlow, C.R.A. e Norgett, M.J.; *AERE Harwell Report* **M2936** (1976)

[IV.7] Catlow, C.R.A., James, R., Mackrodt, W.C. e Stewart, R.F.; *Phys. Rev. B* **25** (1982), 1002

[IV.8] Mackrodt, W.C. e Stewart, R.F., Campbell, J.C. e Hillier, I.H.; *J. de Physique* **C7** (1980), 64

[IV.9] Ziman, J.M.; "Principles of the Theory of Solids" (Cambridge University Press)

[IV.10] Norgett, M.J. e Fletcher, R.; *J. Phys. C* **3** (1970), pp. L190

[IV.11] Catlow,C.R.A., Diller, K.M. e Norgett, M.J.; *J. Phys. C* **10** (1977), pp.1395

[IV.12] Axe, J.D.; *Phys. Rev.* **139** (1965), pp.A1215

[IV.13] Tomlinson, S.M., Freeman, C.M., Catlow, C.R.A., Donnenberg,H. e Leslie,M.; *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **85** (1989), pp.367

[IV.14] Gordom, R.G. e Kim, Y.S.; *J. Chem. Phys.* **56** (1972), pp. 3122

[IV.15] Mackrodt, W.C. e Stewart, R.F.; *J. Phys. C* **12** (1979), pp. 431

[IV.16] Lyddane, S.M.P. e Herzfield, R.; *Phys. Rev.* **54** (1938), pp. 846

[IV.17] Dick, B.G. e Overhauser, A.W., *Phys. Rev.* **112** (1958), pp. 90

[IV.18] Faux, I.D. e Lidiard, A.B.; *Z. Naturforcsh. (a)* **26** (1971), pp. 62

[IV.19] Norgett, M.J.; *J. Phys. C* **4** (1971), pp. 298 e 1284

[IV.20] Catlow, C.R.A. e Haynes, M.R.; *J. Phys. C* **5** (1972), pp. 1237

[IV.21] Catlow, C.R.A. e Norgett, M.J.; *J. Phys. C* **6** (1973), pp. 1325

[IV.22] Catlow, C.R.A., Norgett, M.J. e Ross, T.A.; *J. Phys. C* **10** (1977), pp. 1627

[IV.23] Sangster, M.J.L; *J. Phys. Chem. Solids* **34** (1973), pp. 355

[IV.24] Corish, J., Catlow, C.R.A., Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *Phys. Rev. B* **25** (1982), pp. 6425
[IV.25] Wapenaar, K.E.D. e Catlow, C.R.A.; *Solid State Ionics* **2** (1981), pp. 245
[IV.26] Shannon, R.D.; *Acta Cryst.* **A32** (1976), pp. 751
[IV.27] Bollmann, W., Görlich, P., Hauk, W. e Mothes, H.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **2** (1970), pp.157
[IV.28] Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *J. Physique* **37** (1976), C7-331
[IV.29] Bendall, P.J., Catlow, C.R.A., Corish, J. e Jacobs, P.W.M.; *J. Sol. Stat. Chem.* **51** (1984), pp. 159
[IV.30] Catlow, C.R.A., Moroney, L.M., Chadwick, A.IV. e Greaves, G.N.; *Cryst. Lattice Def. Amorph. Mat.* **12** (1985), pp. 193
[IV.31] Valerio, M.E.G., Blak, A.R. e Chadwick, A.IV.; *Rad. Eff. Def. Sol.* **119-121** (1991), pp. 393
[IV.32] Moore, D.S. e Wright, J.C.; *J. Phys.* **74** (1981), pp. 1626
[IV.33] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V. e Corish, J.; *Rad. Eff.* **75** (1983), pp.61
[IV.34] den Haartog, H.W., Dorenbos, P. e Postman, W.J.; *Phys. Rev. B* **34** (1986), pp. 7496

CAPÍTULO V:

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Apresentação:

Neste capítulo serão discutidos os resultados apresentados nos capítulos III e IV, combinando as conclusões parciais de cada uma das técnicas utilizadas com os resultados conhecidos e já bem estabelecidos na literatura especializada. Novamente a ênfase da discussão será na identificação das relaxações observadas com os defeitos presentes nos sistemas estudados. Este aspecto é essencial para um uso futuro dos resultados obtidos das técnicas experimentais como, por exemplo, para a monitoração da quantidade de um determinado tipo de defeito associado a uma certa relaxação nos espectros de TSPC ou de TSDC. Outro aspecto importante é estabelecer uma certa confiabilidade na técnica de simulação computacional para o estudo dos defeitos gerados por íons trivalentes diferentes das terras raras nos fluoretos.

Por último, as conclusões gerais do trabalho, bem como as sugestões de trabalhos futuros, abordando outros aspectos e possibilidades não estudados no presente trabalho, mas que podem corroborar as conclusões apresentadas ou propiciar a discussão de pontos que permaneceram em aberto, serão apresentados

V.1 - Discussão:

V.1.1 - Introdução:

A existência da transição de fase para um estado de condutor superiônico sem dúvida tem sido o grande atrativo dos inumeros trabalhos, desde a década de 70, nos sólidos com estrutura cristalina do fluoreto de cálcio. O objetivo geral de todos estes trabalhos, algumas vezes dito explicitamente mas outras vezes dito indiretamente, é determinar o processo envolvido nesta transição de fase, que é altamente dependente das propriedades dos defeitos gerados nestes sistemas. As impurezas, neste aspecto, têm um papel fundamental.

Deste o final da década de 60 e início da década de 70 estabeleceu-se que terras raras trivalentes e o ítrio, quando dissolvidas na matriz cristalina dos fluoretos de cálcio, estrôncio, bário, cádmio e chumbo (na estrutura da fluorita) substituem o cátion da rede e a compensação de cargas é feita pela geração de íons intersticiais de flúor em número igual ao de terras raras dissolvidas. As primerias evidências experimentais deste fenômeno foram fornecidas por Short e Roy [V.1] através de medidas de densidade como função da concentração de Ce^{3+} ou Y^{3+} dissolvido no CaF_2. A formação de pares destes íons com F^- intersticiais, originando dipolos, foi evidenciada por Baker e colaboradores [V.2] em 1968.

A existências destes dipolos tornou particularmente atraente a utilização da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas, recém proposta por Bucci e Fieschi em 1964, dada sua reconhecida sensibilidade a pequenas quantidades de defeitos. Nestes últimos 20 anos, os resultados desta técnica experimental juntamente com muitas outras técnicas, tais como técnicas ópticas gerais, fluorescência, técnicas de ressonância de spin nuclear ou eletrônico, técnicas de difração e condutividade em praticamente todas as terras raras dissolvidas em quase todas as matrizes mencionadas, num intervalo de concentração bastante grande, além de técnicas de simulação computacional, permitiram traçar o seguinte quadro de comportamento geral para estes sistemas:

i- O tipo de dipolo predominante na estrutura depende basicamente da relação entre o parâmetro de rede da matriz cristalina (que por sua vez depende basicamente do raio do cátion da matriz) e o raio iônico da impureza em questão. Assim, no BaF_2 (matriz de maior parâmetro de rede), como todos os íons da família das terras raras são menores do que o Ba^{2+}, o dipolo reconhecidamente dominante é o de segundo vizinho (nnn). No CaF_2, no entanto, de parâmetro de rede razoavelmente menor (o Ca^{2+} é cerca de 30% menor do que o Ba^{2+}), o único tipo de dipolo observado é o de primeiro vizinho (nn) e, no SrF_2, ambas as espécies estão presentes com um maior favorecimento dos dipolos nn para as terras raras menores e nnn para as maiores;

ii- Para baixas concentrações, dipolos isolados são predominantes, mas, a partir de uma certa concentração de impurezas que depende da matriz cristalina e da impureza, a formação de agregados de dipolos é detectada com uma influência marcante nas propriedades de transporte destes materiais, expressa principalmente pela variação acentuada da temperatura de transição de fase para o estado de condutor superiônico. O tipo de agregado formado depende basicamente da relação raio do cátion da rede-raio da impureza. Por exemplo, no CaF_2, com praticamente todas as terras raras, a agregação passa a ser relativamente importante para concentrações acima de cerca de 0,1 mol% e, quando a impureza é pequena, o agregado predominante é o complexo cubo-octaedral. Para terras raras maiores ou de mesmo raio do Ca^{2+}, o agregado detectado em soluções com 10 a 20 mols% é o dímero.

Apesar do volume aparente grande de conhecimento acumulado, este conhecimento abrange apenas comportamentos gerais. Efeitos intermediários, como por exemplo os defeitos realmente presentes, suas respectivas concentrações de equilíbrio e, principalmente, as "reações" que governam este equilíbrio para cada sistema não são conhecidas. Este detalhamento é, no entanto, essencial para entender a exata natureza da transição de fase e dos efeitos que a governam, como discutido por Chadwick [V.3].

Embora as técnicas do tipo TSDC e TSPC sejam consideradas altamente sensíveis, certas relaxações observadas nos espectros de TSDC dos fluoretos ainda continuam sendo alvo de profundas discussões, principalmente no CaF_2, que possui um espectro mais rico, considerando o número de relaxações e, mais ainda, no que se refere às bandas observadas a temperaturas acima da ambiente.

V.1.2 - As relaxações a baixas temperaturas e os dipolos, dímeros e complexos $1|0|1|2_1$:

Os espectros de TSDC das amostras com terras raras na região de baixas temperaturas (até cerca de 270K), obtidos neste trabalho (amostras L e Y, na figura III-2 e figura III-4), são bastante similares ao espectro obtido por Jacobs e Ong [V.4] no CaF_2 com uma concentração nominal de 0,1 mol% de YF_3 na região de cerca de 100 a 300K. Este foi o primeiro trabalho a apresentar resultados de TSDC até à temperatura ambiente nos fluoretos dopados com terras raras e, por quase 10 anos, o único. O motivo principal parece ter sido a dificuldade de interpretar *todas* as 5 relaxações observadas, dificuldade que persiste até os dias de hoje. Vários outros autores acusaram a existência de até três

bandas entre 100 e 250K no CaF_2 [V.4-9] e, mais recentemente, outras bandas acima de 270K têm sido encontradas no SrF_2 e BaF_2, em soluções sólidas com fluoretos de terras rarars ou ítrio em diversas concentrações. Na fluorita (fluoreto de cálcio) natural, elas foram encontradas pela primeira vez durante o trabalho desenvolvido no mestrado [V.9]. Estas relaxações acima da temperatura ambiente serão discutidas na próxima secção.

De todas as relaxações na região de baixas temperaturas, apenas a banda em cerca de 120K, associada aos dipolos nn [V.4-9], e a banda em cerca de 170K, associada ao complexo formado devido à contaminação acidental por O^{2-} [V.5,6], estão completamente identificadas, sendo que, em relação à banda em cerca de 220K, os resultados existentes indicam, no máximo, que ela pode estar associada com algum tipo de agregado [V.4,7,9].

No que diz respeito à relaxação em 130K, presente nos espectros de TSDC do CaF_2 com todas as terras raras e o ítrio, a identificação com os dipolos nn, ou $1|0|0|1_1$, segundo a notação de Bendall e colaboradores[1], está correta e explica todos os comportamentos observados experimentalmente para esta banda, e todos os pesquisadores concordam com esta identificação.

Em relação à relaxação em cerca de 170K, Kitts e Crawford [V.5] mostraram que quando uma amostra de CaF_2 com YF_3 é tratada a altas temperaturas, em atmosfera rica em oxigênio, uma nova banda nesta temperatura aparece, ao mesmo tempo que há uma redução acentuada da banda de dipolo e da banda em 220K. Desta forma, os autores atribuíram esta relaxação ao defeito chamado T_1, formado por um íon de Y^{3+} substitucional na posição do Ca^{2+}, 3 íons substitucionais de O^{2-} na posição de 3 F^- e 3 vacâncias de flúor. Este centro T_1, ao contrário do centro T_2 formado por Y^{3+} substitucional, compensado por um O^{2-} também sustitucional, pode se orientar sob efeito de um campo elétrico e dar origem a uma relaxação no espectro de TSDC (vide figura II-7, pg. 15). Nas amostras do presente trabalho, a intensidade desta banda, quando presente, é muito pequena, de forma que a contaminação por O^{2-} é bastante reduzida, e deve ter ocorrido, principalmente, durante o crescimento da amostra. O mesmo efeito foi observado por Capelletti e colaboradores [V.7] em suas amostras de CaF_2 com Gd^{3+}.

A relaxação em 220K é, sem dúvida alguma, a que apresenta as maiores contradições na sua identificação. Kitts e colaboradores [V.10] foram os primeiros a estudar esta banda, e atribuíram a relaxação aos dipolos $1|0|0|1_2$ (nnn). Esta associação, no entanto, é inconsistente com os resultados obtidos por Capelletti e colaboradores [V.7] no CaF_2 com Gd^{3+}. Estes autores mostraram que a razão entre a intensidade desta relaxação e a intensidade da banda dos dipolos nn (a banda em 130K) cresce com o crescimento da concentração nominal de dopante, e que tratamentos térmicos em temperaturas acima de 700°C, seguidos de um resfriamento rápido ("quenching"), apresentam o efeito de aumentar a concentração dos dipolos nn, ao mesmo tempo que reduzem a intensidade desta banda em 220K. Jacobs e Ong [V.4] também observaram este efeito do tratamento térmico (1100K por quase dois dias em vácuo, seguido de um resfriamento rápido até a temperatura do N_2 líquido) sobre as bandas correspondentes do espectro de TSDC de suas amostras de CaF_2 com Y^{3+}. Nenhum dos dois efeitos pode ser entendido, considerando que esta banda é devida aos dipolos nnn. Caso os dipolos nnn fossem os responsáveis por esta relaxação, a razão entre as concentrações das duas espécies (dipolos nnn/.dipolos nn) deveria ser uma constante determinada apenas pela diferença entre as energias de ligação dos dois complexos e, portanto, independente da concentração total de impurezas trivalentes dissolvidas, ou da história térmica pregressa da amostra. Estes resultados levaram Capelletti e colaboradores a atribuir esta relaxação aos dímeros. Jacobs e Ong, no entanto,

---

[1] Vide capítulo IV ou a referência [IV.29] para uma explicação da notação.

simplesmente atribuíram esta banda a algum tipo de agregado que, de alguma forma, pode ser formado a partir de dipolos isolados.

Resultados de medidas da constante dielétrica (por perdas dielétricas) [V.11-13], EPR [V.14,15], NMR [V.16,17], espectro de dicroísmo linear [V.18] e espectroscopia seletiva a laser [V.19-23] em soluções sólidas de CaF_2 com fluoretos de várias das terras raras evidenciaram a *inexistência* de centros que pudessem ser atribuídos aos dipolos nnn, ou por não possuírem a simetria necessária exigida pelas propriedades dos sítios, ou pelos efeitos de dependência com a concentração e/ou tratamentos térmicos dos vários sinais observados. Os resultados de simulação computacional apresentados por Corish e colaboradores [V.24] e Bendall e colaboradores [V.25], assim como os calculados no presente trabalho (tabelas IV-8 e IV.9), confirmam este resultado e mostram que o dipolo nn é mais de duas vezes mais estável do que o dipolo nnn.

Embora os resultados apresentados por Capelletti e colaboradores [V.7] e Jacobs e Ong [V.4] indiquem claramente que a relaxação em 220 K dos espectros de TSDC do CaF_2 com os fluoretos de terras raras ou ítrio estejam associados a agregados, é pouco provável que esta relaxação seja devida a dímeros, como proposto inicialmente por Capelletti e colaboradores. Supondo que esta seja a relaxação associada a dímeros, seria então de se esperar que, para o CaF_2 com altas concentrações de La^{3+} ou outra terra rara grande, esta banda fosse bastante intensa no espectro de TSDC deste material, visto que, como discutido no capítulo IV, os resultados de simulação computacional indicam que o dímero é um dos agregados mais estáveis para estes íons. Além disto, os resultados de EXAFS [V.26] e de difração de nêutrons [V.27] de Catlow e colaboradores, para amostras com 5 e 10 mols% de La^{3+}, revelaram uma predominância dos dímeros. No entanto, no trabalho de Figueroa e colaboradores [V.28], as amostras de CaF_2 com 0,01, 0,1 e 1 mol% de La^{3+} apresentaram espectros onde esta banda em 220K *diminuía de intensidade* com o *aumento da concentração*[2].

Andeen e colaboradores [V.11,12] e Fontanella e colaboradores [V.29] mostraram que a relaxação chamada de R_{IV} das medidas de ε'' (parte imaginária da constante dielétrica) vs. temperatura estava relacionada com o sítio C de Moore e Wright [V.20], identificado com os dímeros. Os autores discutiram dois comportamentos interessante deste centro: i) a intensidade desta relaxação R_{IV}, em comparação com a relaxação R_I devida aos dipolos nn, cresce à medida que o íon de impureza aumenta de tamanho, indo do Lu^{3+} até o La^{3+}; ii) esta relaxação aumenta com o aumento da concentração (de 0,1, 1, 10 e 20 mols%) da terra rara, sendo que este aumento é muito mais pronunciado para as terras raras maiores, passando a dominar o espectro de ε'' vs. T das amostras com 10 e 20 mols% de La^{3+}. Estes resultados contrariam claramente a associação da banda em 220K com os dímeros, visto que, nos resultados de TSDC apresentados na figura III-2, esta banda é muito menos intensa para a amostra com La^{3+} do que a com Yb^{3+}.

As propriedades apresentadas por esta banda de TSDC das amostras de CaF_2 com terras raras são, então, as seguintes: i) é mais intensa para as terras raras menores do que o Ca^{2+} do que para as maiores (figura III-2); ii) no estágio de baixas concentrações, à medida que a concentração aumenta, esta banda cresce, atingindo uma intensidade máxima que depende da terra rara em questão, seguida por um decréscimo de intensidade à medida que a concentração continua crescendo (Capelletti e colaboradores [V.7]); iii) a relação entre a

---

[2] Capelletti e colaboradores também observaram que a intensidade desta banda em 220K cresce com a concentração nominal de impureza apresentando um máximo próximo de 0,2 mol % seguido de um decrescimo a medida que a concentração continua aumentando. Este resultados, porém, não desabonaria sua hipótese de atribuir esta banda aos dímeros de dipolos de gadolíneo visto que para este íon, o dímero não é o defeito que deva predominar em altas concentrações dado o tamanho deste íon em relação ao Ca^{2+}.

altura desta banda e a banda de dipolos nn (em 130K) cresce rapidamente com o aumento da concentração, pelo menos até o limite de concentrações estudado (no trabalho de Capelletti e colaboradores, até cerca de 1 mol% de Gd^{3+} no CaF_2); iv) tratamentos térmicos, seguidos de um rápido resfriamento, reduzem a relação de intensidades entre a banda em 220K e a banda dos dipolos, à medida que a temperatura de tratamento cresce (Capelletti e colaboradores, no CaF_2 com Gd^{3+}, Jacobs e Ong [V.4], no CaF_2 com Y^{3+}); e vi) Figueroa e colaboradores [V.28] observaram que, nas amostras de CaF_2 com 0,01, 0,1 e 1 mol% de La^{3+}, tratamentos térmicos seguidos de um resfriamento lento reduzem a intensidade da banda em 130K ,enquanto a banda em 220K passa a ser perceptível.

Nos trabalhos de Andeen e colaboradores [V.11,12], uma relaxação chamada de R_{II} está presente nos espectros de ε" vs. T. Esta relaxação é muito intensa para as terras raras pequenas (Lu^{3+} e Yb^{3+}), sendo maior do que a relaxação dos dipolos nn para amostras com concentração de 0,1 mol%, enquanto que, para as terras raras grandes (La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} e Nd^{3+}), esta relaxação é inexistente. Quando a concentração aumenta de 0,1 para 1 mol% de impurezas, a intensidade da relaxação R_{II}, quando existente, sofre uma diminuição acentuada. Esta relaxação foi correlacionada por Fontanella e colaboradores [V.29] com o centro B de Moore e Wright [V.20]. Estes últimos observaram que, após tratamentos térmicos a altas temperaturas das amostras com baixas concentrações de Er^{3+} (< 0,1 mol%), os únicos centros que permaneciam eram: i) o centro de simetria cúbica, associado com um íon de impureza substitucional isolado, ii) o centro de simetria tetragonal, claramente associado com os dipolos $1|0|0|1_1$, e iii) o centro B, que, segundo Tallant e Wright [V.19], é constituido por um único íon de impureza 3+ em simetria C_{3v}. A configuração inicialmente proposta para este último centro foi o dipolo nnn. No entanto, como discutido anteriormente com base nos resultados de simulação computacional (ref. [V.24,25] e resultados das tabelas IV-8 e IV-9), os dipolos nnn não devem estar presentes no CaF_2. De fato, dipolos nnn foram identificados por EPR no BaF_2 e em alguns SrF_2 [V.30], mas, apesar dos diversos trabalhos, nunca foram detectados por esta mesma técnica no CaF_2 com Gd^{3+} [V.31,32], ou por NMR [V.16,17] nesta matriz cristalina com várias terras raras (do Nd^{3+} ao Yb^{3+}, em ordem decrescente de raio iônico).

Welsh [V.13] ofereceu uma explicação alternativa atribuindo este centro B de Wright e colaboradores e a relaxação R_{II} de Andeen e colaboradores a um complexo com uma carga negativa extra, cuja estrutura é similar à do complexo em forma de L sugerido por vários autores [V.33-35]. O complexo em forma de L foi estudado no trabalho de simulação computacional de Corish e colaboradores [V.24], que mostraram que este complexo é estável no CaF_2 com fluoretos de terras raras. No entanto, este tipo de defeito não possui a simetria C_{3v} exigida pelas características do centro B discutida por Tallant e Wright [V.19]. Welsh [V.13], então, propôs uma modificação deste complexo L com a relaxação de um íon de flúor de uma posição normal da rede para um sítio intersticial adjacente ao íon de impureza, deixando uma vacância. Este "complexo L modificado" que, segundo a notação de Bendall e colaboradores, discutida no capítulo IV, deve ser identificado por $1|0|1|2_1$, possui agora a simetria exigida em relação à diagonal do cubo que contém a vacância e passa pelo íon de impureza (vide figura II-3c, pg. 12). Os valores das energias de formação e ligação deste complexo apresentadas nas tabelas IV-8 e IV-9 mostram que ele é mais estável do que o complexo L.

Considerando todos estes resultados, propomos que a banda em 220K do espectro de TSDC do CaF_2 com impurezas trivalentes é devida ao complexo $1|0|1|2_1$ e, portanto, está diretamente ligada ao sinal R_{II} de Andeen e colaboradores [V.11,12] e ao centro B de Wright e colaboradores [V.19,20,35]. Esta hipótese, além de concordar com a idéia

apresentada por Andeen e colaboradores de que as relaxações R_I e R_{II} são conectadas a "centros simples", explica todos os resultados discutidos anteriormente da seguinte forma:

i) *Abundância relativa do defeito* $1|0|1|2_1$ *em função do tipo de impureza*: A relação de intensidades da banda de TSDC em 220K dos espectros obtidos neste trabalho para as duas terras raras Yb^{3+} e La^{3+} (vide figura III-2) concorda com o comportamento da relaxação R_{II} observada por Andeen e colaboradores [V.11,12], qual seja, a intensidade diminui com o aumento do raio iônico da impureza. Os resultados de simulação computacional apresentados nas tabelas IV-8 e IV-9 confirmam a estabilidade maior do complexo $1|0|1|2_1$ para os íons trivalentes menores, como é o caso do Yb^{3+};

ii) *Efeitos da concentração de impurezas sobre a quantidade de defeitos* $1|0|1|2_1$: Para nenhum dos íons de terras raras este complexo deve ser o agregado dominante em altas concentrações. Como discutido anteriormente, para as terras raras grandes, os dímeros são os agregados dominantes em concentrações acima de 5-10 mols%, enquanto que, para as terras raras pequenas, o agregado cubo-octaedral predomina. Desta forma, pode-se entender a formação deste complexo como um estágio intermediário no processo de agregação. Para concentrações razoavelmente baixas, os dipolos isolados dominam e o sinal devido ao complexo $1|0|1|2_1$ deve ser bastante reduzido. À medida que a concentração aumenta, a quantidade de complexos desta natureza aumenta. Com o aumento subseqüente da concentração, a agregação se torna mais extensa, e os complexos $1|0|1|2_1$ passam a competir e participar como reagentes nas reações de formação dos agregados maiores, produzindo, como conseqüência, uma diminuição na intensidade dos sinais devidos a estes complexos. A quantidade destes complexos deve, portanto, apresentar um máximo para uma certa concentração de impurezas, e este máximo deve depender somente do balanço energético das várias reações de formação deste complexo e dos possíveis agregados maiores. Isto explica os efeitos da concentração observados por Capelletti e colaboradores no CaF_2 com Gd^{3+} e por Andeen e colaboradores no CaF_2 com quase todas as terras raras;

iii) *Efeitos dos tratamentos térmicos sobre a quantidade de defeitos* $1|0|1|2_1$: O efeito do tratamento térmico sobre a banda em 220K pode ser entendido a partir de uma idéia similar àquela apresentada no ítem anterior. Quando a amostra é tratada a altas temperaturas (próximas do ponto de fusão) e sofre um resfriamento rápido, a quantidade de defeitos primários, ou seja, dipolos, íons substitucinais isolados e complexos $1|0|1|2_1$, aumenta a partir da dissociação dos grandes agregados que, de acordo com os resultados de simulação, são mais ligados, concordando com os resultados de Jacobs e Ong [V.4] e com os resultados de Moore e Wright [V.20]. Quando o tratamento é feito a temperaturas consideravelmente menores, a diminuição da razão entre intensidade da banda em 220K, dos complexos $1|0|1|2_1$, e a intensidade da banda em 130K, dos dipolos nn, observada por Capelletti e colaboradores [V.7] para temperaturas entre 600-800 K, pode ser entendida considerando-se que a esta temperatura ainda não é possível dissolver os agregados grandes que porventura existam dentro do material, mas pode ser suficiente para dissolver os complexos $1|0|1|2_1$, gerando dipolos livres. Quando a amostra é tratada a altas temperaturas mas sofre um resfriamento lento, a tendência à agregação é grande e, além da queda de intensidade do sinal de dipolos, a quantidade de complexos $1|0|1|2_1$ pode diminuir ou aumentar dependendo somente da concentração de impurezas. Este efeito foi observado nas medidas de TSDC de Figueroa e colaboradores [V.28] com a amostra de 1 mol% de La^{3+}, onde o tratamento térmico efetuado a 1235K, seguido de um resfriamento lento, reduziu a intensidade da banda de dipolos de um fator de mais de 8 vezes, enquanto aumentou a quantidade de complexos $1|0|1|2_1$.

Um último comentário sobre as possíveis reações envolvidas no processo de formação do complexo $1|0|1|2_1$ se faz necessário. De acordo com o apresentado no capítulo

IV, existem possivelmente dois caminhos principais para a formação destes complexos a partir dos dipolos isolados. O primeiro, proposto por Corish e colaboradores [V.24] e representado pela reação 6 (expressão IV.58), supunha a formação do complexo L (do qual o defeito $1|0|1|2_1$ é derivado) através da reação de dois dipolos, tendo como subproduto o aparecimento de um íon intersticial sem compensação local de cargas. O segundo caminho, sugerido pela primeira vez no presente trabalho, supõe a formação deste complexo a partir da reação de um dipolo isolado com um par de Frenkel aniônico (reação 7, expressão IV-59, capítulo IV) tendo, como subproduto da reação, a formação de uma vacância "livre" de flúor. Ambas as reações parecem colaborar com parcelas semelhantes, embora as energias de cada uma delas sejam bastante diferentes, de acordo com o calculado no capítulo IV (tabela IV-12). Para a primeira reação, as energias são todas positivas, indicando que elas não devem ocorrer "expontaneamente", mas sim através do aquecimento do material. Já para a segunda reação, as energias são todas negativas, mas elas também só são passíveis de ocorrer a temperaturas maiores do que a ambiente, pois o par de Frenkel aniônico possui energia de formação positiva e, portanto, só é produzido com o aumento da temperatura.

É interessante notar que os subprodutos de ambas as reações já foram detectados na matriz cristalina do CaF_2. Impurezas isoladas foram observadas por Wright e colaboradores [V.19-23], e são responsáveis pelo centro de simetria cúbica das amostras com várias terras raras em diferentes concentrações. Além disto, tratamentos térmicos seguidos de resfriamentos rápidos em amostras com baixa concentração de Er^{3+}, apresentaram um espectro composto somente por este centro e os outros centros simples (dipolos nn e complexos $1|0|1|2_1$) [V.20].

O efeito das impurezas na temperatura da transição de fase do CaF_2 tem sido explicado supondo que vacâncias extras de flúor podem ser geradas devido à captura de íons de flúor intersticiais por estas impurezas. Catlow e colaboradores [V.36] sugeriram que este fenômeno produz um efeito similar ao que seria produzido por uma redução na energia de formação do par de Frenkel. Para altas temperaturas, a segunda reação discutida acima é, sem dúvida alguma, mais provável, dada a sua energia negativa, e pode dar conta deste efeito. Portanto, os resultados aqui apresentados em relação à formação do complexo $1|0|1|2_1$ indicam claramente a importância de incluir esta reação que produz vacâncias "livres" na interpretação dos dados de condutividade do fluoreto de cálcio.

V.1.2 - A natureza da relaxação em 300K :

Os espectros de todas as amostras estudadas no presente trabalho apresentam bandas de TSDC razoavelmente intensas, a temperaturas acima de 270K (vide figuras III-3,5), cuja posição exata parece depender da impureza dissolvida no CaF_2. Pode-se identificar nitidamente dois grupos de bandas: o primeiro, próximo de 300K, presente nas amostras pura (P) e com La^{3+} (L), e o segundo, cuja posição varia entre 360 e 400K, presente nas outras amostras tanto monodopadas quanto nas multidopadas. Em ambos os casos, estas relaxações na região de altas temperaturas são as bandas dominantes dos espectros de TSDC.

Jacobs e Ong, em 1980 [V.6], observaram no sistema $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (x=0,001) bandas de TSDC acima de 270K. Estes autores obtiveram uma única relaxação próxima à temperatura ambiente nesta região, e a atribuíram ao movimeto de cargas livres. No CaF_2 puro, Podgorsak e Moran, em 1973 [V.37], obtiveram uma relaxação em ~300 K no espectro que eles chamaram de "despolarização do eletreto", que na prática é o sinal de TSDC a temperaturas acima da ambiente. Eles atribuíram esta banda ao movimento de

cargas "livres", correlacionando este resultado com os dados de condutividade do material obtido na mesma região de temperaturas. No trabalho desenvolvido durante o programa de mestrado [V.9], observou-se na fluorita (fluoreto de cálcio natural) uma relaxação bastante intensa no espectros de TSDC em cerca de 360K, que apresentava em sua porção inicial uma outra banda escondida muito menos intensa próxima de 310K. A banda em 360K foi atribuída a grandes agregados de dipolos, dado o seu comportamento em relação a tratamentos térmicos.

Kunze e Müller, em 1972 [V.38], observaram uma banda de TSDC no espectro das amostras de CdF_2 com La^{3+}, mas nenhuma relaxação nesta posição foi observada para as amostras com Gd^{3+} ou In^{3+}. Estas duas últimas apresentavam somente uma banda próxima de 350K a altas temperaturas. As amostras de CaF_2 com YF_3 destes autores novamente apresentaram somente uma banda em cerca de 360K. Eles atribuíram todas estas relaxações ao movimento de cargas livres associadas com a condução iônica.

Os trabalhos de TSDC de den Hartog e colaboradores [V.39,40] revelaram a presença de uma relaxação em cerca de 300 K no SrF_2 com quase todas as terras raras (La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+},Yb^{3+} e Lu^{3+}), num intervalo de concentrações bastante grande (entre cerca de 0,05 até cerca de 5 mols% de cada uma das terras raras). Os autores observaram que a posição desta banda variava com a concentração de impureza e que as maiores variações (cerca de 100K), diminuindo com o aumento da concentração, eram observadas para as terras raras grandes (La, Ce, Pr, Nd) enquanto que, para as terras raras pequenas (Lu Yb, Er, Dy), a posição da banda era praticamente constante. Eles usaram eletrodos bloqueantes (folhas de teflon, como "isolantes") e, do comportamento da posição da banda com a concentração e com a espessura da folha de isolante colocada entre eletrodo e amostra (a banda se deslocava para temperaturas mais baixas à medida que a espessura do isolante crescia), os autores concluíram que esta relaxação do espectro era devida ao movimento de cargas livres associada com a condução iônica do material. Efeito similar eles observaram no sistema $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ [V.41]. O mecanismo proposto da condução iônica e que poderia dar conta da existência de uma banda no espectro de TSDC em 300K com as propriedades mencionadas, foi o de supor que, para temperaturas acima da ambiente (os autores denominaram esta região de "highly conducting"), os íons de flúor intersticial saltam de um Gd^{3+} para outro até se aproximarem do eletrodo, dando origem a uma polarização da amostra[3].

No BaF_2 com LaF_3 com concentrações entre 0,01 a 1 mol%, Laredo e colaboradores [V.42] foram os primeiros a observar uma relaxação no espectro de TSDC, polarizado em cerca de 275K, próxima da temperatura ambiente. Os mesmos autores observaram esta mesma banda para uma série de outras terras raras dissolvidas nesta mesma matriz (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Ho^{3+},Tm^{3+}) [V.43]. Um comportamento bastante interessante observado nos espectros para diferentes terras raras é que a intensidade desta banda é cerca de 5 a 6 vezes mais intensa para o La^{3+} do que para as terras raras pequenas (Tm e Ho). O mesmo grupo de pesquisadores observou que esta banda em cerca de 300 K está presente também no SrF_2 e no CaF_2 com La^{3+} em diferentes concentrações (0,01 a 5 mols%) [V.8]. Para o CaF_2, a intensidade desta relaxação diminui com o aumento da concentração. Os pesquisadores atribuíram esta relaxação a um mecanismo do tipo polarização de interface (Maxwell-Wagner-Sillars) devido às propriedades desta relaxação como função da concentração, tratamentos térmicos e stress mecânico.

---

[3] É importante lembrara que, como neste trabalho eles usaram eletrodos bloqueantes, não existe, praticamente trroca de cargas no eletrodo e, portanto, este mecanismo da origem a uma banda tanto na polarização quanto na despolarização da amostra, como discutido no capítulo III.

Medidas combinadas de TSPC e TSDC foram primeiro realizadas no $Ba_{1-x}Tb_xF_{2+x}$ ($x=3\times10^{-4}$) por Kristianpoller e Kirsh em 1979 [V.44], provando que a combinação destas duas técnicas é poderosa na identificação de diferentes fenômenos que possam dar origem a relaxações nos espectros de TSPC e de TSDC. Os autores observaram uma banda em 350 K em TSDC, que era acompanhada por uma corrente monotonicamente crescente no sinal de TSPC correspondente. Os autores sugeriram então, que esta relaxação era devida ao movimento de cargas livres. Nenhuma banda próxima de 300 K foi identificada pelos autores nas amostras "virgens" (sem qualquer tratamento).

Laredo e colaboradores passaram a aplicar esta combinação de técnicas em estudos sistemáticos das relaxações acima de 270K nos fluoretos de bário e estrôncio com várias terras raras em diferentes concentrações (0.1 a 49.2 mols%) [V.45-49]. Uma das observações mais importantes destes pesquisadores foi que a banda em 300K de todos os sistemas estudados era acompanhada de uma banda de mesma intensidade e posição no espectro de TSPC (eles usaram contacto direto entre eletrodo e amostra), o que descarta a hipótese do movimento de cargas livres em direção aos eletrodos (condutividade iônica) ser responsável por esta relaxação e reforça a hipótese de que o mecanismo responsável deve ter um caráter localizado. Este mesmo efeito foi observado pela primeira vez no CaF_2 no presente trabalho, nas amostras pura e com o La^{3+} (amostra P, figura III-6 e amostra L, figura III-7, respectivamente). Esta importante constatação é reforçada pela observação de que esta banda é a única presente no espectro tanto de TSDC quanto de TSPC da amostra pura[4], o que sugere que o defeito responsável por esta relaxação deva ser algum tipo de defeito intrínseco, reforçando a hipótese de Laredo e colaboradores de que esta banda está associada à polarização de Maxwell-Wagner-Sillars.

As principais propriedades da relaxação em 300K podem ser resumidas nos seguintes pontos:

i) A intensidade desta relaxação decresce com o decréscimo do raio iônico da impureza;

ii)A posição e intensidade desta banda não varia quando os parâmetros experimentais ou geométricos variam. Variações na temperatura de polarização [V.45,46], espessura da amostra (mantendo o campo polarizante constante) ou tipo de eletrodo [V.45] não provocaram nenhuma alteração desta banda nos espectros de TSDC correspondentes;

iii) A posição em temperatura, T_m (temperatura do máximo da banda), desta banda decresce com o aumento da concentração de impurezas até atingir uma certa "posição de equilíbrio" que depende do íon de terra rara envolvido. No BaF_2 com La^{3+}, por exemplo, T_m permanece constante em ~ 220 K a partir de 10 mols% enquanto que, para o Gd^{3+}, T_m para de decrescer em cerca de 5 mols%, atingindo o valor de ~245K [V.49]. O mesmo ocorre com as amostras de SrF_2 de den Hartog e colaboradores [V.39,40], com as amostras de SrF_2 com La^{3+} de Suarez e colaboradores [V.49] e com as amostras de CaF_2 com La^{3+} de Figueroa e colaboradores [V.28]. Comparando estes trabalhos, pode-se notar nitidamente que a maior variação sofrida por T_m em função da concentração é na matriz do fluoreto de bário, onde a posição da banda pode sofrer uma variação de até 70 K quando a fração molar de La^{3+} varia de 10^{-4} a 5.10^{-2}. Já no SrF_2, para a mesma variação de concentração do mesmo íon trivalente, T_m diminui de 60K enquanto que, para o CaF_2, a posição da banda praticamente não se altera nesta mesma faixa de concentrações;

iv) A intensidade desta relaxação cresce com a concentração de impurezas até um limite a partir do qual satura. Suarez e colaboradores [V.49] observaram que a intensidade desta

---

[4] Vale a pena relembrar que a análise por ativação com nêutrons da amostra pura revelou que a contaminação acidental por európio ocorrida, provavelmente, durante o crescimento da amostra, é de somente 0,08 ppm (vide capítulo III) o que não seria suficiente para gerar qualquer relaxação com a intensidade observada para a banda em 300 K desta amostra.

banda de TSDC é multiplicada por um fator 10 quando a concentração varia de 0,1 para 10 mols% no sistema $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, permanecendo constante para valores maiores da concentração;

v)A posição e intensidade desta relaxação varia com a intensidade da deformação produzida nas amostras. Quanto maior a deformação produzida, menor a intensidade da banda em 300K, ao mesmo tempo que ela se desloca para temperaturas maiores. As ralaxações dipolares abaixo da temperatura ambiente não sofrem qualquer variação perceptível. Este efeito é comum para todas as terras raras, sendo muito mais pronunciada para o La^{3+} [V.42,49];

vi) Tratamentos térmicos a altas temperaturas seguidos de resfriamentos rápidos reduzem a intensidade da banda em 300K, ao mesmo tempo que ela se desloca para temperaturas menores. Resfriamentos lentos a partir de altas temperaturas produzem o efeito inverso, aumentando a banda e deslocando-a para temperaturas mais altas [V.42,49];

Estas propriedades, novamente, não podem ser explicadas supondo que esta banda seja devida ao movimento de cargas livres, com exceção dos comportamentos dos ítens iii) e iv). A explicação apresentada por Laredo e colaboradores é que esta banda é devida a um mecanismo tipo polarização de Maxwell-Wagner-Sillars onde as "interfaces", ou regiões "inomogêneas" com condutividade diferente do resto do material, são produzidas pelas deslocações, que são estabilizadas por uma "nuvem de cargas" (F^-) ao seu redor, criando uma região de fácil migração para estas cargas [V.49]. Estes autores consideraram que esta região próxima das linhas de deslocações é rica em íons de impurezas, que atuam como "fixadores" destas deslocações, e os íons intersticiais de flúor são atraídos para esta região para compensar a carga extra do íon trivalente.

Dentro desta hipótese, é fácil entender porque o íon de La^{3+} deve favorecer o aparecimento de um maior número de deslocações e, portanto, apresentar a maior intensidade para esta banda: Sendo este o íon de maior tamanho de toda a família das terras raras, a "compressão" produzida na rede dos fluoretos de estrôncio e bário, ambos maiores do que o La^{3+}, é a menor dentre todas as terras raras, e portanto deve permitir mais facilmente a formação das deslocações. Em particular, no CaF_2 a inserção deste íon expande a rede ao seu redor (vide capítulo IV), o que facilita mais ainda a formação das deslocações. Isto explica o fato da banda em 300K observada no presente trabalho ser muitas vezes mais intensa do que as relaxações devidas a dipolos e complexos $1|0|1|2_1$. Desta forma, o modelo proposto por Laredo e colaboradores para a relaxação em 300K explica não somente todas as propriedades apresentadas em i) a vii), mas também é capaz de explicar a grande intensidade desta relaxação para as amostras de CaF_2 com La^{3+} do presente trabalho em comparação as outras amostras monodopadas.

V.1.3 - As relaxações a altas temperaturas e a condutividade iônica:

As amostras só com Yb^{3+} e Al^{3+} (A e Y) e as multidopadas (AL, AY, LY e ALY) apresentam uma banda entre 370 e 400K em ambos os espectros de TSPC e de TSDC. Esta nova relaxação está sendo observada pela primeira vez nestes sistemas, não existindo referências na literatura sobre esta relaxação nos outros fluoretos que já foram mais estudados por combinações destas duas técnicas experimentais.

Kristianpoller e Kirsh [V.44] foram os primeiros a apresentar resultados combinados de TSDC e TSPC no BaF_2 com 0,03 mol% de Tb^{3+}, um íon pequeno e que poderia apresentar características semelhantes ao Yb^{3+}. No entanto, estes autores não ultrapassaram os 360K durante a medida de TSPC, de forma que não é possível estabelecer

qualquer comparação entre aqueles resultados e os espectros obtidos no presente trabalho no que se refere às relaxações acima desta temperatura.

O mesmo ocorre com os resultados apresentados no trabalho de Laredo e colaboradores [V.47], onde os espectros de TSPC e de TSDC do BaF_2 apresentados são sempre das amostras dopadas com La^{3+} e, o que é mais importante, nunca ultrapassam 320K.

Talvez o único trabalho passível de ser comparado com os dados aqui apresentados seja o trabalho de Laredo e colaboradores de 1983 no SrF_2 com 5 mols% de LaF_3, onde eles apresentam os espectros de TSPC e de TSDC até cerca de 470K [V.46]. Dois detalhes saltam aos olhos nas figuras 4 e 5 apresentadas por eles: o primeiro, na figura 4, a banda chamada por eles de D (correspondente à banda em 300K do presente trabalho) parece ser uma banda composta apresentando, um "ombro" logo após a temperatura de máximo em cerca de 340K, tanto na medida de TSPC quanto na de TSDC, e o segundo, na figura 5, onde um gráfico do tipo condutividade para o espectro de TSPC, similar àqueles apresentados no capítulo III, é traçado, iniciando somente a partir de 370 K, "escondendo" a banda D. Novamente a comparação com os resultados apresentados no presente trabalho fica prejudicada.

O que se percebe de todos estes trabalhos mencionados é que, por considerarem que acima de 300 K a condutividade iônica é o único mecanismo responsável por qualquer sinal detectável, os vários pesquisadores não tiveram o cuidado, ou a sorte, de achar qualquer sinal transiente que pudesse existir sob a contribuição dominante da condutividade[5].

No entanto, os resultados apresentados no capítulo III, principalmente na secção III.4.2, provam de forma clara que estas relaxações entre 370 e 400K estão associadas a algum mecanismo de polarização e despolarização localizado que produz, como resposta à mudança do campo elétrico aplicado, uma corrente transiente.

Com base nos resultados discutidos no capítulo III, os defeitos responsáveis por esta relaxação devem apresentar as seguintes propriedades: i) esta relaxação deve ser gerada por impurezas trivalentes, visto que ela é inexistente na amostra pura; ii) o defeito deve ser tal que a quantidade originada por impurezas de raio iônico pequeno seja bastante grande e praticamente inexistente para os íons grandes. Isto explicaria a diferença de intensidade desta relaxação para os 3 íons aqui estudados; e iii) o defeito responsável por esta relaxação deve ser tal que concentrações relativamente baixas de Al^{3+} (da ordem das concentrações de alumínio nas amostra) devam ser suficientes para produzir uma quantidade de defeitos que dê origem a um sinal detectável.

Com base nos resultados de simulação computacional apresentados no capítulo IV, postulamos que os grandes agregados do tipo cubo-octaedral são os responsáveis por esta relaxação visto que: i) a energia de formação (tabelas IV-8) e de ligação (tabela IV-9) deste complexo é negativa, e portanto ele é possível de ser formado no CaF_2; ii) comparando os valores obtidos para as energias de ligação dos três íons trivalentes em questão (tabela IV-9) e o gráfico da figura IV-8, nota-se que o alumínio é, dos três íons, o que apresenta a maior tendência à agregação dos dipolos nn, formando o defeito cubo-octaedral, como discutido no capítulo IV; e, iii) de acordo com as energias de ligação dos vários agregados de dipolos para o Al^{3+} (segunda coluna da tabela IV-8), é evidente a enorme tendência deste íon em formar os agregados cubo-octaedrais, o que permite prever que, mesmo em baixas concentrações, deve existir uma razoável concentração destes defeitos.

---

[5] Como discutido no capítulo III, a existência de um sinal transiente em ambos os espectros de TSPC e de TSDC é um forte indício de que um mecanismo dipolar está presente.

De fato, a presença dos agregados cubo-octaedrais já foi evidenciada na literatura em muitos trabalhos. Os resultados de simulação computacional de Bendall e colaboradores [V.25] mostraram que, dentro da matriz cristalina do CaF_2, o agregado que deve predominar na região de altas concentrações depende do raio iônico da terra rara: para as terras raras maiores ou ligeiramente menores do que o Ca^{2+}, deve haver um certo equilíbrio entre os vários tipos de agregados (dímeros, trímeros, tetrâmeros e agregados cubo-octaedrais), enquanto que para as terras raras pequenas, no extremo da série dos lantanídeos, a predominância do defeito cubo-octaedral é prevista. Os trabalhos de difração de nêutrons e EXAFS de Catlow e colaboradores [V.26,27] no CaF_2 com várias terras raras e, mais recentemente, os trabalhos de difração de nêutrons na solução sólida $Ca_{0,94}Y_{0,06}F_{2,06}$ de Hull e Wilson [V.50], confirmaram estes resultados em sistemas com altas concentrações de impurezas (da ordem de 5-10 mols %).

Booth e colaboradores [V.16,17], trabalhando com NMR, observaram, no CaF_2 com várias terras raras (Nd, Eu, Dy, Ho, Tm, Yb e Er, com concentrações entre 0,5 e 2 mols%), a existência de centros associados a íons de flúor da rede com, no mínimo, dois íons de impureza em posição de primeiro vizinho deste íon e que estes centros são maioria, sugerindo uma agregação razoavelmente grande já nestas concentrações. É interessante notar que, à exceção dos dois primeiros íons trivalentes, todas as outras terras raras são pequenas comparadas com o Ca^{2+}, estando colocados mais para a porção final da série dos lantanídeos.

Andeen e colaboradores [V.11,12], por sua vez, observaram nas medidas da constante dielétrica em campo AC como função da temperatura que as relaxações chamadas R_{IV} e R_{III}, principalmente, apresentavam um comportamento parecido com o aumento da concentração, porém totalmente simétrico em relação ao tamanho do raio iônico da impureza. Para uma dada concentração, enquanto a intensidade de R_{III} aumentava com a diminuição do raio da terra rara, R_{IV} era praticamente extinta para os íons menores, crescendo de intensidade à medida que se caminhava do Lu^{3+} para o La^{3+}. Por outro lado, quando a concentração da terra rara crescia de 0,1 para 1 mol%, R_{III} passava a ser a relaxação mais intensa para as terras raras menores que o Gd^{3+}, ao passo que, para os íons maiores, R_{IV} é que predominava. Além disto, nas amostras com 10 e 20 mols% de Er^{3+}, R_{III} é a unica relaxação observada, enquanto que o centro identificado como D(2a,b) por Moore e Wright [V.20] foi o único presente nos espectros para as amostras com 10 mols% deste mesmo íon. Não resta dúvida, portanto, de que a relaxação R_{III} e o centro D(2a,b) estão ambos relacionados com o mesmo defeito. Partindo das considerações de simetria de Moore e Wright e Seelbinder e Wright [V.21] para este centro D(2a,b), Welsh [V.13] propôs o agregado cubo-octaedral com apenas um íon no centro do cubo de vacância de flúor (complexo $6|0|8|5_1$) como responsável por estes centros, concordando com o observado por EXAFS e difração de nêutrons.

É importante ressaltar que a intensidade destes sinais para amostras com concentrações relativamente baixas (0,1 mol%) é intensa para os íons 3+ pequenos (vide, por exemplo, figura 1 da ref. [V.11], espectros para o Er^{3+} e Yb^{3+}), sendo ao mesmo tempo inexistente para o La^{3+} ou Ce^{3+}, mostrando que a formação deste agregado para as terras raras pequenas já se processa mesmo nestas concentrações. Este fato reforça a hipótese da atribuição da banda em 370-400K nos espectros de TSDC e de TSPC do CaF_2 aos agregados cubo-octaedrais, conectando diretamente esta relaxação com o centro R_{III} de Andeen e colaboradores e com o centro D(2a,b) de Moore e Wright. Ao mesmo tempo, a identificação explica por que esta mesma relaxação não é observada na amostra com La^{3+}.

As bandas subseqüentes observadas nos espectros de TSDC de quase todas as amostras aqui estudadas, e que são acompanhadas sempre por uma corrente

monotonicamente crescente na fase do TSPC, são devidas à condutividade do material, como discutido no capítulo III. É interessante notar que a posição destas bandas no espectro de TSDC varia de amostra para amostra e, para as amostras P e L está próxima de 360K, o que à primeira vista poderia confundi-la com a relaxação dos agregados cubo-octaedrais. Este fato mostra a importância da combinação destas duas técnicas experimentais na identificação dos diferentes processos de polarização, ao mesmo tempo que traz como lição aos pesquisadores desta área o cuidado que se deve ter na interpretação das relaxações acima da temperatura ambiente, e o quão temeroso é basear conclusões sobre a natureza de determinada relaxação apenas nas considerações sobre a posição em temperatura de uma certa banda.

V.1.4 - Defeitos gerados pelo Al^{3+}:

A partir da identificação das relaxações observadas nos espectros de TSDC e de TSPC das amostras estudadas, pode-se determinar o comportamento de cada uma das impurezas em estudo, tanto nas soluções com apenas um íon trivalente como naquelas soluções mistas. Os resultados obtidos para as soluções só com La^{3+} ou Yb^{3+} serviram de apoio para esta identificação, seguindo os comportamentos previstos na literatura e já bem discutidos até o presente momento.

Os espectros de TSPC e de TSDC da solução $Ca_{1-x}Al_xF_{2+x}$ apresentaram apenas a banda em cerca de 400K (vide figura III-15 e discussão no capítulo correspondente), que é devida à relaxação dos agregados cubo-octaedrais formados pelo alumínio. A inexistência de qualquer uma das relaxações a baixas temperaturas, associadas aos dipolos nn e aos complexos $1|0|1|2_1$, indica que a agregação provocada por este íon é bastante grande, e mesmo em concentrações tão baixas como a da amostra A (0,043 mol%) os dipolos são praticamente impercepitíveis em favor deste agregado. Os resultados de simulação computacional já poderiam antever este efeito, dada a energia de ligação do agregado cubo-octaedral em relação a dipolos de Al^{3+} isolados ser muito baixa, cerca de duas vezes menor do que os valores obtidos para as terras raras.

Não existe na literatura qualquer resultado com o qual se possa traçar paralelo com os resultados aqui obtidos para o alumínio. Só foi possível localizar trabalhos esparsos com íons diferentes das terras raras ou ítrio dissolvidos no CaF_2 ou em qualquer outro dos fluoretos de mesma estrutura cristalina. Kunze e Müller [V.38] obtiveram uma única banda em 350K no espectro de TSDC do CdF_2 com In^{3+}, que eles atribuíram ao movimento de cargas livres apenas por considerações da posição em temperatura desta banda. Os tamanhos do Cd^{2+} e In^{3+} são, respectivamente, 95 e 80 pm, o que fornece uma razão entre o raio metal 2+ e o raio do metal 3+ de 1,19. Este mesmo valor é aproximamente obtido para a razão entre os raios do Ca^{2+} e do Lu^{3+} (1,16), o que permitiria cogitar que In^{3+} dissolvido no CdF_2 poderia apresentar um comportamento semelhante ao do Lu^{3+} no CaF_2, já que a relação entre o raio iônico da impureza e o do cátion da rede determina boa parte das propriedades dos defeitos. Portanto, como o Lu^{3+} é o menor íon da série dos lantanídeos, espera-se que a formação do defeito cubo-octaedral domine o processo de agregação dos dipolos nn. Infelizmente os autores não mencionam nem a concentração nominal nem a real de In^{3+} dissolvido, apenas mencionam que não foi possível detectar bandas abaixo desta temperatura, o que leva a cogitar que a relaxação observada é devida aos agregados cubo-octaedrais e que a banda de dipolos deve estar abaixo do limite de detecção do sistema de medidas.

Kitts e Crawford [V.51], em um trabalho em 1974 com soluções sólidas de CaF_2 com uma série de terras raras, Sc^{3+} e U^{3+}, observaram pela primeira vez a existência de bandas em 124 e 130K, atribuídas aos dipolos nn formados pelo Sc^{3+} e U^{3+} substitucionais, respectivamente. Nenhuma relaxação foi procurada em outras temperaturas e os autores só discutiram estas bandas. Um dado interessante determinado por eles é que a quantidade de dipolos nn formados pelo Sc^{3+}, determinada a partir desta banda, é somente cerca de 2% de todo Sc^{3+} dissolvido. O raio iônico deste metal 3+ é 74,5 pm, bem menor do que qualquer uma das terras raras trivalentes. Comparando com o comportamento determinado no presente trabalho para o alumínio, também muito menor do que as terras raras, pode-se interpretar este dado de Kitts e Crawford como um indicativo de que uma grande quantidade de agregados cubo-octaedrais pode ter se formado nesta solução e, portanto, está relacionada com outra banda do espectro não estudada pelos autores. Em relação ao urânio, é dificil tecer qualquer comentário sobre a porcentagem de íons sob forma de dipolos (~7%) apresentada por estes pesquisadores, visto que, ao contrário do Sc^{3+}, este metal possui vários estados de oxidação possíveis e não se pode ter certeza da quantidade exata existente sob a forma 3+.

Mikheev e Stepanov [V.52] puderam determinar, pelo estudo da estrutura superhiperfina do espectro de EPR, que íons Pb^{3+} podem entrar substitucionalmente na matriz cristalina do BaF_2 e a compensação de cargas é dada por um íon F^- intersticial em posição de primeiro vizinho. Sobre a dependência da estrutura do espectro com a temperatura, os autores sugerem que a energia de ligação deste complexo deve ser da ordem de 10^{-2} eV. Nenhuma menção é feita sobre a concentração de Pb^{3+} dissolvido.

Alcalá e colaboradores [V.53] estudaram a formação de defeitos induzidos pelo Cr^{3+} nos fluoretos cálcio e estrôncio por EPR. Eles mostraram que o centro de simetria C_{3v} pode estar associado com a existência do dipolo nnn nestes sistemas. Visto que o raio do Cr^{3+} (61,5 pm) é bastante próximo do raio do alumínio (53,5 pm), este sistema vem provar a previsão dos resultados das simulações computacionais discutidas no capítulo precedente de que, para o alumínio e, por similaridade de tamanho, também para o Cr^{3+}, o dipolo mais estável é o dipolo nnn.

V.1.5 - Formação de defeitos mistos nas soluções multidopadas:

Um dos resultados mais importantes obtidos neste trabalho foi a possibilidade da formação de defeitos com mais de um tipo de impureza, conforme foi discutido no capítulo III. Da comparação entre os espectros de TSDC e de TSPC das amostras monodopadas com as multidopadas, foi possível verificar que: i) a introdução do Al^{3+}, mesmo em pequenas quantidades, aumenta consideravelmente a quantidade dos agregados cubo-octaedrais responsáveis pela banda entre 370 e 400K; e ii) visto que as quantidades de Al^{3+} presentes nas amostras multidopadas é pequena comparada com a amostra só com Al^{3+}, este aumento tem que estar relacionado com a formação destes agregados cubo-octaedrais mistos.

Neste aspecto, os resultados de simulações computacionais do capítulo IV são bastante esclarecedores. Em relação ao sistema Al-Yb, a quantidade de agregados cubo-octaedrais praticamente duplicou. Na tabela IV-14 pode-se notar que, neste sistema, ambas as configurações para este agregado (2Al + 4Yb ou 4Al + 2Yb) são prováveis, com um pequeno favorecimento para a configuração com 4 alumínios. Por outro lado, os valores calculados para os dois caminhos da reação de formação destes complexos mistos, expressão (IV.60), quais sejam, reação de 6 dipolos de cada um dos íons originando ou 2

agregados cubo-octaedrais homogêneos (caminho a), ou dois cubo-octaedrais mistos cada um em uma configuração (caminho b), mostraram que ambos os caminhos são igualmente prováveis.

Considerando que: i)a concentração de alumínio nesta amostra é cerca de 23 vezes menor que a concentração de itérbio, ii) que esta última é somente 6% maior do que a concentração deste mesmo íon na amostra Y, iii) que a concentração de alumínio é 10 vezes menor do que a existente na amostra A, e iv) a história térmica de todas as amostras estudadas é a mesma (todas são "virgens", crescidas no mesmo equipamento com a mesma taxa de crescimento e o mesmo tempo de resfriamento até temperatura ambiente após o crescimento), o seguinte processo pode ser proposto: uma parte muito pequena (cerca de 6% somente) do aumento da quantidade de agregados cubo-octaedrais pode vir do pequeno aumento da quantidade de Yb^{3+} em relação a amostra Y. A maior parte, porém, deve vir de reações diretas entre dipolos, formando complexos mistos. Como a quantidade maior é de itérbio, nenhum dos dois caminhos parece ser o seguido. O mais provável, pela relação de concentrações entre Al e Yb, é que dois dipolos de alumínio reajam com quatro de itérbio e o complexo cubo-octaedral 2Al, 4Yb, seja formado. Esta configuração é quase tão provável quanto a outra, de acordo com a tabela IV-14. Como a banda em 220K praticamente desaparece após a adição do alumínio (vide espectro da amostra Y na figuras III-2 em comparação com o espectro da amostra AY na figura III-4), parte dos dipolos de Yb^{3+} usados na reação deve provir da dissociação dos complexos $1|0|1|2_1$. Este efeito explica também por que a banda de dipolos cresce, já que da destruição dos complexos $1|0|1|2_1$ origina dois dipolos, e somente parte deles pode estar sendo aproveitada para a formação do complexo cubo-octaedral. É importante salientar que outros tipos de defeitos que não produzem bandas de TSPC e de TSDC, como dímeros que não possuem momento de dipolo ou mesmo íons de impurezas substitucionais não compensados, também impossíveis de se detectar por TSDC/TSPC, podem estar contribuindo para estas reações, produzindo um equilíbrio bastante complicado.

No sistema Al-La, a mudança é mais dramática, pois a banda em 370-400K, que não existia, passa a existir, porém em intensidade comparável à banda observada na amostra A. Esta mudança brusca no espectro é acompanhada de uma outra: a extinção quase completa da banda devido às deslocações. Por outro lado, neste sistema o agregado cubo-octaedral formado por 4 alumínios e dois lantânios possui uma energia 2,5 vezes menor do que a outra configuração. Em relação à reação (IV.60), o caminho b é mais provável, com uma energia 7 vezes menor (vide tabela IV-15) do que a do caminho a.

Para este sistema a concentração de lantânio é cerca de 14 vezes maior do que a concentração de alumínio. Além disto, a amostra AL possui 8 vezes menos alumínio do que a amostra A e 1,5 vezes menos lantânio do que a amostra L. O processo principal que parece dominar é a destruição das deslocações via captura dos íons de lantânio que a estavam estabilizando, sob forma de dipolos e posterior reação com dipolos de alumínio, segundo o caminho b da reação (IV.60). Este modelo, além de explicar a pequena intensidade desta banda em 400K comparada, por exemplo, com a banda da amostra Y, explica o desaparecimento da banda em 300K e o aumento relativo da quantidade de dipolos devido à quantidade limitada de dipolos de alumínio disponíveis para reagir formando os agregados cubo-octaedrais. A banda em 220K dos complexos $1|0|1|2_1$ não sofre praticamente nenhuma mudança, visto que não há necessidade de quantidades adicionais de dipolos de La^{3+}.

Nas amostras LY e ALY, comparadas com as amostras A, L, Y, AY e AL, processos semelhantes devem ocorrer, porém as reações que descrevem o equilíbrio nestes casos podem ser muito complicadas. No entanto, o que se pode afirmar com certeza é que

novamente defeitos mistos estão sendo produzidos em uma quantidade razoável, principalmente induzidos pelo alumínio (basta notar que a intensidade da banda em 390K da amostra LY mais do que duplica de intensidade com a adição de cerca de metade da quantidade de alumínio existente na amostra A).

V.2 - Conclusões Finais:

Como conclusão geral do trabalho, é possível afirmar que, através da utilização de uma combinação das técnicas experimentais de Correntes de Polarização e de Despolarização Estimuladas Termicamente (TSPC e TSDC, respectivamente), foi possível determinar a natureza exata de todas as relaxações apresentadas. Combinando estes resultados com os obtidos por Simulações Computacionais Estáticas e uma análise cuidadosa dos resultados da literatura, foi possível propor defeitos que pudessem explicar as relaxações ainda não identificadas na literatura, bem como aquelas relaxações descobertas durante a realização do trabalho. O papel do alumínio na quantidade e tipos principais de defeitos pode ser determinado tanto em soluções com apenas este íon como também em parceria com íons de terras raras. Os resultados apresentados abrem espaço para uma nova visão destes materiais, com infinitas possibilidades de estudo, e posterior controle das propriedades de transporte nos fluoretos.

As principais conclusões específicas que resumem o presente trabalho podem ser enumeradas nos seguintes ítens:

i) A banda em 220K dos espectros de TSPC/TSDC do CaF_2 é devida aos complexos $1|0|1|2_1$, e está relacionada diretamente com o sinal R_{II} de Andeen e colaboradores [V.11,12] e ao centro B de Wright e colaboradores [V.19,20,35];

ii) Em relação à banda em 300 K, os resultados aqui apresentados reforçam a hipótese de Laredo e colaboradores [V.43, 45-49] de que esta banda está relacionada com um fenômeno de polarização e despolarização tipo Maxwell-Wagner-Sillars, onde as regiões de inomogeneidades são as linhas de deslocações e suas vizinhanças imediatas;

iii) A banda entre 370 e 400K presentes nos espectros tanto de TSPC quanto de TSDC é claramente devida a um mecanismo localizado do tipo dipolar, e os resultados aqui apresentados sugerem fortemente que o defeito responsável por esta relaxação é o agregado cubo-octaedral. Vale a pena mencionar que pela primeira vez se observa esta relaxação a esta temperatura e com as características determinadas neste trabalho;

iv) O Al^{3+}, quando dissolvido na matriz cristalina do CaF_2 sob a forma de AlF_3, produz principalmente agregados cubo-octaedrais mesmo em concentrações da ordem de 0,04 mols%. Como conseqüência desta alta tendência de agregação, a quantidade de defeitos "simples" (defeitos que envolvam apenas um íon de impureza tais como os dipolos e complexos $1|0|1|2_1$) é praticamente imperceptível, dentro dos limites de detecção do equipamento e na concentração estudada;

v) Quando dissolvido no CaF_2 juntamente com um ou mais íons de terras raras, o alumínio age como um centro agregador, induzindo a formação de defeitos cubo-octaedrais, e portanto aumentando a quantidade destes complexos em relação aos sistemas sem a presença do Al^{3+}. O aumento se processa, de uma forma geral, através da formação de agregados cubo-octaedrais mistos, que são energeticamente mais ligados do que os correspondentes homogêneos com os íons de terras raras. As condições de equilíbrio podem ser bastante complexas, dependendo da solução sólida em questão, mas a presença de dipolos isolados de impurezas diferentes nas reações desempenha um papel importante.

Por último, vale a pena mencionar que, pela primeira vez, reúnem-se num único trabalho sobre defeitos em sólidos cristalinos as duas técnicas experimentais apresentadas, e resultados de simulações computacionais estáticas, mostrando o quão poderosa pode ser esta combinação. Até onde se tem notícia, são inéditas no Brasil as técnicas de simulações computacionais estáticas como as aqui discutidas, e uma das conseqüências importantes deste trabalho inédito foi a implantação deste programa no Laboratório de Dosimetria do IFUSP e desenvolvimento de outros trabalhos usando esta técnica, como vem ocorrendo.

V.3 - Propostas de futuros trabalhos:

O primeiro grupo de trabalhos proposto refere-se à confirmação da atribuição da relaxação em 370-400K a agregados cubo-octaedrais. Neste aspecto, o estudo sistemático combinando TSPC com TSDC nas soluções sólidas $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$, com x variando desde concentrações baixas até próximo do limite de solubilidade (0,001 até 20 mols%, por exemplo) do maior número possível de terras raras, poderia ser bastante esclarecedor. Espera-se, pelo que foi discutido no presente trabalho, que a intensidade desta banda cresça com o aumento da concentração e, para uma dada concentração, a intensidade aumente com a diminuição do raio iônico da impureza.

O efeito de tratamentos térmicos a várias temperaturas (até próximo do ponto de fusão), seguido de resfriamento rápido e/ou lento, também poderia auxiliar esta identificação, uma vez que, para cada tipo de resfriamento, espera-se comportamentos diferentes em termos das concentrações de equilíbrio dos vários defeitos, de acordo com os resultados de simulação computacional. O uso de TSDC e TSPC combinado com técnicas do tipo EPR, NMR, difratométricas e ópticas diversas seria interessante, pois enquanto por TSDC e TSPC pode-se seguir as mudanças nas intensidades dos sinais de cada defeito com razoável precisão, as outras técnicas podem determinar as configurações destes mesmos defeitos na matriz cristalina.

Em relação aos defeitos gerados por outros íons trivalentes que não as terras raras ou ítrio na matriz cristalina dos fluoretos, a inexistência de trabalhos na literatura mostra que existe um campo novo ainda quase completamente inexplorado. As possibilidades que podem advir de futuros estudos nesta área foram claramente demonstrados no presente trabalho. Estudos com outros íons trivalentes por várias técnicas experimentais se fazem necessários. Técnicas do tipo EPR, NMR, espectroscopia Raman e qualquer outra técnica experimental que pudesse investigar a geometria dos defeitos e suas abundâncias relativas seriam muito benvindas. Sem dúvida alguma, medidas de condutividade ou NMR, com ênfase na determinação dos mecanismos de transporte desta "novas" soluções sólidas, e o efeito da introdução destes "novos" metais trivalentes sobre as propriedades de transporte, abrem possibilidades de aplicações tecnológicas imediatas como, por exemplo, em eletrólitos sólidos. A utilização de TSDC e TSPC e outras técnicas estimuladas termicamente, por sua vez, são úteis na determinação das propriedades dos "transientes" e, a exemplo do colocado nos parágrafos anteriores, podem determinar as quantidades relativas e mesmo absolutas dos vários tipos de defeitos em situações onde são combinadas diversas concentrações do metal dissolvido, pré-tratamentos ou térmicos ou com irradiação ou com iluminação diferentes, diferentes parâmetros de rede (variando o cátion da rede), entre outras.

Simulações computacionais provaram ser bastante poderosas na previsão dos possíveis defeitos nestes materiais, e deverão ser estendidas para este novos sistemas com outros íons trivalentes, através do desenvolvimento de novos potenciais de interação mais

adequados. Com este desenvolvimento, será possível verificar se o método aqui aplicado na derivação dos potenciais para o alumínio é realista ou não, o que, até o presente momento, é impossível verificar, dada a absoluta inexistência de quaisquer dados sobre simulação ou mesmo experimentais na literatura, à exceção do presente trabalho e artigos que já foram publicados durante a sua execução.

A dissolução de múltiplos íon trivalentes nos fluoretos de cálcio, estrôncio e bário, se mostrou interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas, visto que é possível combinar efeitos de impurezas diferentes formando novos tipos de defeitos mistos, e/ou mudar a relação de concentrações que normalmente seria obtida com a dissolução de apenas um deles. O efeito "indutor de agregados", apresentado pelo alumínio quando combinado com o itérbio e/ou lantânio, é apenas um exemplo desta potencialidade, e é novamente um campo novo a ser estudado por tantas técnicas quantas forem possíveis, de forma sistemática. Dentre as técnicas sugeridas, medidas de condutividade são sem dúvida essenciais, pois várias das aplicações tecnológicas podem advir diretamente do comportamento destes resultados.

Referências Bibliográficas:

[V.1] Short, J. e Roy, R.; *J.Phys. Chem.* **67** (1963), pp1860
[V.2] Baker, J.M., Davies E.R. e Burrell, J.P.; *Proc. R. Soc.* **A308** (1968), pp. 403
[V.3] Chadwick, A.V.C.; *Solid State Ionics* **8** (1983), pp. 209
[V.4] Jacobs, P.W.M e Ong, S.H.; *J. Phys. Chem. Sol.* **41** (1980), pp. 431
[V.5] Kitts, E.L. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973), pp. 443.
[V.6] Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *J. Phys. Chem. Sol.* **41** (1980), pp. 437
[V.7] Capelletti, R., Okuno, E., Matthews, G.E. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **47** (1978), pp. 625
[V.8] Figueroa, D.; Laredo, E.; Puma, M. e Suarez, N.; *Cryst. Latt. Def.* **9** (1982), pp. 167
[V.9] Valerio, M.E.G. e Blak, A.R.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **18** (1989), pp. 573
[V.10] Kitts Jr., E.L., Ikeya, M. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev B* **8** (1973), pp.5840
[V.11] Andeen, C., Link, D. e Fontanella, J.; *Phys. Rev. B* **16** (1977), pp. 3762
[V.12] Andeen, C., Fontanella,J.; Wintersgill, M.C.; Welcher, P.J.; Kimble Jr., R.J. e Matthews Jr., G.E.; *J. Phys. C* **14** (1981), pp. 3557
[V.13] Welsh, H.K.; *J. Phys. C* **18** (1985), pp;. 5637
[V.14] Kiel, A. e Mins, W.B.; *Phys. Rev. B* **6** (1972), pp. 34
[V.15] Kazanskii, A.K.; *JETP Lett.* **38** (1983), pp. 521
[V.16] Booth, R.J.; Mustafa, M.R. e McGarvey, B.R.; *Phys. Rev. B* **17** (1978), pp. 4150
[V.17] Booth, R.J. e McGarvey, B.R.; *Phys. Rev. B* **21** (1980), pp. 1627
[V.18] Arkhipov, S.M.; vinokurov, A.V.; Pominov, A.I., .Rodionova, M.P. e Stolov, A.L.; *Sov. Phys. Sol. State* **26** (1984), pp. 639
[V.19] Tallant, D.R. e Wright, J.C.; *J. Chem. Phys.* **63** (1975), pp. 2074
[V.20] Moore, D.S. e Wright, J.C.; *J. Chem. Phys.* **74** (1981), pp. 1626
[V.21] Seelbinder, M.B. e Wright, J.C.; J. Chem. Phys. 75 (1981), pp. 5070
[V.22] Cirillo-Penn, K.M. e Wright, J.C.; *Phys. Rev. B* **41** (1990), pp. 10799
[V.23] Cirillo-Penn, K.M. e Wright, J.C.; *J. Lumin.* **48 & 49** (1991), pp. 505
[V.24] Corish, J., Catlow, C.R.A., Jacobs, P.W.M. e Ong, S.H.; *Phys. Rev. B* **25** (1982), pp. 6425
[V.25] Bendall, P.J., Catlow, C.R.A., Corish, J. e Jacobs, P.W.M.; *J. Sol. Stat. Chem.* **51** (1984), pp. 159
[V.26] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V. e Corish, J.; *Rad. Eff.* **75** (1983), pp. 61
[V.27] Catlow, C.R.A., Chadwick, A.V., Greaves, G.N. e Moroney, L.M.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **12** (1985), pp. 193
[V.28] Figueroa, D., Laredo, E., Puma, N. e Suarez, N.; *Cryst. Latt. Def.* **9** (1982), pp. 167
[V.29] Fontanella, J., Treacy, D.J., e Andeen, C.; *J. Chem. Phys.* **72** (1980), pp. 2235
[V.30] Edgar, A. e Welsh, H.K.; *J. Phys. C* **12** (1979), pp. 703
[V.31] Edgar, A. e Welsh, H.K.; *J. Phys. C* **8** (1975), pp. L336

[V.32] Yang, C.; Lee, S. e Bevolo, A.J.; *Phys. Rev. B* **13** (1976), pp. 2762
[V.33] Yaney, P.P.; Schaeffer, D.M. e Wolf, J.L.; *Phys. Rev. B* **11** (1975), pp. 2460
[V.34] Franklin,. A.D.; *J. Chem. Phys.* **64** (1976), pp. 1509
[V.35] Tallant, D.R., Moore, D.S. e Wright, J.C.; *J. Chem. Phys.* **67** (1977), pp. 2897
[V.36] Catlow, C.R.A., Comins, J.D., Germano, F.A., Harley, R.T., Hayes, W. e Owen, I.B.; *J. Phys. C* **14** (1981), pp. 329
[V.37] Podgorsak, E.B. e Moran, P.R.; *Phys. Rev. B* **8** (1973), pp. 3405
[V.38] Kunze, I. e Müller,P.; *Phys. Stat. sol. (a)* **13** (1972), pp. 197
[V.39] den Hartog, H.W. e Langevoort, J.C.; Phys. Rev. B 24 (1981), pp. 3547
[V.40] Dorenbos, P. e den Hartog, H.W.; Phys. Rev. B 31 (1985), pp. 3932
[V.41] den Hartog, H.W.; Dorenbos, P. e Postman, W.J.; Phys. Rev. B 34 (1986), pp. 7496
[V.42] Laredo, E., Puma, M. e Figueroa, D.R.; *Phys. Rev. B* **19** (1979), pp. 2224
[V.43] Laredo, E., Figueroa, D.R. e Puma, M.; *J. de Physique C6* 7 (1980), pp. C6-451
[V.44] Kristianpoller, N. e Kirsh, Y.; *J. Phys. C* **12** (1979), pp. 1073
[V.45] Suarez, N. Laredo, E., Figueroa, D. e Puma, M.; *Rad. Eff.* **75** (1983), pp. 105
[V.46] Laredo, E., Puma, M., Suarez, N. e Figueroa, D.; *Solid State Ionics* **9 & 10** (1983), pp. 497
[V.47] Laredo, E., Suarez, N, Bello, A., Puma, M.. e Figueroa, D.; *Phys. Rev. B* **32** (1985), pp. 8325
[V.48] Laredo, E., Suarez, N, Galavis, M. E., Bello, A., Puma, M.. e Figueroa, D.; *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat.* **15** (1987), pp. 271
[V.49] Suarez, N., Laredo, E., Lorenzo, F., Bello, A. e Puma, M.; *Solid State Ionics* **38** (1990), pp. 63
[V.50] Hull, S. e Wilson, C.C.; *J. Sol. State Chem.* **100** (1992), pp. 101
[V.51] Kitts, E.L. e Crawford Jr., J.H.; *Phys. Rev. B* **9** (1974), pp. 5264
[V.52] Mikheev,Yu. A. e Stepanov, V.G.; *Sov. Phys. Sol. Stat.* **27** (1985), pp. 154
[V.53] Alcalá, R., Alonso, P.J., Orera, V.M. e den Hartog, H.W.; *Phys. Rev. B* **32** (1985), 4158

APÊNDICES

Apêndice A : O programa de aquisição de dados

Neste apêndice é apresentado o programa de aquisição de dados desenvolvido para operar os instrumentos do sistema de medidas de TSPC/TSDC via interface GPIB. A interface GPIB foi adquirida da STD, Sistemas Técnicos Digitais e instalada num microcomputador PC-AT de 6 Mhz.

O programa foi desenvolvido em linguagem BASIC utilizando as subrotinas da biblioteca fornecida pela própria STD. O programa utiliza os recursos gráficos do monitor colorido VGA que está instalado neste microcomputador.

```
REM ..............................................................
REM .
REM .   AQUISICAO COM O CARTAO STD 8410 - GPIB
REM .                    VERSAO 3.2
REM ..............................................................
REM
REM  Programa feito por:
REM                 Mario Ernesto Giroldo Valerio
REM                  JANEIRO 1991 (Versao 1.0)
REM                 MARCO 1992 (Versoes 2.0, 2.5 e 3.0)
REM                  Abril 1992 (Versoes 3.1 e 3.2)
REM
REM------------- DECLARACOES E DIMENSIONAMENTOS ----------------
REM ----- Alocar espaco suficiente p/ subrotinas recursivas -----
CLEAR , , 30000

REM ---- Declaracoes -----
DEFINT A-T
REM $DYNAMIC
DIM xt(5000), xi(5000)
DIM xtpo(5000)
DIM xt2(5000), xi2(5000)
DIM xtpo2(5000)
DIM parametro$(7)
DIM ARQ$(3)
DIM tsoma AS LONG
DIM contador AS LONG
DIM maxt AS LONG
nptos = 0
salvo = 0
xtempo0 = 0

REM ---- Desviar para sub de erros ----
ON ERROR GOTO erros

REM ---- Limpar tela -----
CLS

REM ----- Definir coeficientes da funcao mV x T(K) -----
a0! = 272.6589
a1! = 19.66532
a2! = -.172611
a3! = .02257264#
a4! = -3.22249E-03
a5! = 2.38469E-04
a6! = -.000007987809#
a7! = .00000009843206#

REM ------------------- Tela de apresentacao -------------------
COLOR 1
LOCATE 1, 5
PRINT "+-----------------------------------------------------+";
LOCATE 6, 5
PRINT "+-----------------------------------------------------+";
FOR linha = 2 TO 5
   LOCATE linha, 5: PRINT "|";
   LOCATE linha, 69: PRINT "|";
NEXT linha
LOCATE 2, 30
COLOR 4
PRINT "I T C G P I B";
LOCATE 4, 17
COLOR 7
PRINT "Aquisicao via GPIB com a placa STD 8410";
LOCATE 5, 13
PRINT "T -> mult. HP 3478A    I -> elet. Keithley 617";
LOCATE 7, 10
COLOR 3
PRINT "Programa feito por:  MARIO ERNESTO GIROLDO VALERIO";
LOCATE 8, 35
COLOR 7
PRINT "Versao 3.2 - Abril/1992";
REM ------------------------Fim da apresentacao --------------------


inicio:

REM ---- Tempo inicial igual a zero -----
xmin = 0
REM ----------------------------------------
REM ----- Verificar se tem parametros na entrada -----
REM ----------------------------------------
entrada$ = COMMAND$
l = LEN(entrada$)
reinicio:

REM ---- Se nao tiver requisitar as entradas -----
IF l = 0 THEN
     LOCATE 11, 15
     PRINT "------- Entre com os parametros: --------";
     LOCATE 12, 1
     INPUT "tempo max = ", xmax
     INPUT "T min = ", ymin
     INPUT "T max = ", ymax
     INPUT "I min = ", yimin
     INPUT "I max = ", yimax
     INPUT "Tempo entre leituras = ", xtempleit
REM ---- Se nao tiver parametros entrados -----
ELSE
        CONST true = -1, false = 0
        numargs = 0
        in = false
        FOR i = 1 TO l
                c$ = MID$(entrada$, i, 1)
                IF (c$ <> " ") AND (c$ <> ",") AND (c$ <> ";") THEN
            REM -- Testar se ja esta com um argumento --
                    IF NOT in THEN
                REM -- testar se nao ultrapassou 6 argumentos --
                            IF numargs = 6 THEN EXIT FOR
                            numargs = numargs + 1
                            in = true
                    END IF
                parametro$(numargs) = parametro$(numargs) + c$
                ELSE
            REM -- Setar que nao esta em um argumento --
                    in = false
                END IF
        NEXT i
    REM ---- Caso tenha algum erro nos parametros avisar e voltar -----
        IF numargs <> 6 THEN
                    LOCATE 20, 20
                    COLOR 13
                    PRINT "PARAMETROS ERRADOS !!!!!";
                    COLOR 7
```

```
                    a$ = ""
                    DO WHILE a$ = ""
                       a$ = INKEY$
                    LOOP
                    LOCATE 20, 20
                    PRINT "                    ";
                    l = 0
                    GOTO reinicio
          END IF
          xmax = VAL(parametro$(1))
          ymin = VAL(parametro$(2))
          ymax = VAL(parametro$(3))
          yimin = VAL(parametro$(4))
          yimax = VAL(parametro$(5))
          xtempleit = VAL(parametro$(6))
          LOCATE 11, 20
          PRINT "------- Parametros lidos: ------";
          LOCATE 12, 1
          PRINT "tempo max = "; xmax
          PRINT "T min = "; ymin
          PRINT "T max = "; ymax
          PRINT "I min = "; yimin
          PRINT "I max = "; yimax
          PRINT "Tempo entre leituras = "; xtempleit
retcaca:  caca$ = INKEY$
          IF caca$ = "" THEN GOTO retcaca

END IF
REM ------------------------------Fim da entrada dos parametros --------

REM ----- Limpa tela -----
CLS

REM ----- Monta tela inicial -----
GOSUB TELA

REM ____________________________________________________________

MENUP:
          REM ***********************************************************
          REM *                                                         *
          REM *                MENU PRINCIPAL                           *
          REM *                                                         *
          REM ***********************************************************
          maxt = (4.5 * xtempleit) * 1000!
          KEY(1) ON
          KEY(2) ON
          KEY(3) ON
          KEY(4) ON
          KEY(5) ON
          KEY(6) ON
          KEY(7) ON
          KEY(10) ON
          ON KEY(1) GOSUB leitura
          ON KEY(2) GOSUB limpatela
          ON KEY(3) GOSUB deftemp
          ON KEY(4) GOSUB salva
          ON KEY(5) GOSUB defesc
          ON KEY(6) GOSUB exibe
          ON KEY(7) GOSUB zoom
          ON KEY(10) GOSUB termina
          LOCATE linhamenu, 5
          COLOR cormenu
          PRINT "F1 Aq ";
          LOCATE linhamenu, 13
          PRINT "F2 Tela ";
          LOCATE linhamenu, 23
          PRINT "F3 Temp ";
          LOCATE linhamenu, 33
          PRINT "F4 Salva ";
          LOCATE linhamenu, 44
          PRINT "F5 Esca ";
          LOCATE linhamenu, 54
          PRINT "F6 Plo ";
          LOCATE linhamenu, 63
          PRINT "F7 Zoom ";
          LOCATE linhamenu, 73
          PRINT "F10 Fim";
          COLOR cornormal
```

```
infinito:
          GOTO infinito

REM ____________________________________________________________

limpatela:
          REM ***********************************************************
          REM *                                                         *
          REM *                SUBROTINA LIMPA TELA                     *
          REM *                                                         *
          REM ***********************************************************
REM ------------------------ Desabilita teclas de funcao
                    KEY(1) OFF
                    KEY(2) OFF
                    KEY(3) OFF
                    KEY(4) OFF
                    KEY(5) OFF
                    KEY(6) OFF
                    KEY(7) OFF
                    KEY(10) OFF
REM ------------------------ Verificar se ja existe pontos lidos ----
          IF nptos <> 0 THEN
ret1:     linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    LOCATE linhamenu, 8
                    COLOR cormensagens
                    PRINT ">>> EXISTEM PONTOS LIDOS !   ";
                    COLOR cornormal
                    PRINT "A";
                    COLOR cormenu
                    PRINT "bandona os ptos ou ";
                    COLOR cornormal
                    PRINT "N";
                    COLOR cormenu
                    PRINT "ao limpa ? ";
                    COLOR cornormal
ret4:     caca$ = INKEY$
                    IF caca$ = "" THEN GOTO ret4
                    caca$ = UCASE$(caca$)
                    SELECT CASE caca$
                              CASE "A"
                                        xtempo0 = 0
                                        nptos = 0
                                        KILL "itc.tmp"
                                        GOSUB TELA
                                        RETURN MENUP
                              CASE "N"
                                        linha = linhamenu
                                        GOSUB limpali
                                        RETURN MENUP
                              CASE ELSE
                                        caca$ = ""
                                        GOTO ret4
                    END SELECT
          ELSE
                    GOSUB TELA
                    RETURN MENUP
          END IF

REM ____________________________________________________________

deftemp:
          REM ***********************************************************
          REM *                                                         *
          REM *   SUBROTINA REDEFINE TEMPO ENTRE LEITURAS               *
          REM *                                                         *
          REM ***********************************************************
REM ------------------------ Desabilita teclas de funcao
                    KEY(1) OFF
                    KEY(2) OFF
                    KEY(3) OFF
                    KEY(4) OFF
                    KEY(5) OFF
                    KEY(6) OFF
                    KEY(7) OFF
                    KEY(10) OFF
REM ------------------------------------------------------------

REM ------------------ Redefinicao do tempo
```

```
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
                LOCATE linhamenu, 15
                COLOR cormenu
                PRINT " Tempo entre leituras (<CR> para manter em ";
                COLOR cormensagens
                PRINT xtempleit;
                COLOR cormenu
                INPUT ") : ", aux$
                IF aux$ <> "" THEN xtempleit = VAL(aux$)
                COLOR cornormal
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
REM ------------------------------------------------------------
                RETURN MENUP

REM ____________________________________________________________


zoom:
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *            SUBROTINA DE ZOOM                             *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
REM ---------------------- Desabilita teclas de funcao
                KEY(1) OFF
                KEY(2) OFF
                KEY(3) OFF
                KEY(4) OFF
                KEY(5) OFF
                KEY(6) OFF
                KEY(7) OFF
                KEY(10) OFF

REM ---------------------- Limpar linha de menus
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
REM ------------------------- Exibir menu de zoom
                LOCATE linhamenu, 5
                COLOR cormenu
                PRINT "(+) Amplia";
                LOCATE linhamenu, 18
                PRINT "(-) Reduz";
                LOCATE linhamenu, 30
                PRINT "(]) Rola Dir";
                LOCATE linhamenu, 45
                PRINT "([) Rola Esq";
                LOCATE linhamenu, 65
                PRINT "(0) Retorna";
                COLOR cornormal
                caca$ = INKEY$
infzoom:        caca$ = ""
                caca$ = INKEY$
                SELECT CASE caca$
                        CASE "0"
                          linha = linhamenu
                          GOSUB limpali
                          RETURN MENUP

                        CASE "+"
                          yimax = 2! * yimax
                          yimin = 2! * yimin
                        REM ---- Redefine a tela com os novos valores
                          GOSUB TELA
                        REM ---- Redesenhar os pontos
                          GOSUB replota
                          GOTO zoom

                        CASE "-"
                          yimax = yimax / 2!
                          yimin = yimin / 2!
                        REM ---- Redefine a tela com os novos valores
                          GOSUB TELA
                        REM ---- Redesenhar os pontos
                          GOSUB replota
                          GOTO zoom

                        CASE "]"
                          IF xrola = 0 THEN
                              xrola = INT(xmax / 10!)
                          END IF
                          xmax = xmax + xrola
                          xmin = xmin + xrola
                        REM ---- Redefine a tela com os novos valores
                          GOSUB TELA
                        REM ---- Redesenhar os pontos
                          GOSUB replota
                          GOTO zoom

                        CASE "["
                          IF xrola = 0 THEN
                              xrola = INT(xmax / 10!)
                          END IF
                          xmaxaux = xmax - xrola
                          xminaux = xmin - xrola
                          IF xminaux < 0 THEN
                              linha = linhamenu
                              GOSUB limpali
                              LOCATE linhamenu, 20
                              COLOR cormensagens
                              PRINT "Tempo menor do que zero !!";
                              ca$ = ""
                              WHILE ca$ = ""
                                ca$ = INKEY$
                              WEND
                              linha = linhamenu
                              GOSUB limpali
                              GOTO zoom
                          END IF
                          xmin = xminaux
                          xmax = xmaxaux
                        REM ---- Redefine a tela com os novos valores
                          GOSUB TELA
                        REM ---- Redesenhar os pontos
                          GOSUB replota
                          GOTO zoom

                        CASE ELSE
                          GOTO infzoom
                        END SELECT

                RETURN MENUP


defesc:
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *        SUBROTINA REDEFINE ESCALAS                        *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
REM ---------------------- Limpar linha de menus
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
REM ---------------------- Desabilita teclas de funcao
                KEY(1) OFF
                KEY(2) OFF
                KEY(3) OFF
                KEY(4) OFF
                KEY(5) OFF
                KEY(6) OFF
                KEY(7) OFF
                KEY(10) OFF
REM ------------------- Exibir parametros atuais
                LOCATE 5, 18
                PRINT "+---------- Parametros atuais: ---------+";
                FOR linha = 6 TO 19
                        LOCATE linha, 18
                        PRINT "|                                |";
                NEXT linha
                LOCATE 19, 18
                PRINT "+--------------------------------+";
                LOCATE 7, 20
                COLOR cormensagens
                PRINT "tempo max = "; xmax
                LOCATE 9, 20
                PRINT "T min = "; ymin
                LOCATE 11, 20
```

```
                PRINT "T max = "; ymax
                LOCATE 13, 20
                PRINT "I min = "; yimin
                LOCATE 15, 20
                PRINT "I max = "; yimax
                LOCATE 17, 20
                PRINT "Tempo entre leituras = "; xtempleit
                COLOR cornormal

REM ------------------ Redefinicao dos limites das escalas
menur:    REM ---- exibir menu de redefinicao dos eixos ----
                LOCATE linhamenu, 8
                COLOR cormenu
                PRINT " (x)Tempo ";
                LOCATE linhamenu, 23
                PRINT " (i)Corrente ";
                LOCATE linhamenu, 39
                PRINT " (t)Temperatura ";
                LOCATE linhamenu, 58
                PRINT " (r)Retorna ";
                COLOR cornormal
          REM ----- Definir teclas de comando----
                KEY 15, CHR$(&H0) + CHR$(&H17):  REM KEY 15 = i
                KEY 16, CHR$(&H0) + CHR$(&H13):  REM KEY 16 = r
                KEY 17, CHR$(&H0) + CHR$(&H14):  REM KEY 17 = t
                KEY 18, CHR$(&H0) + CHR$(&H2D):  REM Key 18 = x
                KEY 19, CHR$(&H40) + CHR$(&H17):  REM KEY 19 = I
                KEY 20, CHR$(&H40) + CHR$(&H13):  REM KEY 20 = R
                KEY 21, CHR$(&H40) + CHR$(&H14):  REM KEY 21 = T
                KEY 22, CHR$(&H40) + CHR$(&H2D):  REM Key 22 = X
          REM ----- Abilitar event trapping destas teclas
                ON KEY(15) GOSUB corrente
                ON KEY(16) GOSUB retorna
                ON KEY(17) GOSUB temperatura
                ON KEY(18) GOSUB eixox
                KEY(15) ON
                KEY(16) ON
                KEY(17) ON
                KEY(18) ON
                ON KEY(19) GOSUB corrente
                ON KEY(20) GOSUB retorna
                ON KEY(21) GOSUB temperatura
                ON KEY(22) GOSUB eixox
                KEY(19) ON
                KEY(20) ON
                KEY(21) ON
                KEY(22) ON
          REM ----- Looping infinito
infred:   REM
                GOTO infred


retorna:        REM ----------------------------------------
                REM          Sub fim da redefinicao
                REM ----------------------------------------
          REM ---- Desabilitar teclas de redefinicao
                KEY(15) OFF
                KEY(16) OFF
                KEY(17) OFF
                KEY(18) OFF
                KEY(19) OFF
                KEY(20) OFF
                KEY(21) OFF
                KEY(22) OFF
          REM ---- Redefine a tela com os novos valores
                GOSUB TELA
          REM ---- Redesenha os pontos lidos
                GOSUB replota
          REM ---- Sair
                RETURN MENUP

corrente:
                REM ----------------------------------------
                REM     Subrotina redefine os limites da corrente
                REM ----------------------------------------
          REM ---- limpa menus
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
          REM ---- entrar com os novos valores
                LOCATE linhamenu, 65
                COLOR cormenu
                PRINT " <CR>=mantem ";
                auxS = ""
                LOCATE linhamenu, 6
                INPUT " I max = ", auxS
                IF auxS <> "" THEN
                        yimax = VAL(auxS)
                        LOCATE 15, 28
                        PRINT "      ";
                        LOCATE 15, 28
                        PRINT yimax;
                END IF
                auxS = ""
                LOCATE linhamenu, 27
                INPUT " I min = ", auxS
                IF auxS <> "" THEN
                        yimin = VAL(auxS)
                        LOCATE 13, 28
                        PRINT "      ";
                        LOCATE 13, 28
                        PRINT yimin;
                END IF
                COLOR cornormal
          REM ---- Limpar linha de menus----
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali

                RETURN menur


temperatura:    REM ----------------------------------------
                REM    Subrotina redefine os limites da temperatura
                REM ----------------------------------------
          REM ---- limpa menus
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
          REM ---- entrar com os novos valores
                LOCATE linhamenu, 65
                COLOR cormensagens
                PRINT " <CR>=mantem ";
                auxS = ""
                LOCATE linhamenu, 6
                COLOR cormenu
                INPUT " T max = ", auxS
                IF auxS <> "" THEN
                        ymax = VAL(auxS)
                        LOCATE 11, 28
                        PRINT "      ";
                        LOCATE 11, 28
                        PRINT ymax;
                END IF
                auxS = ""
                LOCATE linhamenu, 27
                INPUT " T min = ", auxS
                IF auxS <> "" THEN
                        ymin = VAL(auxS)
                        LOCATE 9, 28
                        PRINT "     ";
                        LOCATE 9, 28
                        PRINT ymin;
                END IF
                COLOR cornormal
          REM ---- Limpar linha de menus----
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali

                RETURN menur


eixox:    REM ----------------------------------------
                REM     Subrotina redefine os limites do eixo x
                REM ----------------------------------------
          REM ---- limpa menus
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
          REM ---- entrar com os novos valores
                LOCATE linhamenu, 65
                COLOR cormensagens
```

```
            PRINT " <CR>=mantem ";
            auxS = ""
            LOCATE linhamenu, 6
            COLOR cormenu
            INPUT " t max = ", auxS
            IF auxS <> "" THEN
                    xmax = VAL(auxS)
                    LOCATE 7, 32
                    PRINT "     ";
                    LOCATE 7, 32
                    PRINT xmax;
            END IF
            COLOR cornormal
        REM — Limpar linha de menus----
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali

            RETURN menur

REM ____________________________________________________________

replota:
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *    SUBROTINA REDESENHA PONTOS LIDOS                      *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
            REM ---- Redesenhar os pontos
            FOR jj = 1 TO nptos
                REM -- Plotar T
                    PSET (xtpo(jj), xt(jj)), corpontos
                REM — Plotar I na escala de T ---
                    xiplot=ymax-((yesca/(yimax-yimin))*(yimax-xi(jj)))
                    PSET (xtpo(jj), xiplot), corpontos
            NEXT jj
        RETURN


exibe:

        REM — desabilita teclas de funcao —
            KEY(1) OFF
            KEY(2) OFF
            KEY(3) OFF
            KEY(4) OFF
            KEY(5) OFF
            KEY(6) OFF
            KEY(7) OFF
            KEY(10) OFF
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
        REM — Entrada do arquivo ---
            LOCATE linhamenu, 10
            COLOR cormenu
            ARQS = ""
            INPUT "Entre com o arquivo (<CR> para abandonar): ",
ARQS
            COLOR cornormal
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
        REM ---- Abandonar caso <CR> ----
            IF ARQS = "" THEN
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    RETURN MENUP
            END IF
        REM — Abrir e ler arquivo ---
            OPEN ARQS FOR INPUT AS #9
            LOCATE linhamenu, 20
            COLOR cormensagens
            PRINT " Lendo o arquivo ... ";
            LOCATE linhamenu, 60
            PRINT " ponto: ";
            jj = 0
            WHILE NOT EOF(9)
                    jj = jj + 1
                    INPUT #9, xtpo2(jj), xt2(jj), xi2(jj)
                    LOCATE linhamenu, 68
                    PRINT jj;
            WEND
            CLOSE #9
            COLOR cornormal
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
        REM ---- Verificar se existem dados ----
            IF (nptos <> 0) THEN
                    LOCATE linhamenu, 10
                    COLOR cormensagens
                    cacaS = ""
                    PRINT " Existem dados na tela ! ";
                    COLOR cornormal
                    PRINT "S";
                    COLOR cormenu
                    PRINT "obrepoe ou ";
                    COLOR cornormal
                    PRINT "A";
                    COLOR cormenu
                    PRINT "bandona ? ";
                    cacaS = INKEYS
                    COLOR cornormal
                    cacaS = UCASES(cacaS)
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    IF cacaS = "A" THEN RETURN MENUP
            END IF
        REM ---- Incrementar cor dos pontos ----
            corarq = corarq + 1
            IF corarq = 8 THEN corarq = 9
            IF corarq > 15 THEN corarq = 0
        REM ---- Plotar temperatura ----
            LOCATE linhamenu, 35
            COLOR cormensagens
            PRINT " Plotando "; jj; " conjuntos ... ";
            PSET (xtpo2(1), xt2(1)), corarq
            FOR jjj = 2 TO jj
                    PSET (xtpo2(jjj), xt2(jjj)), corarq
            NEXT jjj
        REM ---- Plotar I na escala de T ---
            xiplot = ymax - ((yesca / (yimax - yimin)) * (yimax - xi2(1)))
            PSET (xtpo2(1), xiplot), corarq
            FOR jjj = 1 TO jj
                xiplot=ymax-((yesca/(yimax-yimin)) * (yimax - xi2(jjj)))
                PSET (xtpo2(jjj), xiplot), corarq
            NEXT jjj
            COLOR cornormal
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
            RETURN MENUP

REM ____________________________________________________________

termina:
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *    SUBROTINA TERMINA O PROGRAMA                          *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
            REM — desabilita teclas de funcao ----
            KEY(1) OFF
            KEY(2) OFF
            KEY(3) OFF
            KEY(4) OFF
            KEY(5) OFF
            KEY(6) OFF
            KEY(7) OFF
            KEY(10) OFF
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
            cacaS = INKEYS
            cacaS = ""
        REM — Verificar se existem dados a serem salvos ----
            IF (nptos <> 0) AND (salvo = 0) THEN
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    LOCATE linhamenu, 6
                    COLOR cormensagens
```

```
                    PRINT " >>> DADOS NAO SALVOS <<< ";
                    COLOR cornormal
                END IF
            REM ---- confirmar saida ----
                LOCATE linhamenu, 36
                COLOR cornormal
                PRINT "S";
                COLOR cormenu
                PRINT "ai, ";
                COLOR cornormal
                PRINT "D";
                COLOR cormenu
                PRINT "esvia parcialmente ou ";
                COLOR cornormal
                PRINT "N";
                COLOR cormenu
                PRINT "ao sai ? ";
                COLOR cornormal
                caca$ = INKEY$
DROGA:
                caca$ = INKEY$
                caca$ = UCASE$(caca$)
                SELECT CASE caca$
                    CASE "N"
                        linha = linhamenu
                        GOSUB limpali
                        RETURN MENUP

                    CASE "S"
                      REM ---- sair ----
                        OPEN "ITC.TMP" FOR APPEND AS #1
                        IF LOF(1) <> 0 THEN
                          CLOSE #1
                          KILL "ITC.TMP"
                        ELSE
                          CLOSE #1
                        END IF
                        SCREEN 0
                        END

                    CASE "D"
                        SCREEN 0
                        SHELL
                        GOSUB TELA
                        GOSUB replota
                        RETURN MENUP
                    CASE ELSE
                        GOTO DROGA

                    END SELECT

RETURN MENUP

REM ____________________________________________________________
TELA:
        REM ***********************************************************
        REM *                                                         *
        REM *   SUBROTINA DE MONTAGEM DA TELA GRAFICA                 *
        REM *                                                         *
        REM ***********************************************************
        SCREEN 0
REM ---------------- Definir tela VGA, cores e linhas p/ menus e msgs ----
        screenmode = 12
        linhamenu = 56
        linhaptoslidos = 59
        cormenu = 2
        cormensagens = 12
        numlinhas = 60
        cornormal = 7
        corpontos = 11
        corerros = 5
        corarq = corpontos
        SCREEN screenmode
        COLOR cornormal
REM --DEF. TELA DE IMPRESSAO COM 80 COLUNAS E numlinhas LINHAS
        WIDTH 80, numlinhas
REM ------------------------------------------------------------
REM ------------------- TRAÇAR BOX PARA AREA DE MENU
        IF screenmode = 2 THEN
            LINE (30, 182)-(639, 193), 1, BF
        ELSE
            LINE (28, 435)-(639, 452), 6, B
        END IF
REM ------------------------------------------------------------
REM ------------------- DEFINIR AREA GRAFICA
        IF screenmode = 2 THEN
            VIEW (40, 1)-(638, 163), , 1
        ELSE
            VIEW (40, 2)-(638, 400), 8, 15
        END IF
REM ------------------------------------------------------------
REM ------------------- ARREDONDAR NUMEROS DAS ESCALAS
        yesca = (ymax - ymin)
        xesca = (xmax - xmin)
        IF yesca <> FIX(yesca) THEN
            IF ymax > 0 THEN
                IF ((ymax - FIX(ymax)) > .5) OR ((ymax - FIX(ymax)) = 0)
THEN
                        ymax = CINT(ymax)
                ELSE
                        ymax = CINT(ymax) + 1
                END IF
            ELSE
                ymax = INT(ymax)
            END IF
            IF ymin > 0 THEN
                IF ((ymin-FIX(ymin))>.5) OR ((ymin - FIX(ymin)) = 0) THEN
                        ymin = CINT(ymin)
                ELSE
                        ymin = CINT(ymin) + 1
                END IF
            ELSE
                ymin = INT(ymin)
            END IF
        END IF
REM ------------------------------------------------------------

REM ------------------DEFINIR COORDENANDAS FISICAS E TRACAR
EIXOS
        WINDOW (xmin, ymin)-(xmax, ymax)
  REM   Eixo X
        LINE (xmin, 0)-(xmax, 0), 15
  REM   Eixo Y
        LINE (xmin, ymin)-(0, ymax), 15
  REM   Zero graus Celcius
        LINE (xmin, 273)-(xmax, 273), 0
  REM   Zero da corrente
        xiplot = ymax - (((ymax - ymin) / (yimax - yimin)) * yimax)
        LINE (xmin, xiplot)-(xmax, xiplot), 0
  REM   Marcar intervalos de 3 em e min.
        FOR marca = 1 TO CINT((xmax - xmin) / 180)
            LINE ((xmin+marca*180), ymin)-((xmin + marca * 180), ymax), 2
        NEXT marca
REM ------------------------------------------------------------

REM ------------------ DETERMINAR NUMERO DE TICKS NOS EIXOS
        ynumticks = 0
        xnumticks = 0
        IF ((yesca / 11) - CINT(yesca / 11)) = 0 THEN ynumticks = 11
        IF ((yesca / 7) - CINT(yesca / 7)) = 0 THEN ynumticks = 7
        IF ((yesca / 3) - CINT(yesca / 3)) = 0 THEN ynumticks = 3
        IF ((yesca / 2) - CINT(yesca / 2)) = 0 THEN ynumticks = 4
        IF ((yesca / 5) - CINT(yesca / 5)) = 0 THEN ynumticks = 5

        IF ((xesca / 11) - CINT(xesca / 11)) = 0 THEN xnumticks = 11
        IF ((xesca / 7) - CINT(xesca / 7)) = 0 THEN xnumticks = 7
        IF ((xesca / 3) - CINT(xesca / 3)) = 0 THEN xnumticks = 3
        IF ((xesca / 2) - CINT(xesca / 2)) = 0 THEN xnumticks = 4
        IF ((xesca / 5) - CINT(xesca / 5)) = 0 THEN xnumticks = 5

        IF ynumticks = 0 THEN ynumticks = 2
        IF xnumticks = 0 THEN xnumticks = 2
REM ------------------------------------------------------------

REM ---------------------- PLOTAR TICKS
        FOR conta = 1 TO xnumticks
                xpos = (xmin + (conta * xesca / xnumticks))
                LINE (xpos, ymin)-(xpos, yesca / 40), 15
```

```
        NEXT conta
        FOR conta = 1 TO ynumticks
                ypos = (ymin + (conta * yesca / ynumticks))
                LINE (xmin, ypos)-(xesca / 60, ypos), 15
        NEXT conta
REM ---------------------------------------------------------

REM ---------------------- DEFINIR TELA PARA IMPRESSAO
        IF screenmode = 2 THEN
           VIEW PRINT 1 TO 25
        ELSE
           VIEW PRINT 1 TO 60
        END IF
REM ---------------------------------------------------------

REM -------------------- IMPRIMIR AS INFORMACOES DOS EIXOS
        IF screenmode = 2 THEN
           COLOR cornormal
           LOCATE 1, 1: PRINT ymax;
           LOCATE 21, 1: PRINT ymin;
           LOCATE 22, 5: PRINT xmin;
           LOCATE 22, 75: PRINT xmax;
           LOCATE 22, 17:  PRINT "EIXO X : t(seg.)        EIXO Y : I(u.a.) e
T(K)";
        ELSE
           COLOR cornormal
           yiesca = INT(LOG(yimax) / LOG(10#))
           yiescamax = yimax / (10 ^ yiesca)
           yiescamin = yimin / (10 ^ yiesca)
           LOCATE 1, 1: PRINT ymax;
           LOCATE 3, 1: PRINT USING "##.#"; yiescamax
           LOCATE 49, 1: PRINT USING "##.#"; yiescamin
           LOCATE 51, 1: PRINT ymin;
           LOCATE 52, 5: PRINT xmin;
           LOCATE 52, 75: PRINT xmax;
           LOCATE 53, 15: PRINT "EIXO X :t(seg.)  EIXO Y : I(E"; yiesca;
"A) e T(K)";
        END IF

REM ---------------------------------------------------------

RETURN

REM ___________________________________________________________

limpali:
        REM ***********************************************************
        REM *                                                         *
        REM *          SUBROTINA DE LIMPEZA DE LINHA                  *
        REM *                                                         *
        REM ***********************************************************
                        COLOR cornormmal
                        FOR i = 5 TO 79
                              LOCATE linha, i
                              PRINT " ";
                        NEXT i
RETURN

REM ___________________________________________________________

leitura:
        REM ***********************************************************
        REM *                                                         *
        REM *  SUB. LEITURA DO ELETROMETRO E MULTIMETRO               *
        REM *                                                         *
        REM ***********************************************************
      REM ---- desabilitar teclas de funcao ----
        KEY(1) OFF
        KEY(2) OFF
        KEY(3) OFF
        KEY(4) OFF
        KEY(5) OFF
        KEY(6) OFF
        KEY(7) OFF
        KEY(10) OFF
      REM ---- Recuperar numero de pontos ja lidos ----
        conta = nptos
      REM --- Limpar a linha de menus antes de comecar ----
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
      REM ---- Abrir arquivo temporario ---
        OPEN "itc.tmp" FOR APPEND AS #5
      REM --- Inicializando a interface GPIB ----
        bd = 0
        pctk$ = CHR$(64): pcli$ = CHR$(32)
        ketk$ = CHR$(92): keli$ = CHR$(60)
        hptk$ = CHR$(87): hpli$ = CHR$(55)
        CALL ibsic(0)    'Estabelecendo controle do sistema'
        CALL ibsre(0, 1)  'Remote Enable abilitado'
      REM ---- Definir as escalas e modos de operacao dos equipamentos ----
        cm$ = pctk$ + hpli$
        CALL ibcmd(bd, cm$)
        mensagem$ = "F1RA"    'String de auto-ranging do multimetro'
        CALL ibwrt(bd, mensagem$)
        cm$ = pctk$ + keli$
        CALL ibcmd(bd, cm$)
        mensagem$ = "D0XB0XG1XF1XR0XC1XZ1XC0X"
        CALL ibwrt(bd, mensagem$)
      REM ---- ler um valor e abandonar ----
                        cm$ = pcli$ + hptk$
                        CALL ibcmd(bd, cm$)
                        rd$ = SPACE$(20)
                        CALL ibrd(bd, rd$)
      REM ---- Exibir menu de aquisicao ----
menu1:
        LOCATE linhamenu, 6
        COLOR cormenu
        PRINT "(+)Increm.";
        LOCATE linhamenu, 18
        PRINT "(-)Decrem.";
        LOCATE linhamenu, 42
        PRINT "(i)Interr.";
        LOCATE linhamenu, 54
        PRINT "(t)Term.";
        COLOR cornormal
      REM ----- Definir teclas de comando---
        KEY 15, CHR$(&H0) + CHR$(&H17):  REM KEY 15 = i
        KEY 16, CHR$(&H0) + CHR$(&H13):  REM KEY 16 = r
        KEY 17, CHR$(&H0) + CHR$(&H14):  REM KEY 17 = t
        KEY 18, CHR$(&H0) + CHR$(&H4E):  REM KEY 18 = +
        KEY 19, CHR$(&H0) + CHR$(&H4A):  REM KEY 19 = -
      REM ----- Abilitar event trapping destas teclas
        ON KEY(15) GOSUB interrompe
        ON KEY(16) GOSUB recomeca
        ON KEY(17) GOSUB termileit
        KEY(15) ON
        KEY(17) ON
        ON KEY(18) GOSUB incrementa
        ON KEY(19) GOSUB decrementa
        KEY(18) ON
        KEY(19) ON
      REM ----- Abilitar leituras a intervalos regulares
        IF xtempo0 = 0 THEN
                xtempo0 = TIMER
                conta = 0
        END IF
        ON TIMER(xtempleit) GOSUB aquisicao
        TIMER ON
inf:
      REM ----- Retorna para o loop infinito
        GOTO inf
        RETURN MENUP

aquisicao:
            REM ---------------------------------------------------
            REM            Subrotina de aquisicao
            REM ---------------------------------------------------
                REM ---- Suspender teclas de aquisicao
                    KEY(15) STOP
                    KEY(16) STOP
                    KEY(17) STOP
                    KEY(18) STOP
                    KEY(19) STOP
                REM --- Le canal da temperatura ---
                    conta = conta + 1
                    somat! = 0!
                    somai! = 0!
                    fimloop = 3!
```

```
                FOR coco = 1 TO fimloop
                  REM --- Ler temperatura ---
                      cm$ = pcli$ + hptk$
                      CALL ibcmd(bd, cm$)
                      rd$ = SPACE$(20)
                      CALL ibrd(bd, rd$)
                  REM --- Converter p/ mV ---
                      x = VAL(rd$) * 1000!
                      somat! = somat! + x
                  REM --- ler corrente ---
                      cm$ = pcli$ + ketk$
                      CALL ibcmd(bd, cm$)
                      rd$ = SPACE$(20)
                      CALL ibrd(bd, rd$)
                  REM --- Converter p/ A ---
                  REM  rd2$ = RIGHT$(rd$, (LEN(rd$) - 4))
                      x = VAL(rd$)
                      somai! = somai! + x
                NEXT coco
            REM ---- Le o tempo ----
                xtpo(conta) = TIMER - xtempo0
            REM ---- Media das leituras ----
                xi(conta) = somai! / fimloop
                xt = somat! / fimloop
            REM ---- Converter temperaturas p/ K ----
xt(conta) = a0!+(a1!*xt)+(a2!*xt^2)+(a3!*xt^3)+(a4!* xt^4)+(a5!*xt^5)+(a6!*xt^
6) + (a7! * xt ^ 7)
            REM ---- Imprime valores ----
              REM  limpar linhaptoslidos
                FOR coluna = 8 TO 77
                  LOCATE linhaptoslidos, coluna
                  PRINT " ";
                NEXT coluna
                LOCATE linhaptoslidos, 8
                PRINT "t("; conta; ")= ";
                PRINT USING "#####.#"; xtpo(conta);
                LOCATE linhaptoslidos, 28
                PRINT "T(K)= ";
                PRINT USING "###"; xt(conta);
                LOCATE linhaptoslidos, 40
                PRINT "I(A)= ";
                PRINT USING "##.###^^^^"; xi(conta);
                LOCATE linhaptoslidos, 61
                PRINT "b= ";
                COLOR cormensagens
                PRINT USING "##.###"; (xt(conta) - xt(conta - 1)) /
(xtpo(conta) - xtpo(conta - 1))
                COLOR cornormal
            REM ---- Plotar T ----
                PSET (xtpo(conta), xt(conta)), corpontos
            REM ---- Plotar I na escala de T ----
                xiplot = ymax - ((yesca / (yimax - yimin)) * (yimax -
xi(conta)))
                PSET (xtpo(conta), xiplot), corpontos
            REM ---- Gravar no arq. temporario ----
                PRINT #5, xtpo(conta), xt(conta), xi(conta)
            REM ---- Reabilitar teclas de aquisicao ----
                KEY(15) ON
                KEY(16) ON
                KEY(17) ON
                KEY(18) ON
                KEY(19) ON
                TIMER ON
                RETURN

interrompe:
        REM ------------------------------------------------------
        REM     Subrotina de interrupcao momentanea da leitura
        REM ------------------------------------------------------
                    TIMER OFF
                    KEY(15) OFF
                    KEY(16) ON
                    KEY(17) ON
                    KEY(18) OFF
                    KEY(19) OFF
                REM ---- Menu de interrupcao
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    COLOR cormenu
                    LOCATE linhamenu, 30
                    PRINT "(r)Recom.";
                    LOCATE linhamenu, 54
                    PRINT "(t)Term.";
                    LOCATE linhamenu, 64
                    COLOR cormensagens
                    PRINT "AQUIS. INTERR.";
                    COLOR cornormal

inf2:
                    GOTO inf2
                    RETURN menul

recomeca:
        REM ------------------------------------------------------
        REM     Subrotina recomeca leitura interrompida
        REM ------------------------------------------------------
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    RETURN menul

termileit:
        REM ------------------------------------------------------
        REM         Subrotina termina aquisicao
        REM ------------------------------------------------------
            REM ---- Desabilitar timer de leitura
                    TIMER OFF
            REM ---- Desabilitar teclas de aquisicao
                    KEY(15) OFF
                    KEY(16) OFF
                    KEY(17) OFF
                    KEY(18) OFF
                    KEY(19) OFF
            REM --- Fechar arquivos temporarios
                    CLOSE #5
            REM ---- Limpar area de menus e sair
                    linha = linhamenu
                    GOSUB limpali
                    nptos = conta
                    salvo = 0
                    RETURN MENUP

incrementa:
        REM ------------------------------------------------------
        REM     Subrotina incrementa tempo entre leituras
        REM ------------------------------------------------------
            REM ---- Desabilitar teclas de aquisicao
                    KEY(15) OFF
                    KEY(16) OFF
                    KEY(17) OFF
                    KEY(18) OFF
                    KEY(19) OFF
            REM ---- Redefinir tempo
                    xtempleit = xtempleit + 1
            REM --- Voltar
                    RETURN menul

decrementa:
        REM ------------------------------------------------------
        REM     Subrotina decremneta tempo entre leituras
        REM ------------------------------------------------------
            REM ---- Desabilitar teclas de aquisicao
                    KEY(15) OFF
                    KEY(16) OFF
                    KEY(17) OFF
                    KEY(18) OFF
                    KEY(19) OFF
            REM ---- Redefinir tempo
                    IF xtempleit > 1 THEN
                        xtempleit = xtempleit - 1
                    END IF
            REM ---- Voltar
                    RETURN menul

REM ____________________________________________________________

salva:
```

```
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *      SUBROTINA DE GRAVACAO DOS DADOS                     *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
      REM ---- desabilitar teclas de funcao ----
        KEY(1) OFF
        KEY(2) OFF
        KEY(3) OFF
        KEY(4) OFF
        KEY(5) OFF
        KEY(6) OFF
        KEY(7) OFF
        KEY(10) OFF
      REM ---- Limpar a linha de menus antes de comecar ----
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
      REM ---- Verificar se tem curvas a serem salvas ----
        IF (nptos = 0) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR cormensagens
                PRINT" NAO EXISTEM DADOS A SEREM SALVOS !!!!"
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret2:     caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret2
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
                RETURN MENUP
        END IF
     REM ---- Verificar se os dados existentes ja foram salvos ----
        IF ((nptos <> 0) AND (salvo = 1)) THEN
                LOCATE linhamenu, 10
                COLOR cormensagens
                PRINT " DADOS JA SALVOS !!!! ";
                LOCATE linhamenu, 40
                COLOR cornormal
                PRINT " S";
                COLOR cormenu
                PRINT "alva de novo ou ";
                COLOR cornormal
                PRINT "N";
                COLOR cormenu
                PRINT "ao salva ? ";
                COLOR cornormal
                ca$ = ""
retca:    ca$ = INKEY$
                ca$ = UCASE$(ca$)
                SELECT CASE ca$
                        CASE "N"
                                linha = linhamenu
                                GOSUB limpali
                                RETURN MENUP
                        CASE "S"
                                linha = linhamenu
                                GOSUB limpali
                        CASE ELSE
                                ca$ = ""
                                GOTO retca
                END SELECT
        END IF
      REM ---- Entrar com o nome do arquivo ----
        LOCATE linhamenu, 10
        COLOR cormenu
        ARQ$ = ""
        INPUT " Arq. p/ ptos (<CR>-menu princ.) : ", ARQ$
        COLOR cornormal
        IF ARQ$ = "" THEN
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
                RETURN MENUP
        END IF
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
      REM ---- Salvar os dados ----
        OPEN ARQ$ FOR APPEND AS #6
        IF LOF(6) <> 0 THEN
                LOCATE linhamenu, 10
                COLOR cormensagens
                PRINT "  ARQUIVO JA EXISTENTE !!  ";
                LOCATE linhamenu, 43
                COLOR cornormal
                PRINT " `g' ";
                COLOR cormenu
                PRINT "p/ gravar por cima  ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret8:           caca$ = INKEY$
                caca$ = UCASE$(caca$)
                SELECT CASE caca$
                        CASE ""
                                GOTO ret8
                        CASE "G"
                                GOTO gravasim
                        CASE ELSE
                                GOTO gravanao
                END SELECT
        END IF

gravasim:
      REM ---- limpa menu ----
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
        LOCATE linhamenu, 6
        COLOR cormenu
        opcao$ = ""
        PRINT "Grava :   (t) Tudo    (p) a Partir de    (e) Entre 2 ptos";
infsalva:
        opcao$ = INKEY$
        SELECT CASE opcao$
            CASE "t"
                jinicio = 1
                jfim = nptos

            CASE "p"
                jfim = nptos
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
                LOCATE linhamenu, 6
                COLOR cormenu
                INPUT "Entre com o TEMPO INICIAL: ", tempoinicial
                COLOR cornormal
                FOR j = 2 TO nptos
                    IF xtpo(j - 1) <= tempoinicial AND xtpo(j) >=
tempoinicial THEN
                        jinicio = j
                    END IF
                NEXT j

            CASE "e"
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
                LOCATE linhamenu, 6
                COLOR cormenu
                INPUT "Entre com os TEMPOS INICIAL e FINAL: ";
tempoinicial, tempofinal
                COLOR cornormal
                FOR j = 2 TO nptos
                    IF xtpo(j - 1) <= tempoinicial AND xtpo(j) >=
tempoinicial THEN
                        jinicio = j
                    END IF
                IF xtpo(j-1)<=tempofinal AND xtpo(j)>=tempofinal THEN
                        jfim = j
                    END IF
                NEXT j

            CASE ELSE
                GOTO infsalva

        END SELECT
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
        LOCATE linhamenu, 8
        COLOR cormensagens
        PRINT "Salvando `";
        COLOR cormenu
        PRINT ARQ$;
```

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
7995
e-2
INSTITUTO DE FISICA

```
        COLOR cormensagens
        PRINT "' no formato  t(s)  T(K)  I(A)  ...";
        COLOR cornormal
        CLOSE #6
        OPEN ARQ$ FOR OUTPUT AS #6
        FOR j = jinicio TO jfim
                PRINT #6, xtpo(j), xt(j), xi(j)
        NEXT j
        CLOSE #6
        salvo = 1

gravanao:
    REM ---- limpa menu ----
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
        CLOSE #6
      REM --- reabilita teclas de funcao ----
        KEY(1) ON
        KEY(2) ON
        KEY(3) ON
        KEY(4) ON
        KEY(5) ON
        KEY(6) ON
        KEY(7) ON
        KEY(10) ON

      RETURN MENUP

REM ____________________________________________________________
erros:
        REM ************************************************************
        REM *                                                          *
        REM *                    SUBROTINA DE ERROS                    *
        REM *                                                          *
        REM ************************************************************
      REM ---- desabilitar teclas de funcao ---
        KEY(1) OFF
        KEY(2) OFF
        KEY(3) OFF
        KEY(4) OFF
        KEY(5) OFF
        KEY(6) OFF
        KEY(7) OFF
        KEY(10) OFF
      REM ---- Limpar a linha de menus antes de comecar ----
        linha = linhamenu
        GOSUB limpali
        BEEP: BEEP
      REM ---- Verificar se erro e arquivo nao encontrado ----
        IF (ERR = 53) OR (ERR = 76) OR (ERR = 75) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR corerros
                PRINT"ARQUIVO '"; ARQ$; "' NAO ENCONTRADO !! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret9:     caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret9
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM --- Verificar se erro e disco cheio ---
        IF (ERR = 61) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR corerros
                PRINT "  DISCO  CHEIO  !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret10:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret10
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM ---- Verificar se erro e problema com disco ---
        IF (ERR = 72) OR (ERR = 71) OR (ERR = 57) OR (ERR = 24) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR corerros
                PRINT "  UNIDADE DE DISCO COM PROBLEMA !! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret11:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret11
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM --- Verificar se erro e nome do arquivo ----
        IF (ERR = 64) THEN
                LOCATE linhamenu, 20
                COLOR corerros
                PRINT "  "; ARQ$; ": NOME DE ARQUIVO NAO
PERMITIDO !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret12:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret12
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM --- Verificar se erro e disco inexistente ----
        IF (ERR = 68) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR corerro
                PRINT "  DISCO  INEXISTENTE  !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret13:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret13
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM ---- Verificar se erro e arquivo fora do padrao ----
      REM    Padrao: 3 colunas na ordem  t(s)  T(K)  I(A)
        IF (ERR = 62) THEN
                LOCATE linhamenu, 20
                COLOR corerro
                PRINT "  ARQUIVO "; ARQ$; " NAO SEGUE O PADRAO
't  T  I'  !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret14:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret14
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM ---- Verificar se erro e memoria insuficiente ----
      REM      SE FOR, AVISAR E TERMINAR O PROGRAMA
        IF (ERR = 7) THEN
                SCREEN 0
                CLS
                BEEP
                LOCATE 13, 25
                PRINT "  MEMORIA INSUFICIENTE !!! ";
                caca$ = ""
ret15:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret15
                CLS
                END
        END IF
      REM ---- Verificar se erro e disco ou arquivo protegido ----
        IF (ERR = 70) THEN
                LOCATE linhamenu, 25
                COLOR corerro
                PRINT "  DISCO OU ARQUIVO PROTEGIDO  !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret16:    caca$ = INKEY$
                IF caca$ = "" THEN GOTO ret16
                linha = linhamenu
                GOSUB limpali
        END IF
      REM ---- Verificar se erro e numero de pontos maior que 5000 ----
        IF (ERR = 9) THEN
                LOCATE linhamenu, 12
                COLOR corerros
                PRINT "  NUMERO DE PONTOS LIDOS OU NO
ARQUIVO MAIOR QUE 5000  !!! ";
                COLOR cornormal
                caca$ = ""
ret17:    caca$ = INKEY$
```

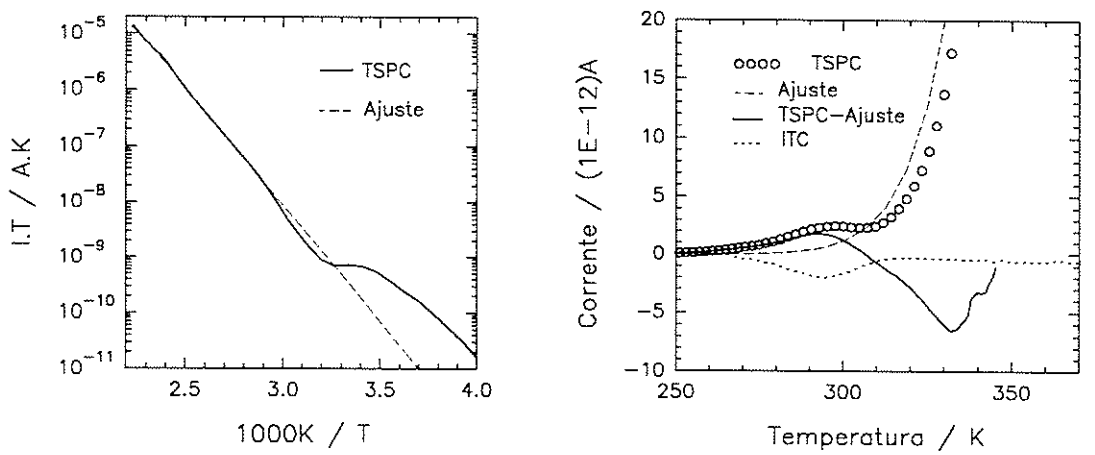
```
            IF caca$ = "" THEN GOTO ret17
            linha = linhamenu
            GOSUB limpali
        END IF
    REM ---- Verificar se erro e tela grafica e corrigir ----
        IF (ERR = 5) THEN
            screenmode = 2    'Tela CGA'
            linhamenu = 24
            linhaptoslidos = 2
            linhamensagens = 24
            cormenu = 3
            cormensagens = 12
            numlinhas = 25
            SCREEN screnmode
        END IF

        RESUME MENUP

REM ____________________________________________________________
REM
REM                    F I M
```

Apêndice B : Subtração da condução iônica

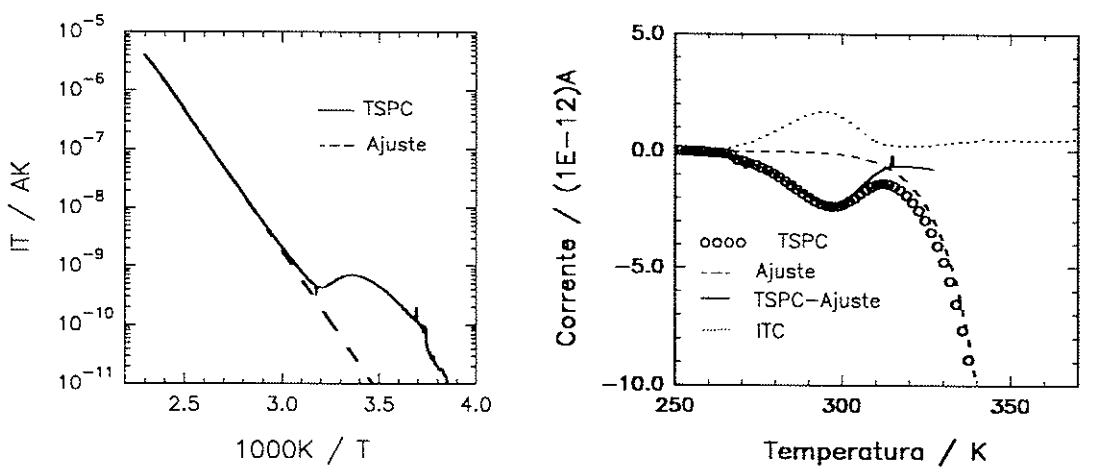
Neste apêndice serão apresentados os gráficos do tipo condutividade (logIT vs. 1000/T) para as amostras estudadas, com exceção daquelas já apresentadas no capítulo III. O objetivo principal deste tipo de análise é separar a contribuição devida a condução iônica do material ao sinal de TSPC, comparando com o espectro de TSDC correspondente.

Para todas as amostras o procedimento adotado foi o mesmo. Primeiramente determinou-se a porção linear do gráfico logIT vs. 1000/T. À esta parte da curva experimental foi ajustada uma reta. A curva ajustada foi, então, extrapolada para valores menores de temperatura e subtraída posteriormente do espectro de TSPC.

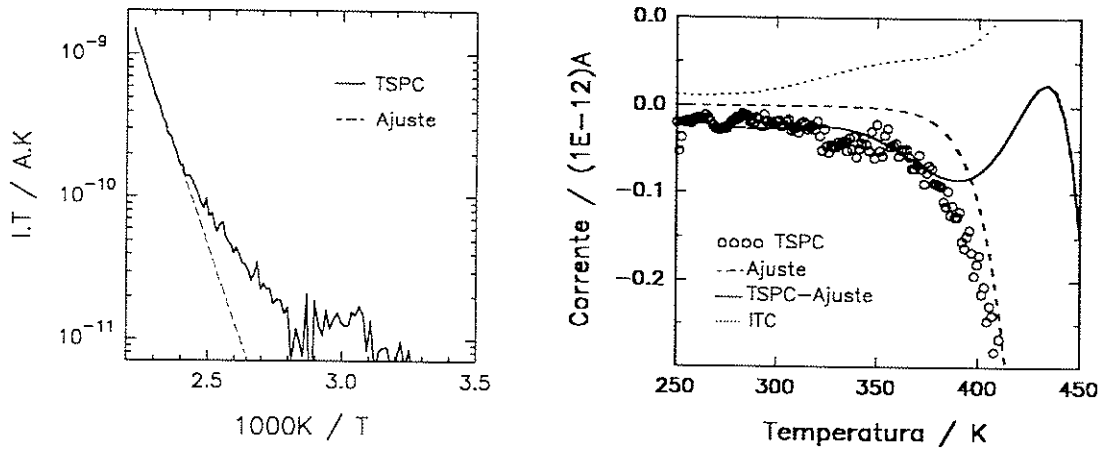
O gráfico com escalas lineares nas figuras seguintes, apresentam o espectro de TSPC experimental, a curva ajustada à porção linear do gráfico logIT vs. 1000/T, a curva resultante da subtração destas duas curvas anteriores e o espectro de TSDC correspondente. Para cada uma das amostras, procedeu-se da forma descrita para as medidas realizadas com campos polarizantes nos dois sentidos (identificados por V=100V e V=-100V nas figuras).



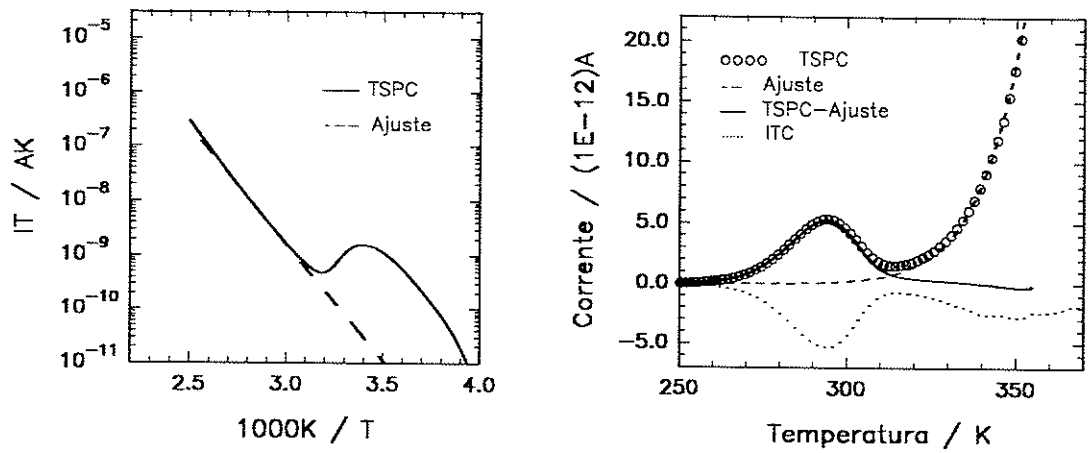
amostra P V=100V (#2058)



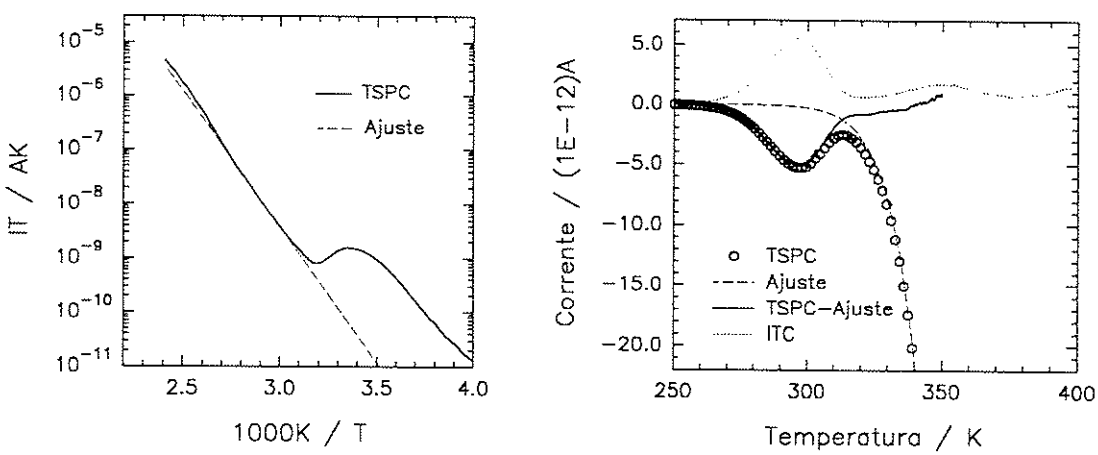
amostra P (#2059) V=−100V



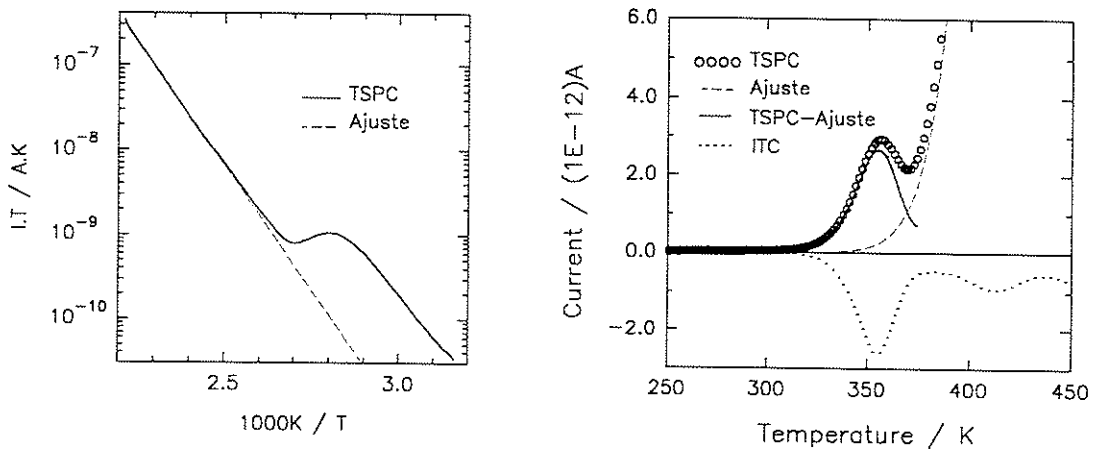
amostra A V=−100V (#2116)



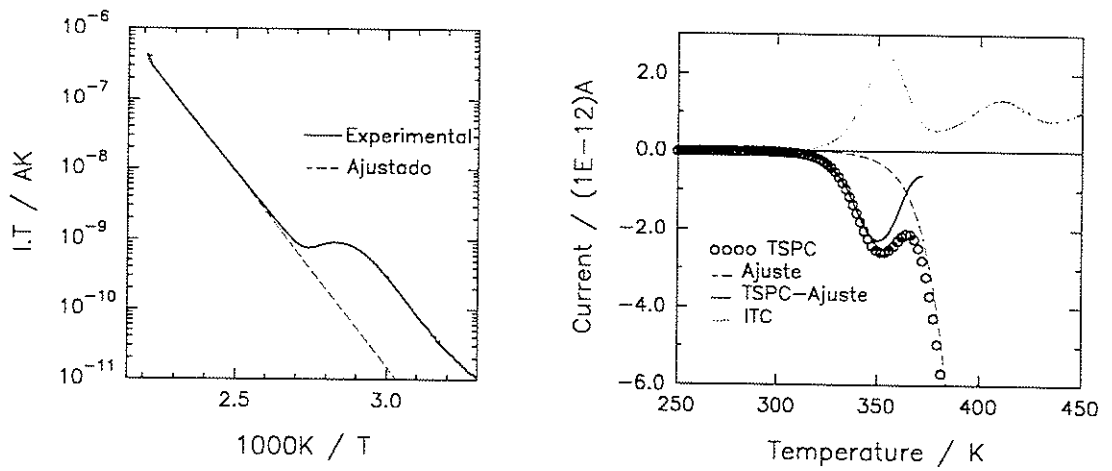
amostra L (#2065) V=100V



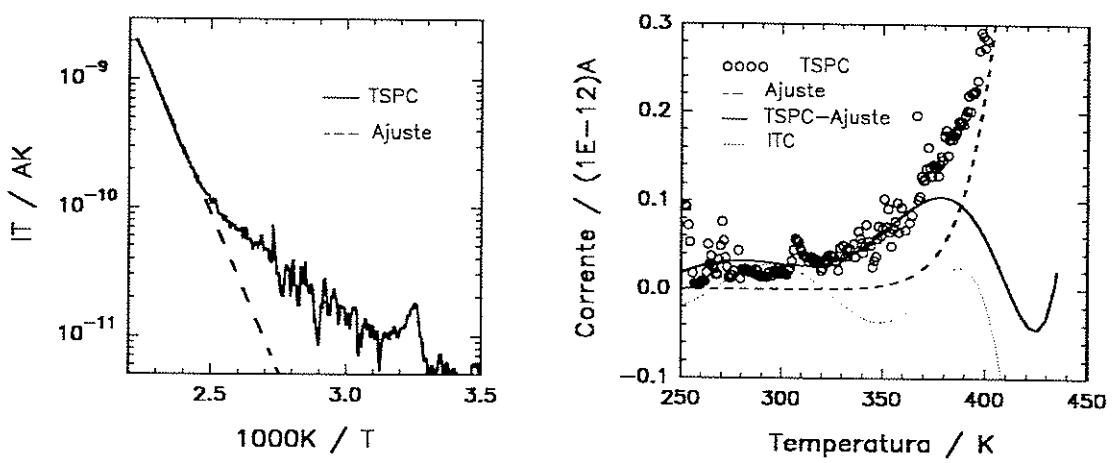
amostra L (#2066) V=−100V



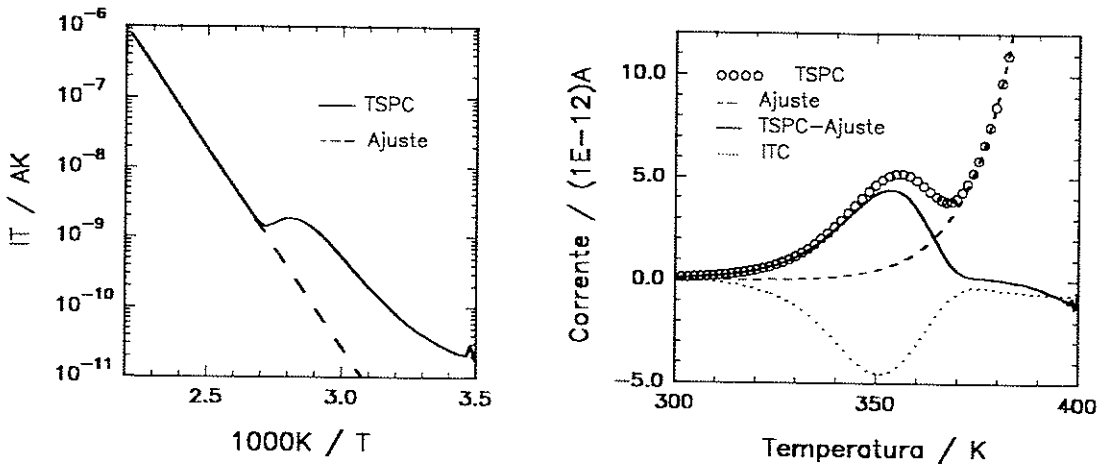
amostra Y V=100V (#2063)



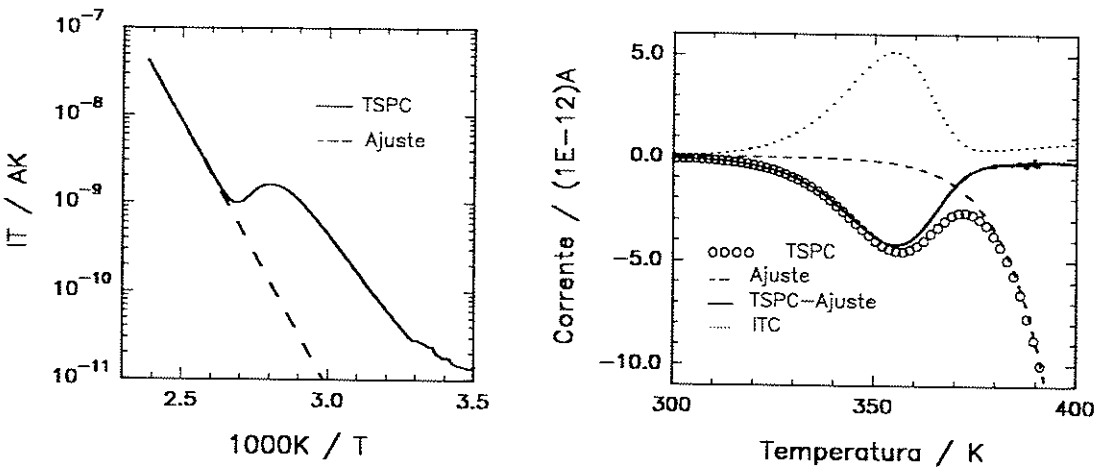
amostra Y V=−100V (#2062)



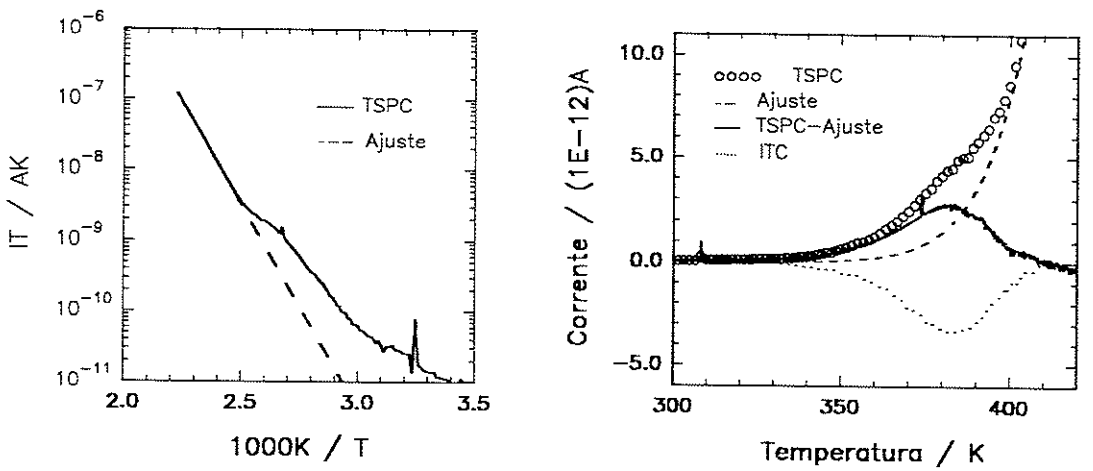
amostra AL (#2070) V=100V



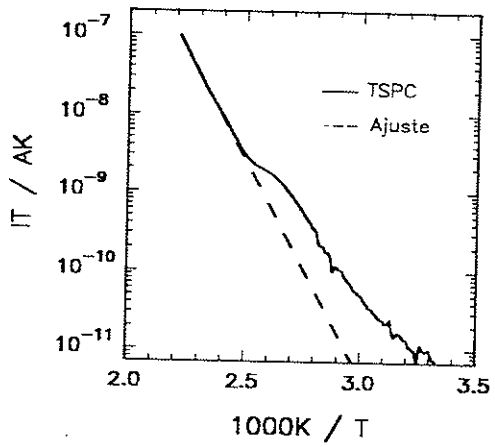
amostra AY (#2073) V=100V

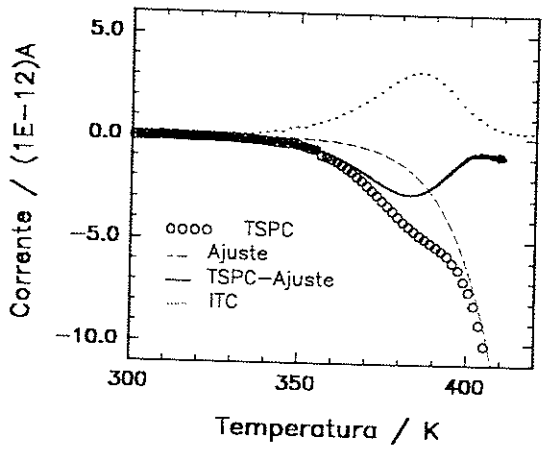


amostra AY (#2074) V=−100V

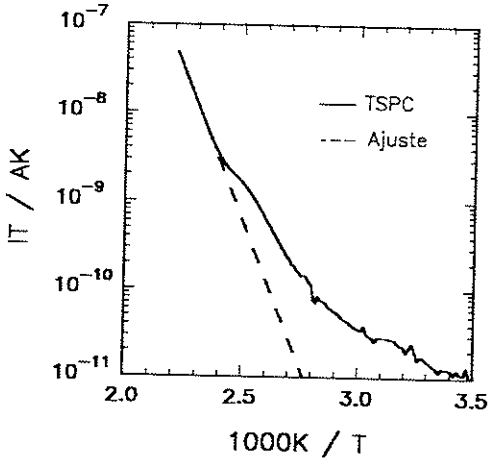


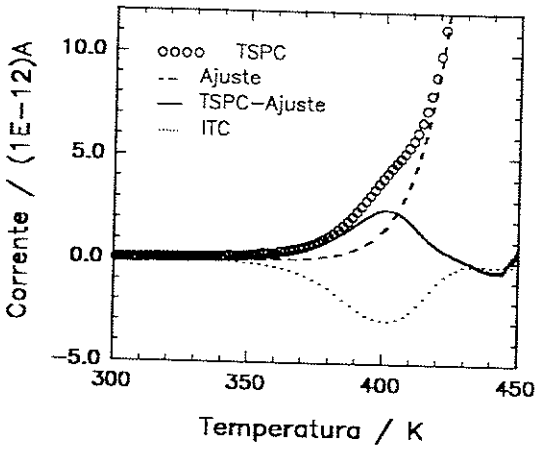
amostra LY (#2078) V=100V



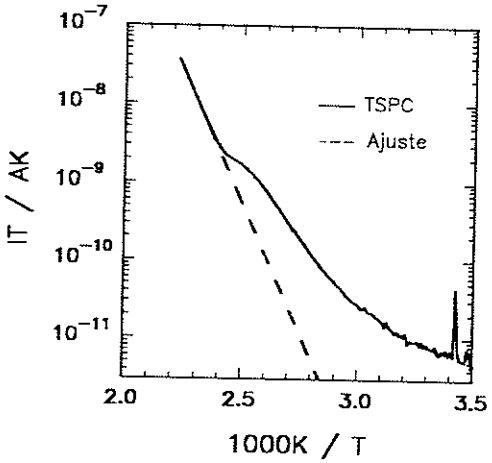


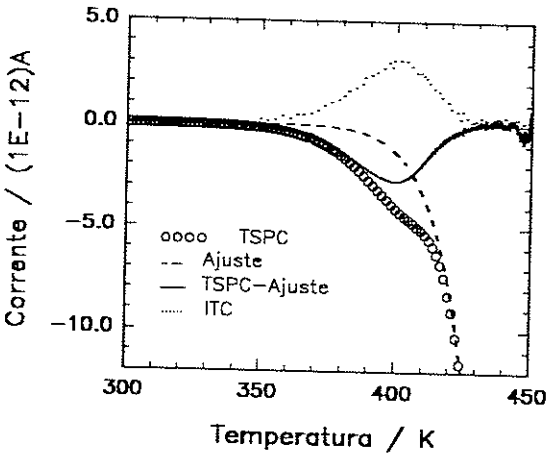
amostra LY (#2079) V=−100V





amostra ALY (#2068) V=100V





amostra ALY (#2069) V=−100V