

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS



INFLUÊNCIA DE CENTROS DE CAPTURA
NA RELAXAÇÃO DIELETRICA DE CRIS-
TAIS DE KI:M⁺⁺

Sérgio Carlos Jiljo

(Trabalho apresentado ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para ob-
tenção do título de Mestre em Física)

Orientador:

Prof.Dr.Milton Ferreira de Souza

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS - 1 9 7 6

ÍNDICE

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	III
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
I.1 - Difusão de átomos aliovalentes em cristais do tipo iônico.....	1
I.2 - Coeficiente de difusão no mecanismo Johnson.....	5
I.3 - Efeito de uma "driving force" no mecanismo Johnson.....	7
I.4 - Efeito de captura no processo de difusão.....	10
I.5 - Finalidade deste trabalho.....	15
CAPÍTULO II - MÉTODO EXPERIMENTAL	
II.1 - Técnica de I.T.C.....	17
II.2 - Preparação das amostras.....	22
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
III.1 - Determinação de energias de ativação e tempos de relaxação.....	24
a) sistema KI:Ca ⁺⁺	24
b) sistema KI:KBr:Ca ⁺⁺	26
c) sistema KI:KCl:Ca ⁺⁺	29
d) sistema KI:KBr:Ba ⁺⁺	29
e) sistema KI:KCl:Ba ⁺⁺	32
f) sistema KI:KCl:Sr ⁺⁺	34
g) sistema KI:KCl:Mg ⁺⁺	34
III.2 - Medidas de difusão- comparação entre os vários sistemas.....	36
III.3 - Resenha de resultados experimentais.....	40
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO.....	42
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	54
Sugestões para trabalhos futuros.....	55
Apêndices.....	57-62
Bibliografia.....	63

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza pelas idéias e valiosas sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho.

Agradeço a ele também pela leitura e crítica do manuscrito.

Aos Profs. Máximo Siu Li e Jarbas Calado de Castro Neto, amigos sinceros, pelas proveitosas discussões e sugestões.

Aos Srs. José Pedro Andreeta, Nelson J. Heraldo Gallo e Antonio Nelson Maurici pelo crescimento dos cristais.

Agradeço à Loreni pela solicitude, presteza e perfeição com que datilografou este trabalho.

Sou grato também ao Simone e Paulinho pela confecção dos vários desenhos que ilustram este trabalho.

Ao CNPq, FAPESP e FINEP (contrato 291/CT) pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas pelo apoio e incentivo.

Enfim a todos os professores e funcionários desta Instituição de ensino e pesquisa que são os responsáveis diretos por este meu início de formação científica.

RESUMO

Encontrou-se que a relaxação dielétrica dos dipolos im pureza-vacância em KI dopado com pequenas quantidades de KCl é extremamente diferente da relaxação dielétrica na matriz KI não contendo ions Cl^- .

Os novos picos de relaxação, atribuídos à presença do Cl^- na vizinhança imediata do íon divalente, tem um tempo de relaxação 10^3 vezes menor que o normal na temperatura ambiente.

Foi proposto um modelo para o aprisionamento dos ions divalentes pelo Cl^- e estudado a influência dos raios atômicos do divalente e do anion estranho neste processo de aprisionamento.

ABSTRACT

The dielectric relaxation due to I-V dipoles in KI doped with small amounts of KCl was found to be strongly different than in KI crystals not containing Cl^- ions.

The new relaxation peak attributed to the presence of the Cl^- in the close neighborhood of the divalent ion has a relaxation time 10^3 greater than the normal one.

A model for the trapping of the divalent ions by the Cl^- is proposed. The influence of atomic radius of the divalent and the impurity anion is discussed.

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

I.1- Difusão de átomos alioyantes em cristais do tipo iônico

A cinética de difusão de átomos em cristais é um estudo que começou com os trabalhos pioneiros de Schottky¹, Wagner² e Mott e Littleton³ na década de 30. A partir daí, muitos pesquisadores contribuíram para que os vários processos de difusão se tornassem bastante conhecidos e a quantidade de informações a este respeito tornou-se bem ampla. Para uma revisão destes assuntos sugerimos a leitura dos trabalhos de Manning⁴, Lidiard⁵ e Fredricks⁶.

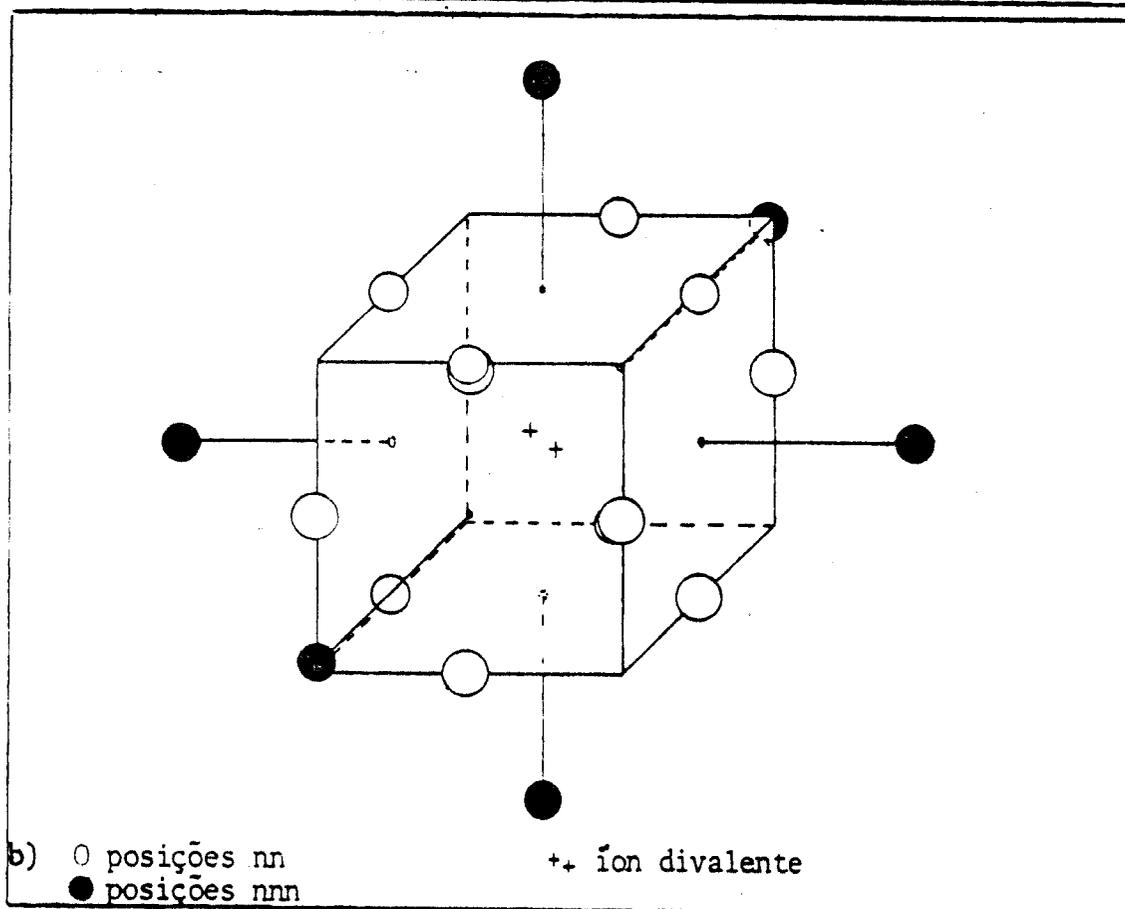
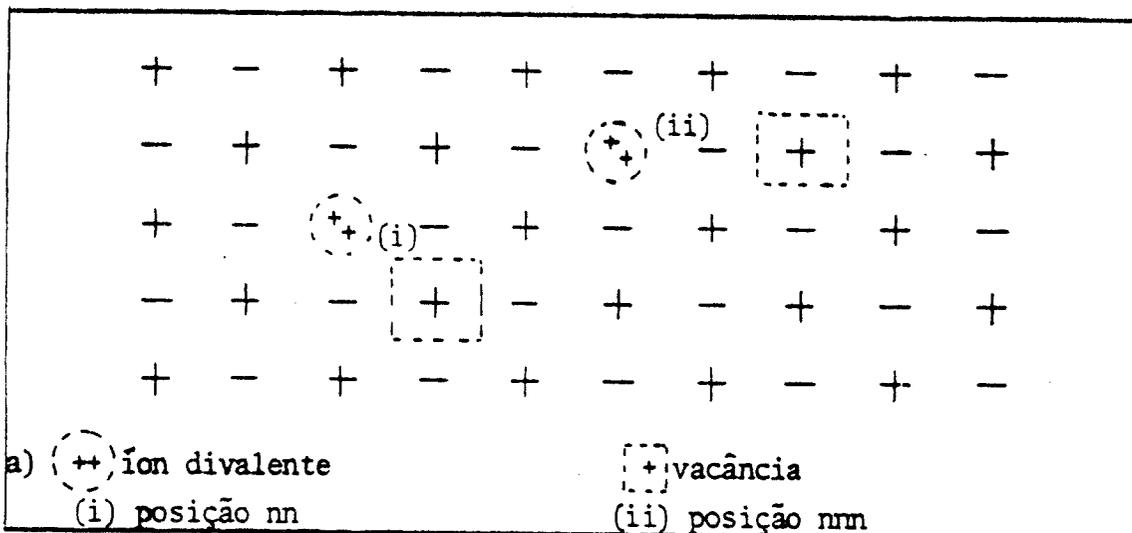
Dentre os inúmeros mecanismos de difusão existentes vamos nos concentrar apenas naquele relacionado ao movimento de um íon aliovalente em cristais do tipo iônico. Este mecanismo, que descreveremos em seguida, é chamado de mecanismo Johnson (1939).

Tomemos como exemplo de cristal iônico um que seja do tipo halogeneto alcalino e como íons alioyantes consideremos impurezas divalentes positivas. Para que se cumpra a condição de neutralidade de carga elétrica, teremos a cada íon divalente introduzido a vacância de um cation da rede. A interação Coulombiana obriga a vacância a ocupar posições próximas à impureza divalente formando o complexo impureza-vacância (Figura 1), o qual trataremos apenas por complexo I-V. Tal complexo possui propriedades dipolares (elétrica e mecânica) e é estável mesmo a temperaturas superiores à temperatura ambiente. Ele foi largamente estudado nos últimos anos. Algumas das técnicas usadas para este fim foram: perdas dielétricas⁸, ITC(ionic thermocurrent)⁹, relaxação anelástica¹⁰ e EPR¹¹.

Tanto a vacância como o íon divalente não estão fixos. Eles podem trocar de posição entre si e a vacância pode trocar de posição com íons positivos da rede. Tudo isto tem uma certa probabilidade de ocorrer, probabilidade esta que é calculada a partir da estatística de equilíbrio de muitos corpos ou da teoria dinâmi

FIG.1 - POSSÍVEIS CONFIGURAÇÕES PARA O COMPLEXO I-V

- a) vista em duas dimensões do complexo I-V nas posições nearest neighbour (nn) e next nearest neighbour (nnn)
 b) vista tri-dimensional: para estruturas cúbicas de face cen - trada existem 12 posições nn possíveis e 6 posições nnn



ca da difusão. As possíveis mudanças de orientação do complexo I-V são mostradas na Figura 2. Temos: (a) mudança da vacância de uma posição nn para outra posição nn com uma certa probabilidade por unidade de tempo w_1 , (b) troca de posição entre a vacância e o íon divalente (probabilidade w_2), (c) mudança de uma posição nn para uma nnn (probabilidade w_3) e (d) mudança de nnn para nn com probabilidade w_4 . Todos estes processos são termicamente ativados e a dependência entre as probabilidades de pulo e a temperatura é dada por¹² $w_i = w_{oi} e^{-H/kT}$ onde H é a energia de ativação para o salto da vacância, w_{oi} é o fator frequência (número de vezes que a vacância tenta saltar a barreira de altura H por unidade de tempo) e k é a constante de Boltzmann.

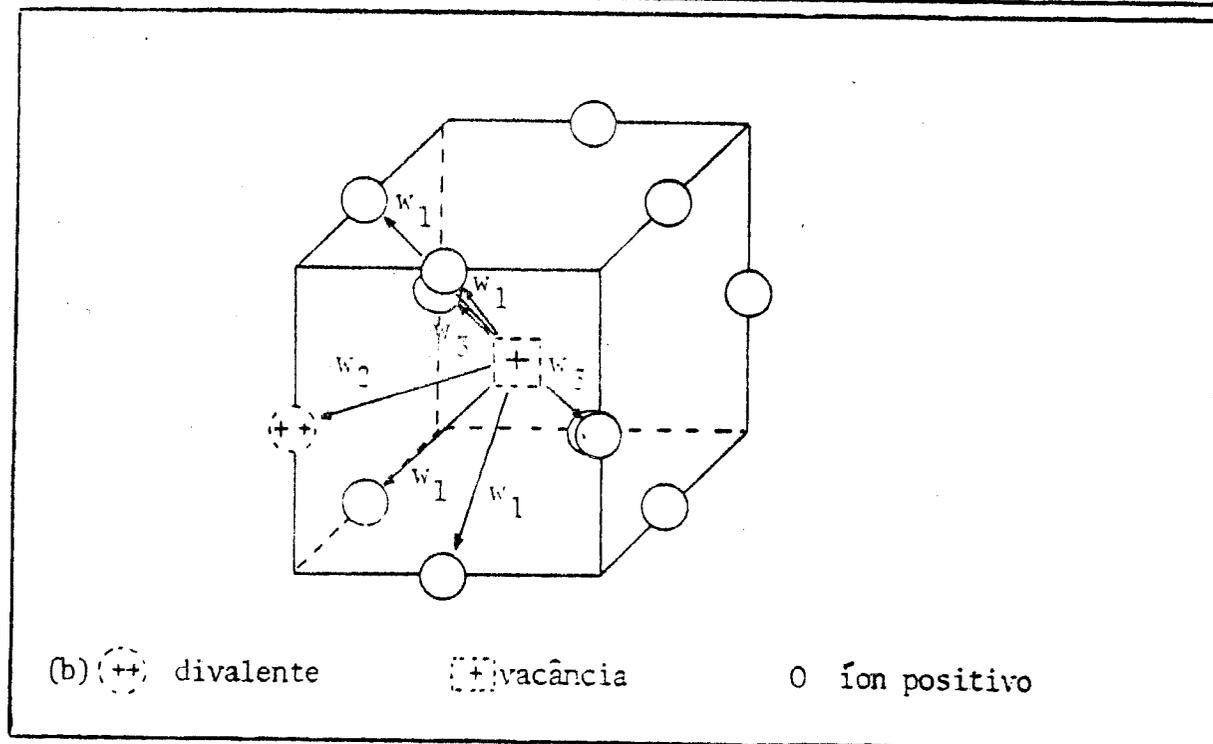
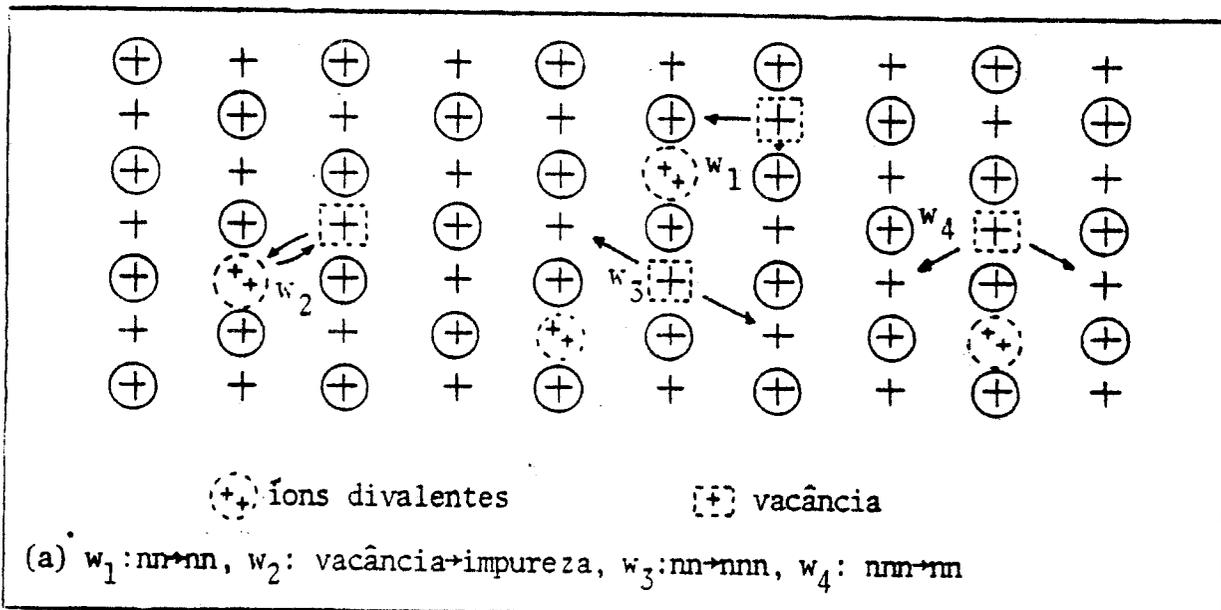
Devido ao fato de w_2 ser muito menor que as demais probabilidades de pulo, a vacância realizará um movimento em torno do íon divalente com velocidade muito maior do que este tem ao se deslocar na rede. O mecanismo Johnson é o processo de difusão no qual o íon divalente se desloca pelo cristal devido à troca de posição com uma vacância que roda rapidamente em torno dele.

É claro que não devemos esperar que este mecanismo dê origem à uma difusão do tipo randômica e isto é fácil de ser entendido se supusermos $w_2 \gg w_1$. Neste caso haverá uma probabilidade muito grande de que o pulo seguinte do íon divalente seja no sentido de voltar à posição anterior e desta forma haverá uma chance muito grande de que a impureza fique limitada a se mover num volume muito pequeno dentro do cristal e não aleatoriamente.

Nos casos reais w_2 é sempre muito menor que w_1 então a probabilidade do pulo reverso não é tão grande, mas existe e deve ser levada em consideração. Se traduzíssemos este fato em outras palavras diríamos que o íon divalente guarda uma certa memória da posição anterior, ou seja, existe uma correlação no mecanismo de difusão Johnson. Esta correlação faz com que o coeficiente de difusão fique menor do que o do caso aleatório. Abordaremos este fato no próximo tópico.

FIG.2- POSSÍVEIS REORIENTAÇÕES DO COMPLEXO I-V

- a) visão bi-dimensional- as cargas positivas em círculos representam átomos contidos no plano localizado 1 parâmetro de rede acima do plano do papel. As impurezas divalentes, vacâncias e cargas positivas sem círculos estão contidas no plano do papel.
- b) vista tri-dimensional dos possíveis pulos da vacância. Os significados de w_1, w_2, w_3 e w_4 são explicados no texto



I.2- Coeficiente de difusão para o mecanismo Johnson

O coeficiente de difusão D pode ser definido⁴ através da 1a. lei de Fick para difusão planar expressa pela equação

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad (1a. lei de Fick) \quad (1)$$

onde J é o número resultante de átomos da espécie difusora que a travessam uma área unitária contida num plano perpendicular ao eixo x e c é a concentração de átomos naquele plano. O sinal de menos na equação (1) é pertinente ao fato de que o fluxo de átomos tem geralmente o mesmo sentido no qual a concentração diminui.

Poderíamos ter considerado uma equação tridimensional mais geral que (1) e ter definido um tensor de difusão. Entretanto isto não é necessário pois para redes cúbicas a difusão é isotrópica e o coeficiente de difusão é um escalar, tendo o mesmo valor para todas as direções cristalográficas.

Para chegarmos à 2a. lei de Fick basta tomarmos a equação da continuidade unidimensional

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{equação da continuidade}) \quad (2)$$

e nela substituímos o valor de J dado em (1). Assim temos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2a. lei de Fick) \quad (3)$$

A equação tri-dimensional equivalente a (3) é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (4)$$

Sabendo as condições iniciais podemos resolver esta equação diferencial e encontrar a concentração de impurezas em função da posição e do tempo.

Muitas vezes o interesse maior está em encontrar o coeficiente de difusão e não a solução de (3). É muito importante, por exemplo, saber qual é o coeficiente de difusão para o movimento caótico. Uma derivação simples para este caso pode ser feita considerando-se dois planos sucessivos com concentrações diferentes de átomos e distando λ um do outro. Para redes cúbicas o resultado que se obtém⁴ é:

$$D_r = \frac{1}{6} \lambda^2 \omega \quad (5)$$

onde ω é a frequência de pulso do átomo da espécie difusora para as posições nn e o fator $1/6$ aparece devido ao fato de haver 6 destas posições num cristal cúbico. Outra maneira de se obter o coeficiente de difusão para o movimento 'caótico' é através do "método do movimento caótico". Ambas as formas de se calcular D_r estão contidas no apêndice A.

Podemos ver claramente de (5) ou mesmo de (1) que a unidade de coeficiente de difusão é (área)/(tempo). Geralmente D é expresso em unidades de cm^2/seg .

Como foi dito no fim da secção anterior, existem casos nos quais o coeficiente de difusão é menor do que o do caso aleatório devido ao fato de haver correlação no momento do átomo difusor, isto é, a probabilidade de cada pulso geralmente depende da direção do pulso anterior. Definiremos fator de correlação f como sendo a razão entre o coeficiente de difusão de um certo mecanismo e o coeficiente de difusão do caso aleatório. Desta forma:

$$f = D/D_r \quad (6)$$

Nota-se que f pode assumir apenas valores entre 0 e 1.

As primeiras evidências de efeito de correlação foram observadas na auto difusão de vacâncias por Herring¹³ (1948) e discutidas por Bardeen e Herring¹⁴ (1952). Para este tipo de mecanismo mostra-se que em redes cúbicas de corpo centrado assim como em

redes cúbicas de face centrada D é 20% menor do que no caso caótico.

Já no mecanismo Johnson estes efeitos podem ser ainda maiores, dependendo dos valores relativos de w_1 e w_2 . Lidiard¹⁵ e Lidiard e Leclaire¹⁶ discutiram este caso e mostraram (ver apêndice B) que em cristais do tipo cúbico de face centrada o fator de correlação vem dado por:

$$f = (2w_1 + 7w_3) / (2w_1 + 2w_2 + 7w_3) \quad (7)$$

Levando-se ainda em conta que neste particular caso $\lambda = \sqrt{2}a$ e $w = w_2$ teremos o coeficiente de difusão dado por:

$$D = 1/3 a^2 w^2 (2w_1 + 7w_3) / (2w_1 + 2w_2 + 7w_3) \quad (8)$$

onde a é o parâmetro de rede do cristal.

1.3- Efeito de uma "driving force" no mecanismo de difusão

Em tudo aquilo que foi feito até agora nós assumimos implicitamente que o diagrama das barreiras de energia ao longo do caminho de difusão tinha a forma mostrada na Figura 3. De lá podemos ver que a principal característica do diagrama é sua simetria no sentido de que um pulo da vacância para a direita tem a mesma probabilidade que um pulo para a esquerda.

Uma "driving force" quebra esta simetria, mudando o diagrama das barreiras como se pode ver na Figura 4. Assim, o decréscimo da barreira para um pulo à direita faz com que este pulo fique mais provável do que o pulo para a esquerda. Então o movimento do átomo difusor ganha uma direção preferencial.

Convém notar que o deslocamento d de um átomo neste diagrama faz com que sua energia aumente $d \times F$ se o movimento for para a esquerda ou diminua $d \times F$ se o movimento for para a direita ($-F$ é a inclinação da linha de base do diagrama). Desta forma, se o átomo está na sua posição original e depois anda no sentido

FIG.3- DIAGRAMA NORMAL DAS BARREIRAS DE ENERGIA

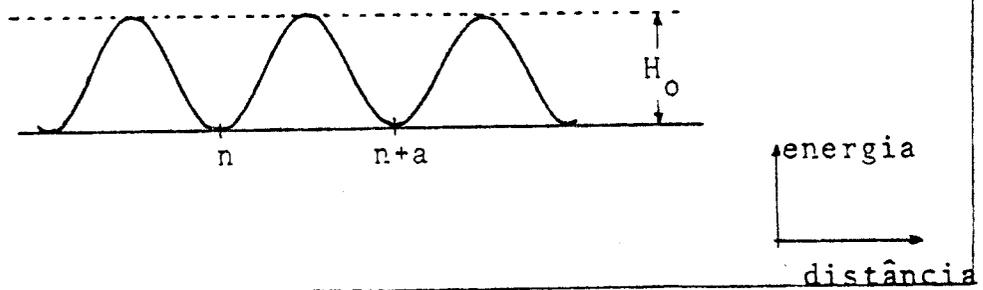


FIG.4- DIAGRAMA DAS BARREIRAS DE ENERGIA COM "DRIVING FORCES"

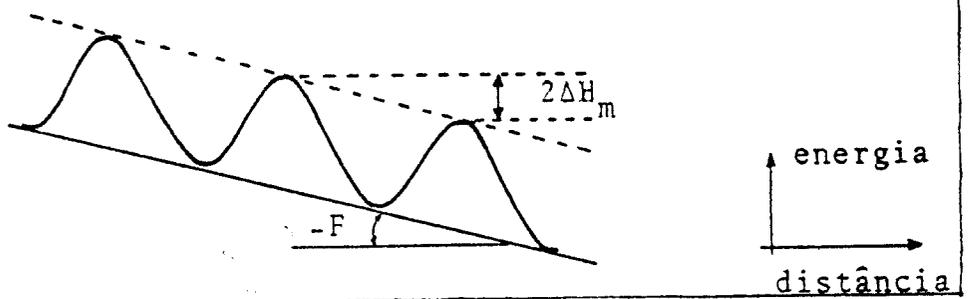
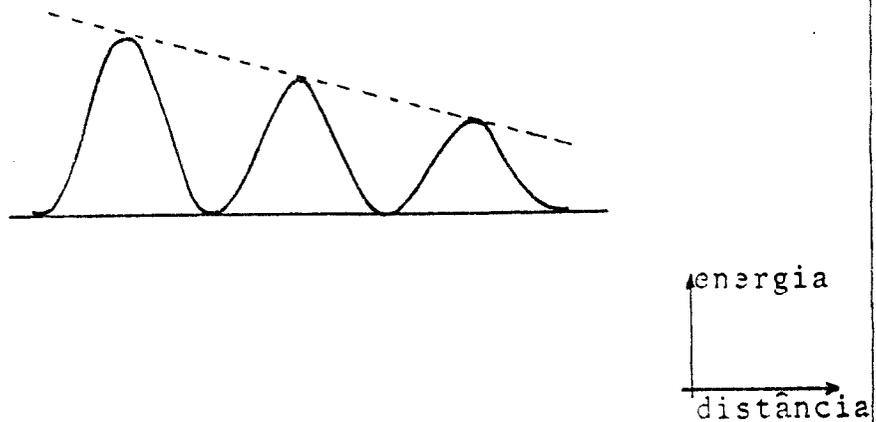


FIG.5- CASO EM QUE O COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDE DA POSIÇÃO NÃO HÁ "DRIVING FORCES" PORQUE A LINHA DE BASE NÃO TEM INCLINAÇÃO



da força até o ponto de sela (posição de máximo no diagrama da Figura 4), sua energia será diminuída por $\Delta H_m = a/2 \times F$, onde a é o parâmetro de rede. É fácil ver que se ω_0 é a frequência de pulso no caso normal (em que não há força), a frequência de pulso no caso em que a força está presente será dada por:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \exp(\pm \Delta H_m / kT) \quad (9)$$

onde o sinal $+$ é para pulsos na direção da força e $-$ na direção contrária. Como ΔH_m é muito menor que kT podemos expandir (9) e ficar apenas com os primeiros termos:

$$\omega_{\pm} = \omega_0 (1 \pm \epsilon) \quad (10)$$

onde $\epsilon = \Delta H_m / kT = aF / 2kT$. Exemplos característicos de "driving force" são: força produzida por um campo elétrico num íon, tensão mecânica e força gravitacional.

Casos em que a altura das barreiras muda mas não existe inclinação na linha de base não são considerados como "driving forces". Em certas ligas de composição variável podemos ter este tipo de diagrama, que é mostrado na Figura 5. Neste caso, o coeficiente de difusão depende da posição - o movimento para a direita é favorecido devido aos decréscimos das barreiras, mas estes efeitos são separados dos efeitos das "driving forces".

O próximo passo será analisar o que acontece com a difusão quando "driving forces" estão presentes. Nesta situação os átomos têm uma probabilidade maior do que a aleatória de pular numa direção preferencial, por exemplo, na direção $+x$. As forças dão então a cada átomo uma velocidade média de arrastamento $\langle v \rangle_F$ na direção $+x$ e contribuem com um termo $c \langle v \rangle_F$ para o fluxo atômico. O índice F serve apenas para indicar que a velocidade de arrastamento é produzida por uma "driving force". Do que foi dito acima, podemos escrever a equação de difusão como:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + c \langle v \rangle_F \quad (11)$$

No apêndice A mostra-se que outra forma de se escrever a equação de difusão no caso em que há "driving forces" é:

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + c \frac{DF}{kT} \quad (12)$$

A segunda lei de Fick também se modifica devido ao aparecimento da velocidade média de arrastamento

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{DF}{kT} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (13)$$

Existem casos bem gerais em que o coeficiente de difusão depende da posição devido à variação da inclinação da linha de base do diagrama, bem como das alturas das barreiras de energia. Isto é mostrado na Figura 6. De lá podemos ver que um átomo no plano 2 tem uma barreira mais alta à sua esquerda que à direita. Esta diferença é função não apenas da força média $1/2(F_{12}+F_{23})$ mas também da diferença entre as alturas das barreiras ($H_{23}-H_{12}$).

Neste diagrama temos a mistura de "driving forces" e do gradiente do coeficiente de difusão mostrado na Figura 5. Ambos efeitos contribuem para a velocidade média de arrastamento, mas apenas a força de arrastamento contribui para o fluxo de partícula como é mostrado na referência (4), pg 233.

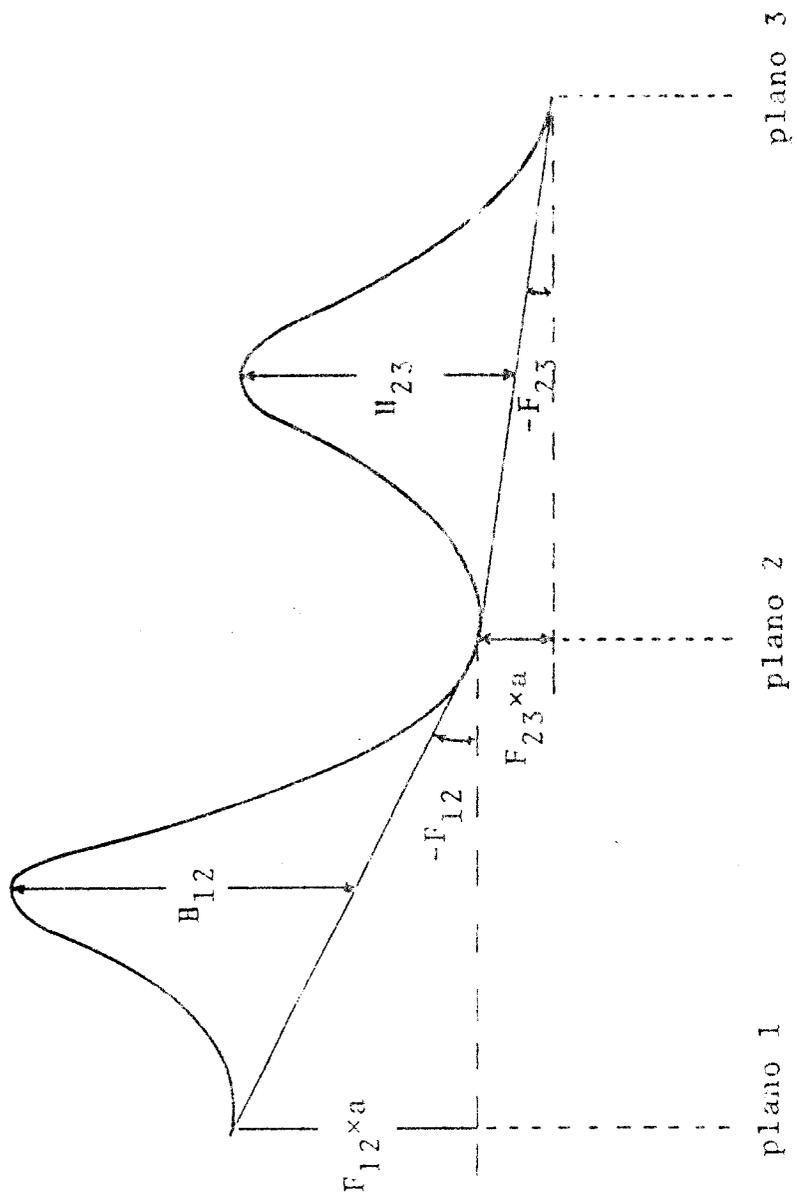
O diagrama da Figura 6 tem uma importância muito grande neste trabalho porque nós explicaremos vários resultados através dele.

Até agora consideramos apenas o caso no qual o complexo I-V difunde-se pela rede sem interagir com outros complexos ou imperfeições. Na próxima secção faremos um estudo da importância destas interações no mecanismo da difusão.

I.4- O efeito de captura no processo de difusão

Neste tópico consideraremos apenas a captura devido a outros complexos ou a impurezas que substituem o anion mas diferem

FIG. 6- Diagrama geral de barreiras de energia



deste quanto ao raio iônico.

O trabalho pioneiro sobre a aglomeração de complexos foi feito por Cook e Dryden¹⁷ e os resultados obtidos levaram à conclusão de que um complexo pode servir de armadilha para outro, mas de uma maneira a formar trímeros, isto é, três dipolos que se encontram e se juntam simultaneamente. Assim sendo, a precipitação dos dipolos seguiria a lei

$$\frac{dn}{dt} = -k n^3 \quad (14)$$

onde n é o número de dipolos, k é uma constante positiva chamada velocidade da reação. O sinal negativo aparece devido ao fato da formação do trímero diminuir o número de complexos que tomam parte na difusão.

A afirmação pouco lógica sobre a trimerização despertou o ceticismo de vários autores^{18,19}. Num trabalho bastante recente, Unger e Perlman²⁰ re-interpretaram os dados e sugeriram que os resultados conseguidos por Cook e Dryden eram, na verdade devidos à formação de dímeros e não trímeros, e que eles haviam deixado de considerar o processo de dissociação na explicação dos resultados. Desta forma, a equação sugerida para a precipitação foi:

$$\frac{dn}{dt} = -C_1 n^2 + C_2 p \quad (15)$$

onde p é o número de dímeros e C_1 e C_2 são duas constantes positivas. No entanto, na solução desta equação Unger e Perlman introduziram duas constantes que eram ajustadas "a posteriori" com os resultados experimentais. Isto provocou a discordância por parte dos primeiros autores e a questão ainda continua sem uma explicação muito clara.

O outro mecanismo de "captura" citado será discutido com maiores detalhes porque o estudo por nós desenvolvido é a seu respeito.

O primeiro trabalho neste sentido foi feito por R. Robert e outros²¹ através de relaxação dielétrica em cristais mistos do tipo KCl+KBr dopado com Ca^{++} como íon divalente. Foi fruto deste trabalho a constatação de que a introdução de anions estranhos num cristal muda o parâmetro de rede com relação ao cristal puro, fato este que era verificado pela mudança de energia de ativação e tempo de relaxação nos cristais. Outro resultado importante e que está relacionado com o presente trabalho, foi a aparição de picos de relaxação compostos em baixas temperaturas para cristais de KBr+KCl+ Ca^{++} onde o Cl^- era o íon minoritário e a não aparição em temperatura alguma no caso em que o Br^- era o anion minoritário. Isso pode ser explicado levando-se em consideração que o Cl^- tem raio iônico menor que o Br^- e ao ser introduzido na matriz de KBr diminui a altura da barreira para o pulo da vacância naquela posição. O rearranjo no diagrama de energias é mostrado na Figura 7. O fato de alguns mínimos de energia ficarem diminuídos por uma quantidade ΔH faz com que a vacância fique presa causando então a captura do íon divalente (Figura 8). Os resultados das medidas de relaxação dielétrica serão então determinados por H_1 e não mais por H_0 se por acaso a vacância estiver naquela posição. No entanto, o pico em baixa temperatura do cristal misto KBr+KCl+ Ca^{++} é composto e isto foi atribuído à existência de outras posições relativas entre o anion e o íon divalente (Figuras 8 e 9). Já no caso em que o Br^- é o íon minoritário o rearranjo das barreiras de energia é tal que não existe o aprisionamento do divalente (não existe a formação de "traps"). Naquele trabalho também foi feito um trata

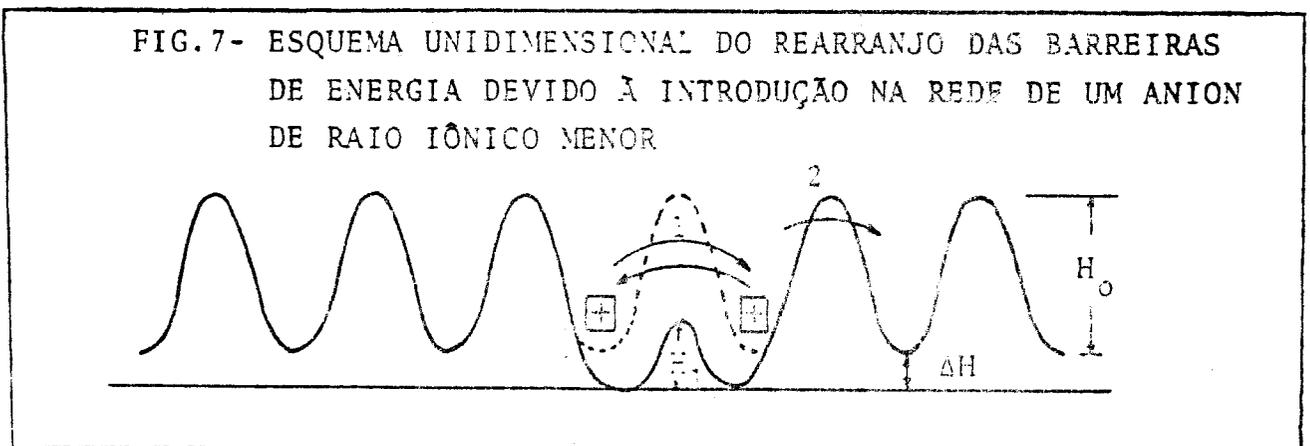
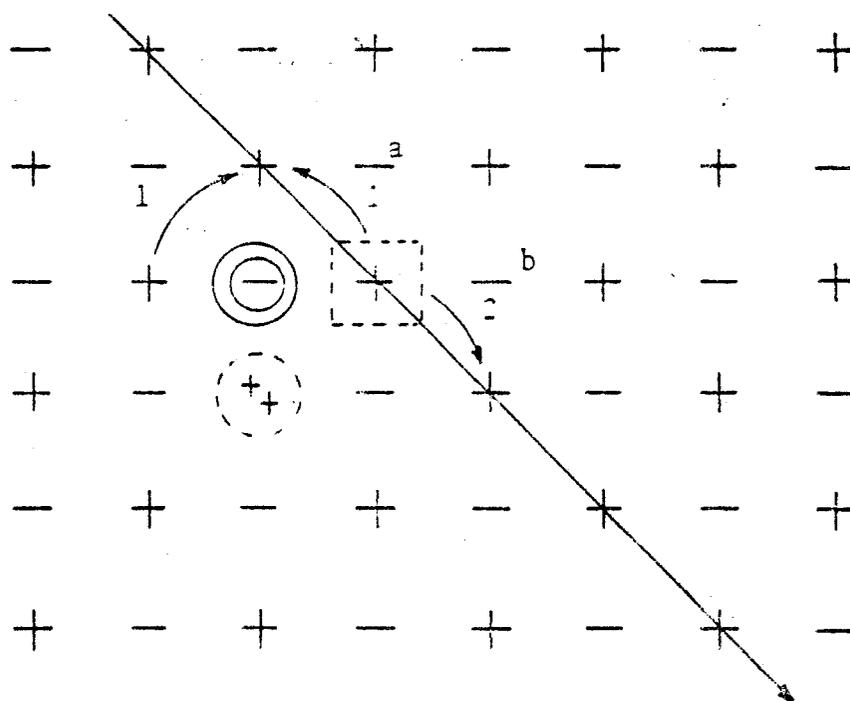


FIG.8 - Mecanismo de captura do íon divalente. De acordo com o que se vê na figura anterior, a probabilidade de pulo 1 é muito maior que 2 devido às alturas relativas das barreiras. Além disso, a driving force criada pelo decréscimo dos mínimos não permite que a vacância deixe aquela região e ela fica trocando de posição ao redor do anion. Isto faz com que diminua o fator de correlação e conseqüentemente o coeficiente de difusão do íon divalente. As posições a e b são outras configurações possíveis para a localização do anion (ver texto) mas são equivalentes devido à simetria.

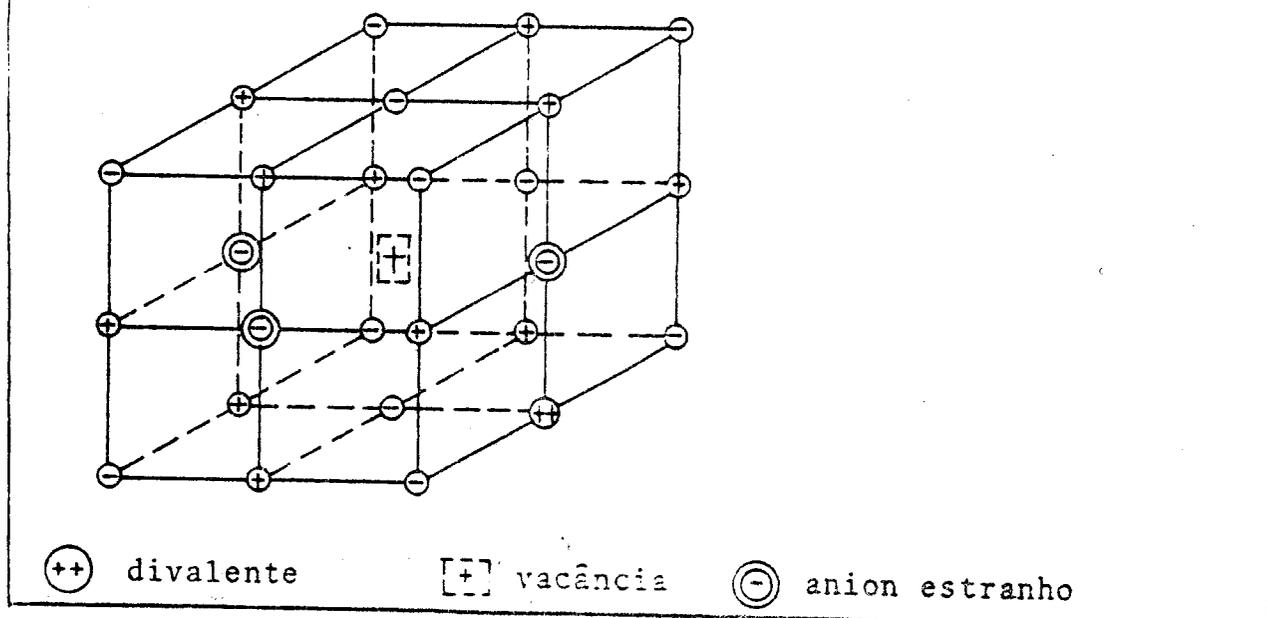


⊖ anion estranho

[+] vacância

⊕⊕ divalente

FIG. 9 - Vista tridimensional das possíveis posições relativas entre o divalente e o anion estranho à rede. Neste caso não há nenhuma posição equivalente mostrada.



mento térmico cujo objetivo era ver se havia a conversão de um pico no outro, mas o resultado foi negativo.

O outro trabalho que tratou da captura devido o anion de raio iônico menor²² foi uma análise das perturbações introduzidas na vibração localizada de H^- ou D^- conforme os complexos I-V se alojavam em suas proximidades, depois que o cristal era submetido a um tratamento térmico para aumentar o coeficiente de difusão do ion divalente. No último estágio de agregação mostrou-se haver três posições relativas para o divalente localizar-se perto do H^- . Estas posições são mostradas na Figura 9. Medidas de perda dielétrica mostraram que a energia de ativação para o salto da vacância estava entre 0,1 e 0,2ev.

1.5- Finalidade deste trabalho

O objetivo principal será o de usar a técnica de ITC

(ionic thermocurrent) para determinar alguns dos parâmetros que caracterizam o rearranjo no diagrama de energia responsável pela captura do íon divalente. Baseado nos trabalhos citados nas referências 21 e 22 foi possível estabelecer grosseiramente qual seria o sistema mais adequado para tal estudo, fazendo uma análise dos raios iônicos relativos das impurezas e da matriz.

Sabíamos²² que no cristal de KCl dopado com Ca^{++} , Ba^{++} ou Sr^{++} e tendo H^- como anion estranho, o pico de ITC associado aos divalentes capturados pelo H^- deve aparecer em temperaturas mais baixas do que a do nitrogênio líquido. Isto é porque a energia de ativação para o salto da vacância é muito pequena. Teria de ser construído um criostato para hélio, o que não nos pareceu muito atraente naquela ocasião.

O outro sistema estudado²¹ ($\text{KBr}+\text{KCl}+\text{Ca}^{++}$) mostrou que o pico em baixa temperatura era composto e portanto difícil de ser analisado naquela época. Isto pode ser feito hoje em dia com o auxílio do computador. Preferimos, entretanto, fazer medidas em sistemas ainda desconhecidos e tentar obter deles os parâmetros relevantes na captura.

Os cristais escolhidos como sistemas adequados de medidas, através da análise dos raios iônicos, foram KI:KBr e KI:KCl dopados com Ca^{++} ou Ba^{++} .

Inicialmente devem ser feitas medidas em cristais não perturbados por anions estranhos para se determinar a energia de ativação H_0 e o tempo de relaxação τ_0 ($\tau_0=1/\omega_0$). Depois disto, o efeito produzido pela introdução dos anions estranhos deve ser medido e assim pode-se determinar os valores de H_1 e τ_1 , como veremos no Capítulo III.

CAPÍTULO II
MÉTODO EXPERIMENTAL

II.1- Técnica de I.T.C.

A técnica das correntes termo-iônicas tem sido largamente empregada durante os últimos anos e por isso é bastante conhecida. Sua introdução se deve a Bucci e Fieschi⁹ e a Bucci, Fieschi e Guidi²³. Em linhas gerais consiste das seguintes operações: (a) condução da amostra até uma certa temperatura de polarização T_p . O conhecimento desta temperatura é muito importante porque nela existe a melhor relação de compromisso entre a probabilidade de alinhamento dos dipolos ao se aplicar um campo elétrico e o seu desalinhamento por ativação térmica. Não será possível polarizar a amostra numa temperatura muito inferior a T_p porque de acordo com a relação de Arrhenius, a probabilidade do dipolo ser orientado pelo campo elétrico é muito pequena ($\propto e^{-pE/kT}$). Por outro lado, se a amostra estiver numa temperatura muito superior à de polarização, a vida média do dipolo numa certa orientação será muito pequena ($\tau = \tau_0 e^{H/KT}$). Isto quer dizer que a ativação térmica dá uma grande mobilidade à vacância e isto não permite que os complexos I-V fiquem alinhados; (b) aplicação de um campo elétrico estático durante um certo tempo de polarização t_p com a finalidade de alinhar os dipolos elétricos. Este tempo deve ser muito maior do que a vida média do dipolo na temperatura de polarização para que um grande número deles fique alinhado na direção do campo; (c) resfriamento rápido da amostra até uma temperatura T_F bem inferior à de polarização, com o campo elétrico ainda aplicado. Nas nossas experiências esta temperatura foi a do nitrogênio líquido (77°K). Nestas condições, o tempo de relaxação $\tau(T_F)$ é bastante grande e os dipolos se comportam como que se estivessem congelados; (d) atingida a temperatura final T_F o campo elétrico é retirado da amostra, o eletrômetro é conectado, o cristal aquecido e a corrente de despolarização medida.

Um fator bastante relevante para o método de análise empregado é

que a temperatura de aquecimento deve ser uma função linear com o tempo.

Para se ter uma idéia do comportamento da corrente de despolarização, convém notarmos que o número de dipolos que se desalinha entre os tempos t e $t+dt$ é aproximadamente por:

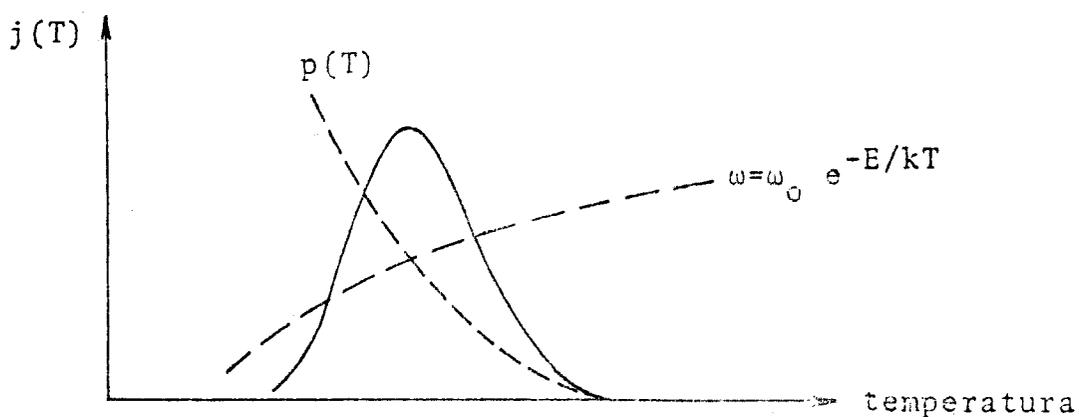
$$\underline{dN = w N dt} \quad (1)$$

onde N é o número de dipolos que estão alinhados no tempo t e w é a probabilidade de haver o desalinhamento ($w=1/\tau = \omega_0 e^{-E/kT}$). Considerando que a polarização do cristal é dada por $P = Np$, onde p é o momento de dipolo elétrico do par I-V, e que uma variação dN do número de dipolos alinhados produz um decréscimo $-dP$ na polarização, podemos escrever a densidade de corrente de despolarização como:

$$\underline{j(t) = - \frac{dP}{dt} = w P} \quad (2)$$

É fácil de verificar através de (2) que a densidade de corrente tem um máximo para uma certa temperatura (ou tempo) porque

FIG.10 - Pico de ITC: por um lado a probabilidade aumenta e por outro o número de dipolos orientados diminui. O produto dá o pico de I.T.C.



se de um lado a probabilidade de haver o desalinhamento aumenta com a temperatura, a polarização remanescente na amostra diminui. Este fato pode ser visto na Figura 10.

A temperatura de polarização T_p é escolhida como sendo igual à temperatura do máximo.

Existem fórmulas que mostram mais rigorosamente a existência do máximo da corrente de polarização. Elas podem ser vistas nos trabalhos citados no começo do capítulo ou na tese de doutorado de Januzzi²⁴. Nós achamos não ser muito interessante deduzí-las novamente, mas citaremos algumas das fórmulas principais. Por exemplo, a da polarização remanescente na amostra durante o aquecimento é:

$$P = P_0 \exp \left| - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-H/KT'} dT' \right| \quad (3)$$

sendo que P_0 é a polarização inicial da amostra e b é a velocidade com que é feito o aquecimento. A forma do gráfico correspondente à relação (3) é mostrada na curva tracejada $P(T)$ da figura 10.

Diferenciando (3) em relação ao tempo encontraremos a densidade de corrente de despolarização:

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau} \exp \left| - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-H/KT'} dT' \right| \quad (4)$$

que equivale à fórmula (1).

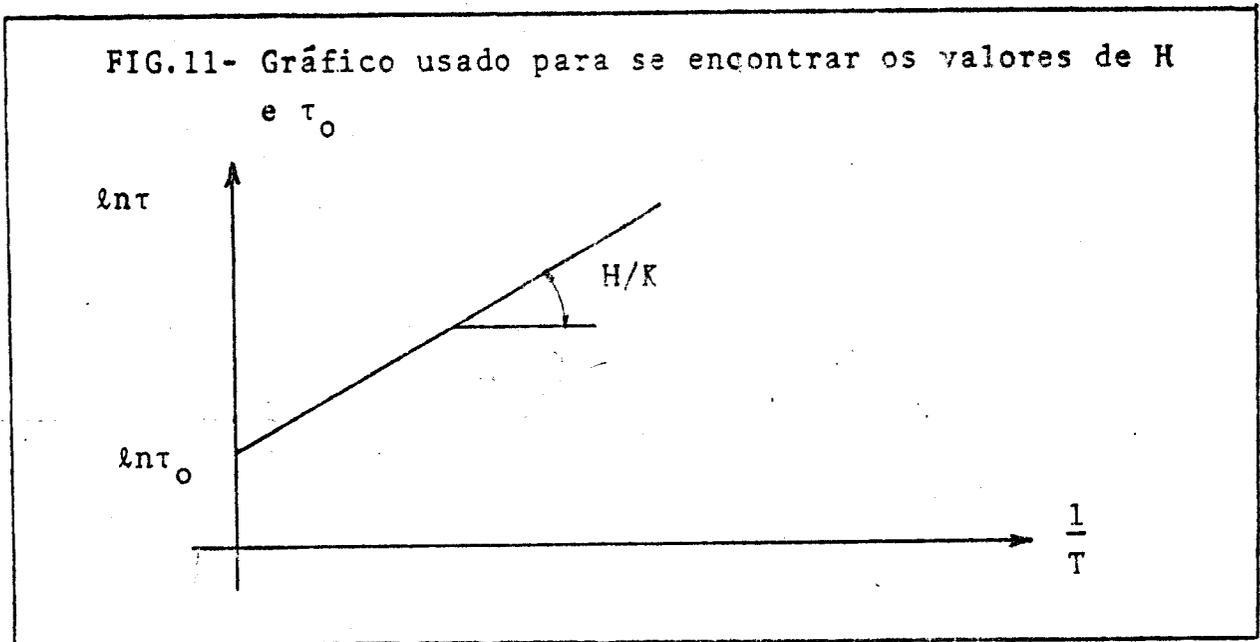
Diferenciando e igualando a zero a expressão acima teremos a temperatura do máximo de corrente dada por:

$$T_m = \left| \frac{bH\tau(T_m)}{K} \right|^{1/2} \quad (5)$$

Temos duas grandezas a serem determinadas na experiência: H e τ_0 . Além de (5) podemos usar a área sob a curva para obter estas informações. Mostra-se que

$$\ln \frac{\int_{t_1}^{\infty} j(T) dT}{J(T_1)} = \ln \tau(T_1) = \ln \tau_0 + \frac{H}{KT_1} \quad (6)$$

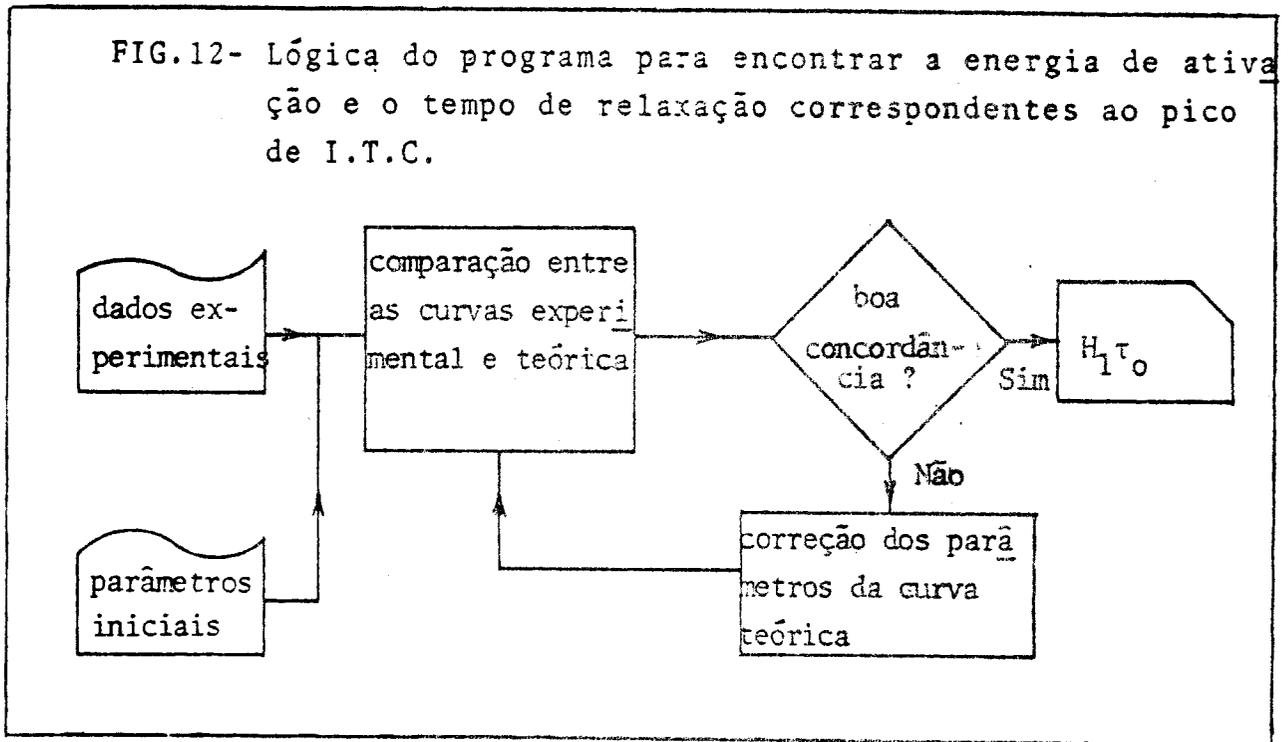
$\int_{T_1}^{\infty} j(T) dT$ representa a despolarização da amostra desde o instante $T_1 - t_1$ (temperatura T_1) até o final da experiência. Ela é normalizada ao valor da corrente na temperatura T_1 . Do lado esquerdo de (6) nós obtemos para cada T_1 um valor para $\ln \tau(T_1)$ calculando a área sob a curva. Usando o lado direito de (6) pode-se obter um gráfico como o da Figura 11 e dele extrair os valores de H e τ_0 .



Esta é a maneira convencional de se encontrar H e τ_0 . Contudo nós fizemos uso de outro método para analisar os picos. Ele foi desenvolvido por J. Anchieta²⁵ e consiste em descobrir por meio de computador qual a melhor curva teórica que corresponde aos pontos experimentais. Explicitamente, o programa consiste dos seguintes passos: (a) dá-se os pontos experimentais (corrente e temperatura) que melhor caracterizem a curva de I.T.C.; (b) dá-se também os parâmetros iniciais da curva teórica (E, τ_0, b e a amplitude da curva); (c) o computador compara as duas curvas somando as diferenças de cada ponto experimental e o correspondente teórico, ambos ao quadrado (método dos mínimos quadrados)²⁶. A soma é ne -

cessária pois temos vários pontos experimentais, (d) se esta soma for menor do que um certo número, que caracteriza o grau de coincidência das curvas, então o programa termina e são impressos os valores de H e τ_0 . Se por outro lado, a soma for maior que aquele número, então são feitas correções sobre os parâmetros da curva teórica e novamente as duas são comparadas. Isto é feito repetidas vezes até que tenhamos uma boa concordância entre as curvas.

Podemos resumir tudo o que foi dito acima por meio do diagrama de blocos da Figura 12.

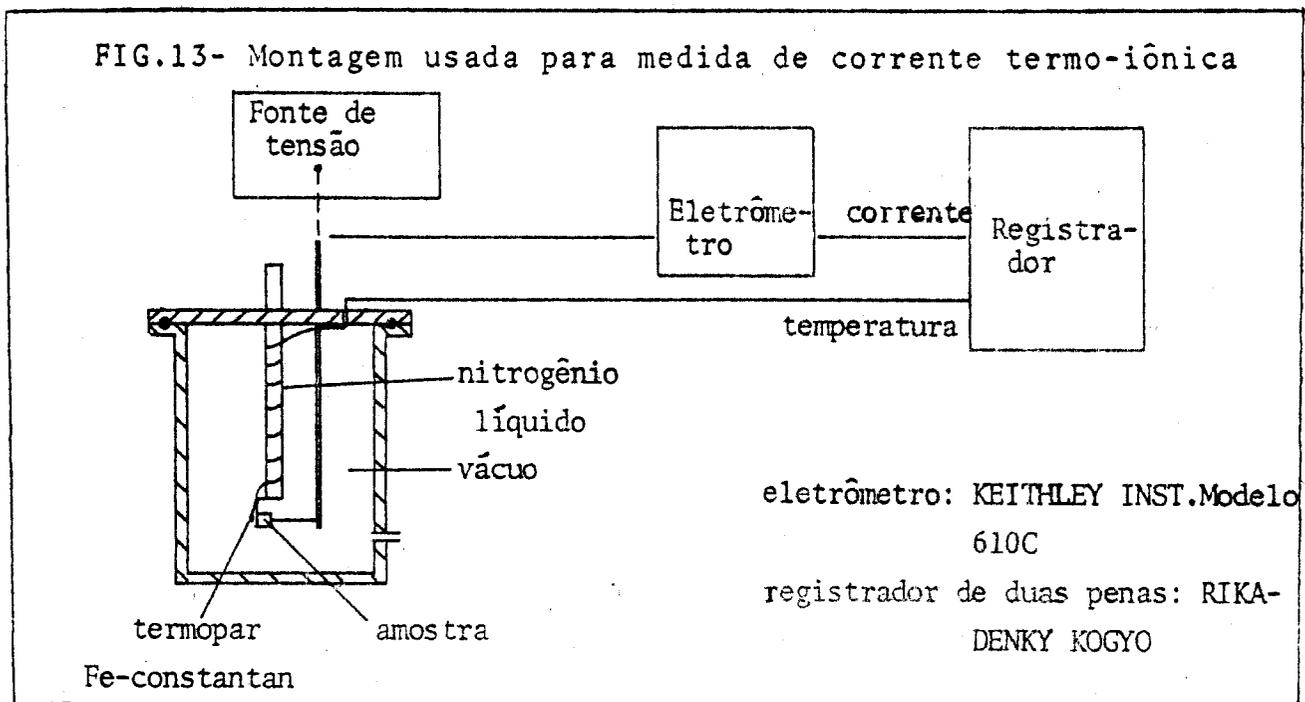


A vantagem deste método de análise de picos sobre a convencional é dupla:

- (1) existe um erro de contas menor;
- (2) podem ser analisados picos compostos de no máximo 3 outros picos.

Para finalizar esta breve revisão da técnica de I.T.C., a Figura 13 mostra o diagrama de blocos da montagem do equipamento. Usamos um eletrômetro KEITHLEY INST., modelo 610C e um registrador de duas penas da RIKADENKI KOGYO, sendo que uma delas utilizávamos

para marcar a temperatura e a outra a corrente. A temperatura foi medida com termopar Ferro-Constantan com referência a 0°C. A amostra era colocada num criostato e as medidas realizadas todas em alto vácuo.



II.2- Amostras

Todos os cristais usados foram crescidos no Departamento de Física e Ciência dos Materiais pelo método de Czochralski. Nos cristais contendo Cl^- e Br^- a velocidade de crescimento foi bastante rápida para que não houvesse segregação dessas impurezas. Mesmo assim, foi possível verificar por análises químicas, que apenas 10% delas eram admitidas na matriz de KI. Isto significa que se durante a fusão havia 10^{-3} átomo de Cl^- para cada átomo de I^- , após a solidificação esta razão caía para 10^{-4} . Esta análise foi feita para a parte inferior do cristal, a qual sempre contém maior número de impurezas. Em todas as experiências feitas apenas as partes inferiores foram usadas.

A dosagem de íons divalente foi feita no Departamento de Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal de São

Carlos por espectroscopia de absorção atômica e os resultados obtidos mostram que a rejeição do íon divalente é maior quanto menor for seu raio iônico, em concordância com o resultado obtido por Dreyfus²⁷ e que a concentração de impurezas na parte inferior do cristal é quase o dobro da parte superior. Além disso, as análises mostraram que o número de divalentes admitidos na rede é de 5 a 10% do número presente no "melting". Assim sendo, as concentrações que serão fornecidas no Capítulo seguinte devem ser reduzidas por um fator - 10 pois são as concentrações que se tem durante a fusão.

As amostras eram clivadas de modo a ter de 0,8 a 1,2 mm de espessura e de 0,5 a 1,0 cm² de área, e em seguida submetidas a tratamento térmico cujo objetivo era destruir os aglomerados de dipolos I-V existentes¹⁷. A temperatura e tempo de tratamento eram respectivamente 600°C e de 5 a 10 minutos.

Depois de retirados do forno onde se processava o tratamento, os cristais eram rapidamente resfriados à temperatura ambiente para que não houvesse precipitação de impurezas e suas faces eram pintadas com suspensão de grafite em álcool para facilitar os contatos térmico e elétrico. Nós não usamos tinta de prata porque ela se combina com o iodo formado AgI e isto traz problemas ao bom andamento da experiência.

Para evitar o problema da segregação de impureza citado anteriormente, tentamos fazer pastilhas com policristais moídos até virar pó. Nós sabíamos que estes policristais continham bastante impurezas porque foram retirados do fundo do cadinho, mas não foi possível obter resultados positivos pois havia água entre os grãos de pastilha e o pico de ITC devido a ela encobria os outros possíveis picos.

Convém apontarmos o fato de que o KI é muito higroscópico e assim sendo deve-se tomar o cuidado de secá-lo antes de colocar no criostato para fazer as medidas. Outra medida adicional recomendável é a de cortar suas bordas e imediatamente encerrá-lo no criostato, fazendo vácuo logo a seguir.

CAPÍTULO III RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos neste trabalho são concernentes a 7 sistemas estudados. Foram feitos dois tipos de medidas: um deles para determinar as energias de ativação e tempos de relaxação dos vários sistemas, bem como a razão entre o número de dipolos que se alinha perto do centro captor e longe deste. A outra medida mencionada relacionou-se ao estudo da variação do coeficiente de difusão quando da introdução dos anions de raio iônico menor do que o da matriz.

As concentrações citadas neste capítulo são aquelas que se tem durante a fusão. Devemos ter em mente que as concentrações reais são um pouco diferentes devido aos efeitos de segregação mencionados no fim do capítulo anterior.

III.1- Determinação de energias de ativação e tempos de relaxação

(a) Sistema KI:10⁻³ Ca⁺⁺

As amostras foram polarizadas à temperatura $T_p - 186^\circ\text{K}$, que corresponde ao máximo do pico de I.T.C., como foi dito no capítulo anterior. O campo elétrico necessário à polarização variou entre 800 a 1200 V/mm para as várias medidas feitas e o tempo em que ele esteve aplicado à amostra foi de aproximadamente 5 minutos. A velocidade de aquecimento em todas as medidas feitas neste trabalho foi sempre inferior a $0,04^\circ\text{K}/\text{seg}$. para se evitar algum possível caso de gradiente térmico dentro do cristal. Os resultados, frutos de uma série de 7 medidas sobre 3 amostras são:

$$H_0 = 0,49 \pm 0,02 \text{ ev}$$

$$\tau_0 = (1,0 \pm 0,8) 10^{-11} \text{ seg}$$

Um pico de I.T.C. deste sistema é mostrado na Figura 14. Deixaremos os comentários a respeito destes resultados, bem como os

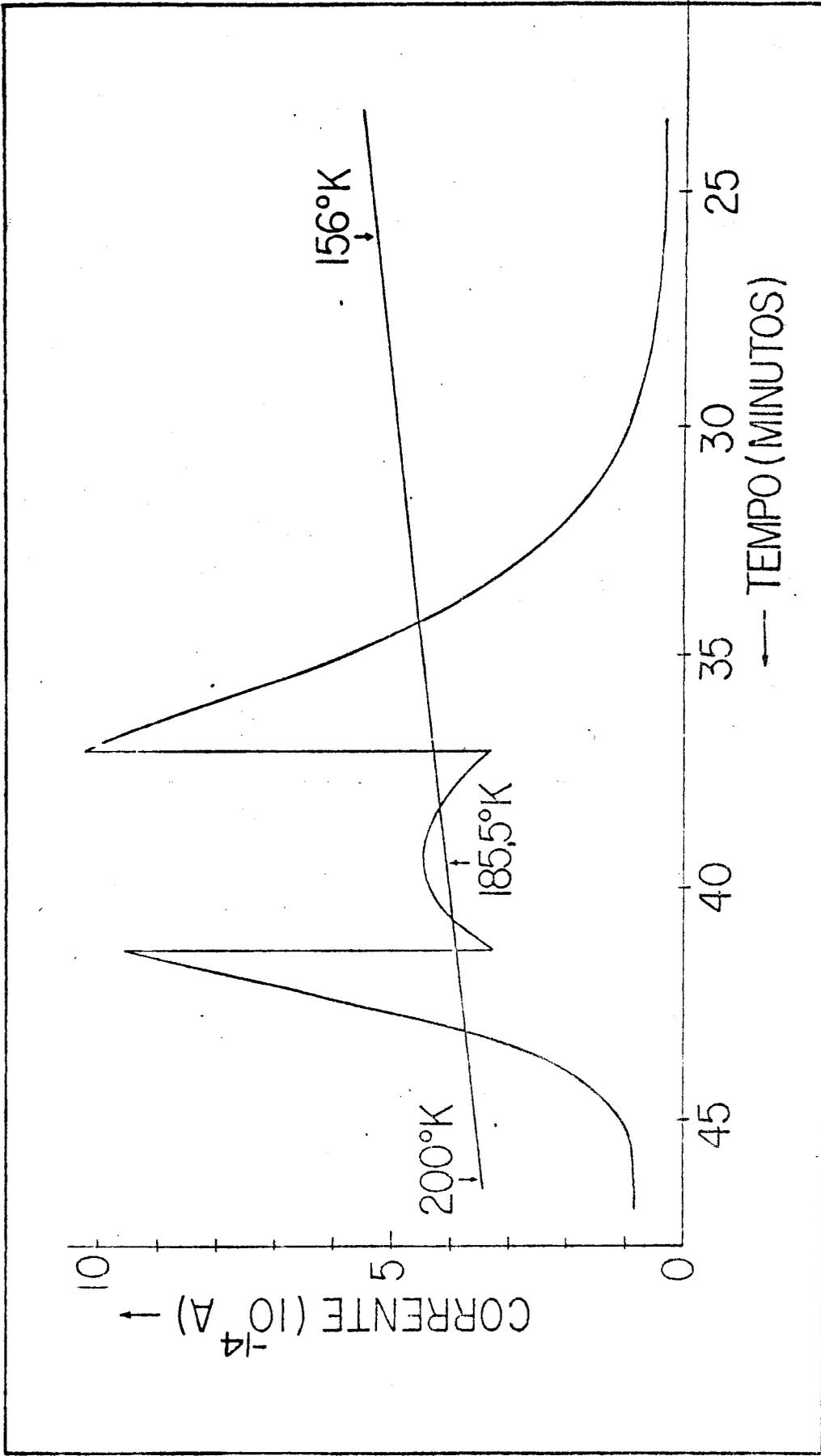


FIG.14- I.T.C. no sistema $KI:10^{-3} Ca^{++}$

- Temperatura de polarização - $T_p = 186^\circ K$
- Tempo de polarização - $t_p = 5 \text{ min.}$
- Campo aplicado - $800 \text{ V/mm} < E < 1200 \text{ V/mm}$

dos sistemas seguintes, para serem apresentados no capítulo posterior.

(b) Sistema KI:0,1% KBr:10⁻² Ca⁺⁺

No caso dos cristais mistos a polarização era feita sempre em mais do que uma temperatura, devido à existência de outros picos. No caso particular do sistema KI:0,1 KBr:10⁻² Ca⁺⁺ estas temperaturas foram T_{p1} = 188^oK, e T_{p2} = 140^oK. O campo elétrico e o tempo de polarização são idênticos aos da amostra anterior.

O pico em baixa temperatura (b) em todas as medidas feitas sempre foi muito pequeno comparado ao pico de alta temperatura (a) pelo fato da concentração de Br⁻ ser pequena e também por um outro motivo que discutiremos no capítulo seguinte.

O melhor resultado conseguido está mostrado na Figura 15. Pelos métodos convencionais não seria possível analisar o pico (b) com precisão razoável, já que ele é demasiado pequeno. No entanto, com o auxílio do computador eliminamos este problema.

Os valores de energia e tempo de relaxação que correspondem aqueles picos são:

pico (a) H_a = (0,53±0,02) ev
 τ_a = (1,6.10^{-12±1}) seg.

pico (b) H_b = (0,38±0,02) ev
 τ_b = (3,3±0,8).10⁻¹² seg.

Neste sistema ainda foram feitas medidas com outras concentrações de Br⁻ e o que se obteve é que para concentrações acima de 1% o pico (a) não corresponde a um só tempo de relaxação mas a vários. Além disto existem picos intermediários a (a) e (b) como pode ser visto na Figura 16.

No caso em que a concentração de Br⁻ é 1% o pico em baixa temperatura tem uma área que é 13% do pico em alta temperatura.

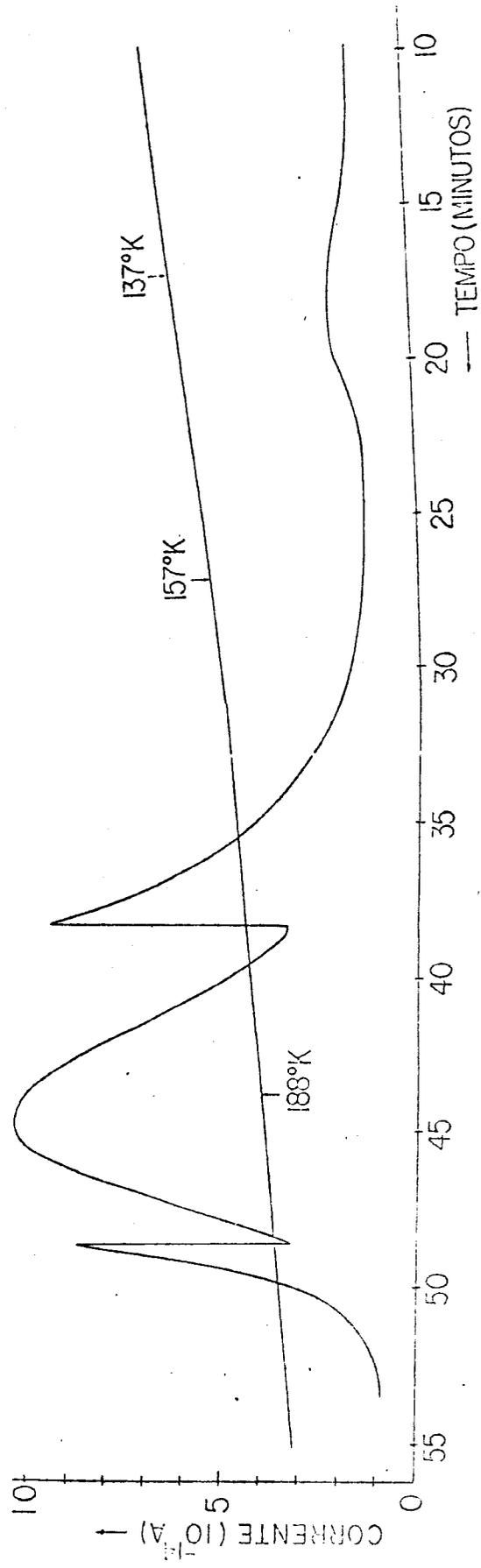
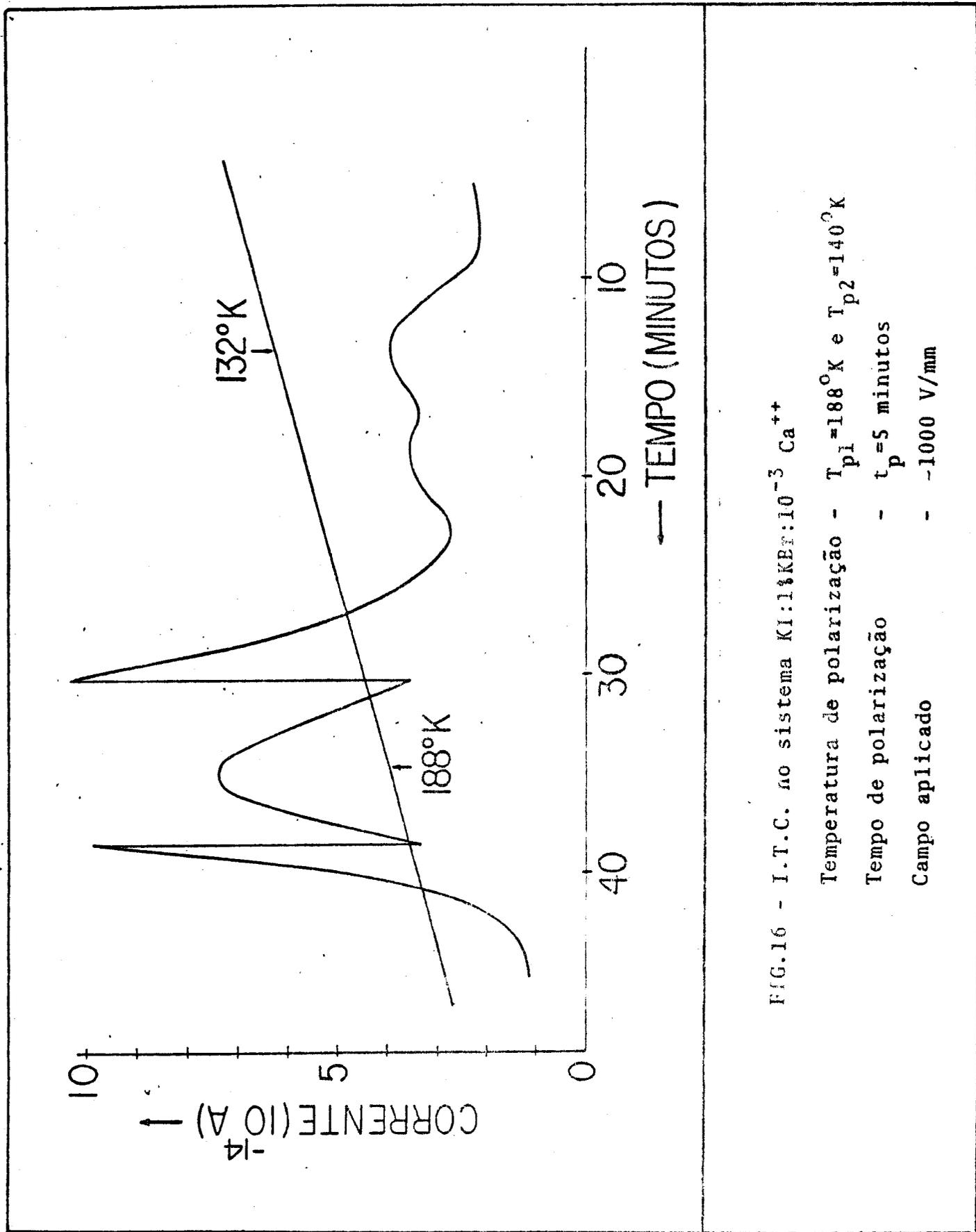


FIG. 15- I.T.C. no sistema $\text{KI:0.1KBr:10}^{-2} \text{Ca}^{++}$

Temperatura de polarização - $T_{p1} = 188^{\circ}\text{K}$ e $T_{p2} = 140^{\circ}\text{K}$

Tempo de polarização - $t_p = 5$ minutos

Campo aplicado - 1000 V/mm



(c) KI:1% KCl: 10^{-3} Ca⁺⁺

Apresenta um aspecto bastante interessante porque o pico em baixa temperatura é bem maior do que o do caso anterior. Ele chega inclusive a ter a mesma área que o pico em alta temperatura (a). Este fato, como veremos posteriormente, nos dará informações sobre o rearranjo do diagrama de barreiras de energia.

As temperaturas de polarização foram $T_{p1} - 195^{\circ}\text{K}$ e $T_{p2} - 120^{\circ}\text{K}$. O campo elétrico estático era da ordem de 900V/mm e o tempo de polarização $t_p - 10$ minutos para cada temperatura.

O I.T.C. deste sistema é visto na figura 17. Se compararmos com a curva da amostra anterior vemos que no caso em que o Cl^- é o anion estranho o pico (b) é deslocado para temperaturas mais baixas do que a do pico correspondente no sistema em que a impureza é o Br^- . Esta característica é uma evidência de que a energia de ativação para esta amostra deve ser menor do que a do caso anterior. De fato, pois obtivemos

$$\begin{aligned} \text{pico (a)} \quad H_a &= (0,57 \pm 0,01) \text{ ev} \\ \tau_a &= 1,5 \cdot 10^{-13 \pm 1} \text{ seg.} \end{aligned}$$

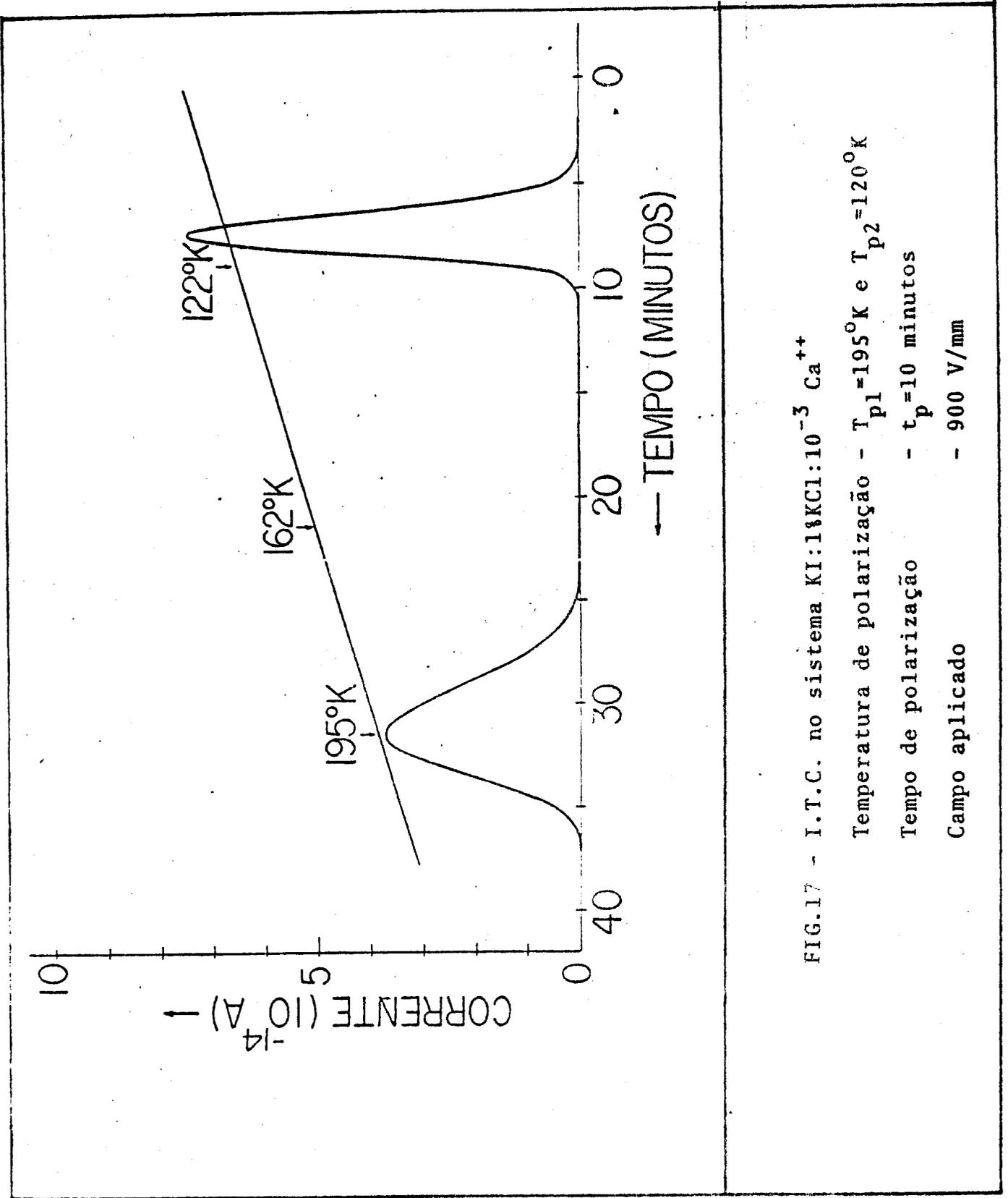
Para o pico (b) o resultado foi:

$$\begin{aligned} \text{pico (b)} \quad H_a &= (0,29 \pm 0,01) \text{ ev} \\ \tau_a &= 1,3 \cdot 10^{-11 \pm 0,5} \text{ seg.} \end{aligned}$$

Convém salientarmos que não existe picos intermediários entre os dois citados. Um outro fato importante é que cada um dos picos corresponde a um só tempo de relaxação.

(d) Sistema KI:3% KBr: 10^{-3} Ba⁺⁺

A figura 18 mostra o I.T.C. no sistema KI:3% KBr: 10^{-3} Ba⁺⁺. Podemos observar que existem vários picos superpostos e por isso a análise se torna difícil mesmo com o auxílio do computador, pois este só pode calcular um número máximo de 3 picos, como foi mencionado no capítulo anterior. Para contornar este problema usamos o recurso



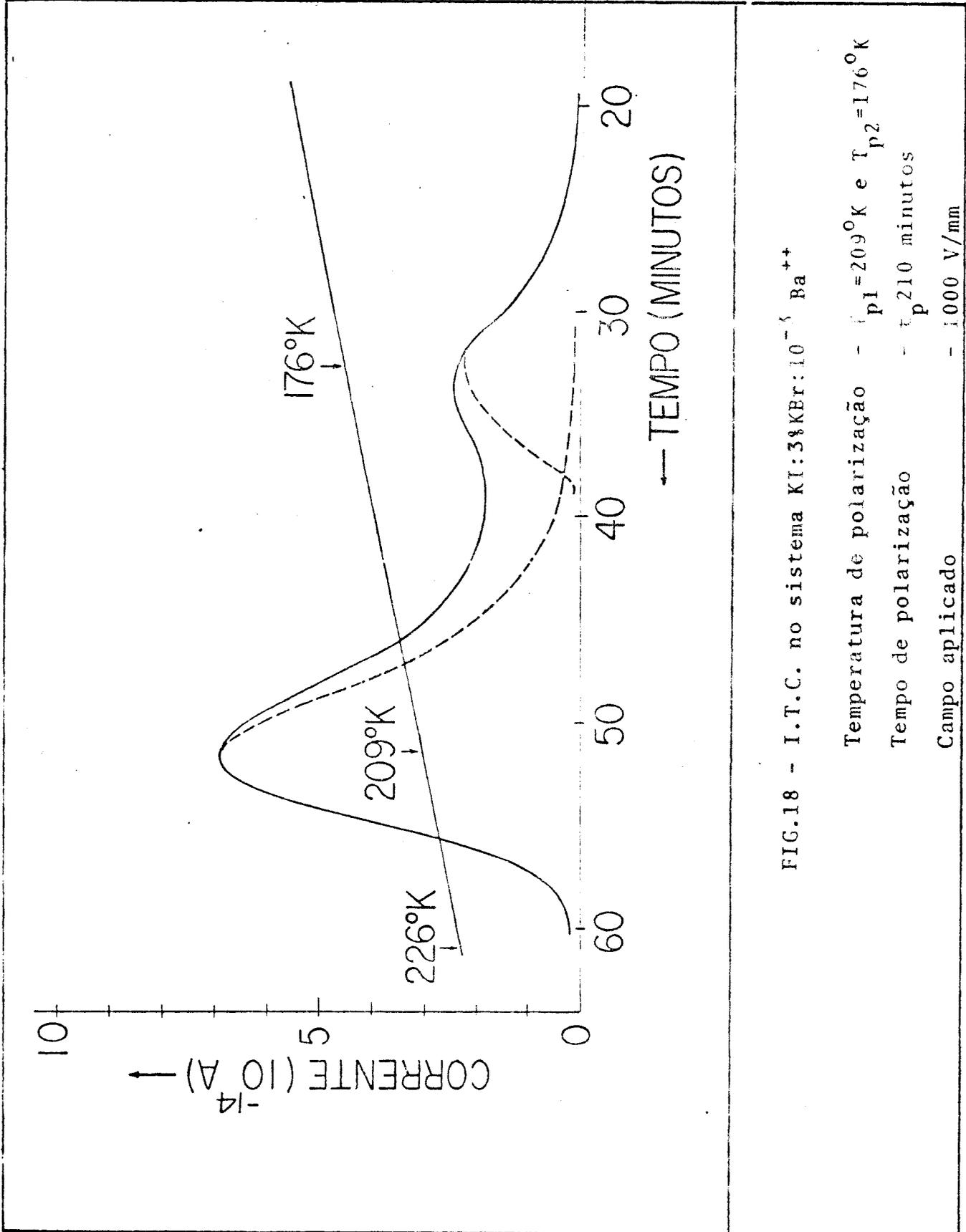


FIG.18 - I.T.C. no sistema KI:3%KBr:10⁻⁵ Ba⁺⁺

Temperatura de polarização - T_{p1} = 209°K e T_{p2} = 176°K

Tempo de polarização - t_p 210 minutos

Campo aplicado - 1000 V/mm

de analisar as laterais dos picos, as quais aparentemente eram relacionadas a um só tempo de relaxação, e procurar a melhor curva que servia para reproduzir aquela região, como é mostrado na Figura 18. Os resultados obtidos por este método não são tão precisos quanto os dos sistemas anteriores, mas dão uma idéia das energias associadas aos processos.

As temperaturas de polarização foram $T_{p1} = 209^{\circ}\text{K}$ e $T_{p2} = 176^{\circ}\text{K}$. O campo elétrico aplicado foi aproximadamente 1000 V/mm e o tempo de polarização da ordem de 10 minutos para cada temperatura.

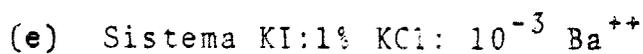
Os valores de energia e tempo de relaxação associados às duas laterais examinadas são:

pico (a) $H_a = 0,63 \text{ ev}$
 $\tau_a = 10^{-13} \text{ seg.}$

pico (b) $H_b = 0,44 \text{ ev}$
 $\tau_b = 7 \cdot 10^{-11} \text{ seg.}$

Os picos intermediários a (a) e (b) são atribuídos a outras possíveis posições relativas do Ba^{++} e Br^- e seus valores não podem ser determinados exatamente mas estão entre 0,63 e 0,44ev.

Neste caso a área do pico (b) é quatro vezes menor que a área do pico (a).



Já neste caso o pico em baixas temperaturas (b) tem uma área que é a metade do pico (a). Isto quer dizer que o pico (b) é relativamente maior neste sistema do que no anterior.

Comparando o resultado obtido neste cristal, que é mostrado na figura 19, como o do item (c) (KI:1% KCl:1% Ca^{++}) vemos que:

(i) nos dois casos os dois picos são bem separados, sendo que o pico (a) aparece em mais baixas temperaturas na amostra (c);

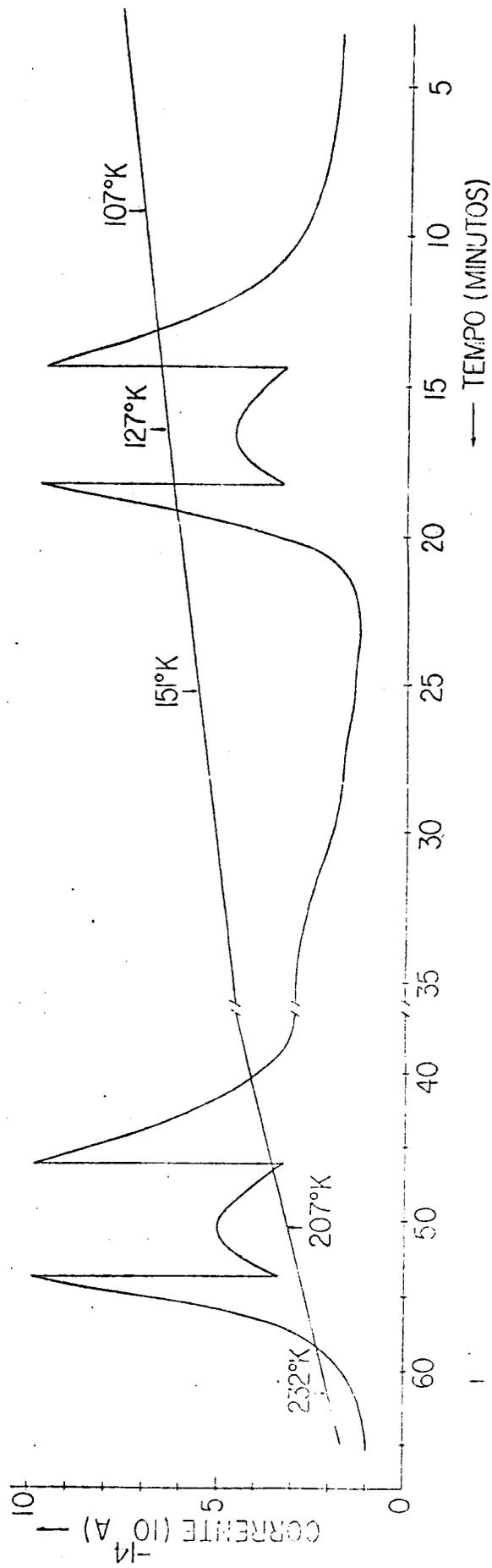


FIG.19 - I.T.C. no sistema KI:1%KCl:10⁻³Ba⁺⁺

Temperatura de polarização - T_{p1} - 207°K e T_{p2} - 127°K

Tempo de polarização t_p - 10 minutos

Campo aplicado 1000 V/mm

(ii) no presente sistema existe picos intermediários a (a) e (b) enquanto que no sistema do item (c) isto já não acontece;

(iii) o pico em baixa temperatura tem meia largura muito maior do que o do cristal KI:KCl:Ca⁺⁺.

Neste sistema os dois picos estão associados a mais de um tempo de relaxação. As análises feitas pelo computador mostram que eles são compostos de mais do que três picos, não sendo possível extrair valores numéricos nesta medida.

As temperaturas de polarização foram $T_{p1} - 207^{\circ}\text{K}$ e $T_{p2} - 127^{\circ}\text{K}$ para um campo elétrico de 1000 V/mm e tempo de polarização da ordem de 10 minutos para cada temperatura.

(f) Sistema KI:1% KCl:10⁻³ Sr⁺⁺

Novamente a existência de vários picos impediu-nos de encontrar os valores numéricos associados às curvas.

O resultado desta medida está mostrado na Figura 20. As temperaturas de polarização foram $T_{p1} - 197^{\circ}\text{K}$ e $T_{p2} - 113^{\circ}\text{K}$, o campo elétrico de 900 V/mm e tempo de polarização $T_p - 10$ minutos para cada temperatura.

Comparando com o sistema anterior nós vemos que aqui os picos intermediários são quase comparáveis em área com o pico (a) o que não acontecia no caso anterior. Além disso, o pico (b) tem 2 ou 3 picos laterais, que podem ser observados da Figura 20.

A área do pico em baixa temperatura corresponde a 70% da área do pico (a).

(g) Sistema KI:1% KCl: 10⁻³ Mg⁺⁺

Neste caso não foi possível observar nenhum pico de intervalo que vai desde a temperatura de nitrogênio líquido até a temperatura ambiente.

A explicação que vemos para este fato é que como o Mg⁺⁺ tem raio iônico muito pequeno, seu coeficiente de difusão é alto e assim sendo ele caminha rapidamente da região do cristal não perturbada pela impureza homovalente para a região em que está o centro captor. Isto deverá fazer com que o pico (b) fique bastante grande,

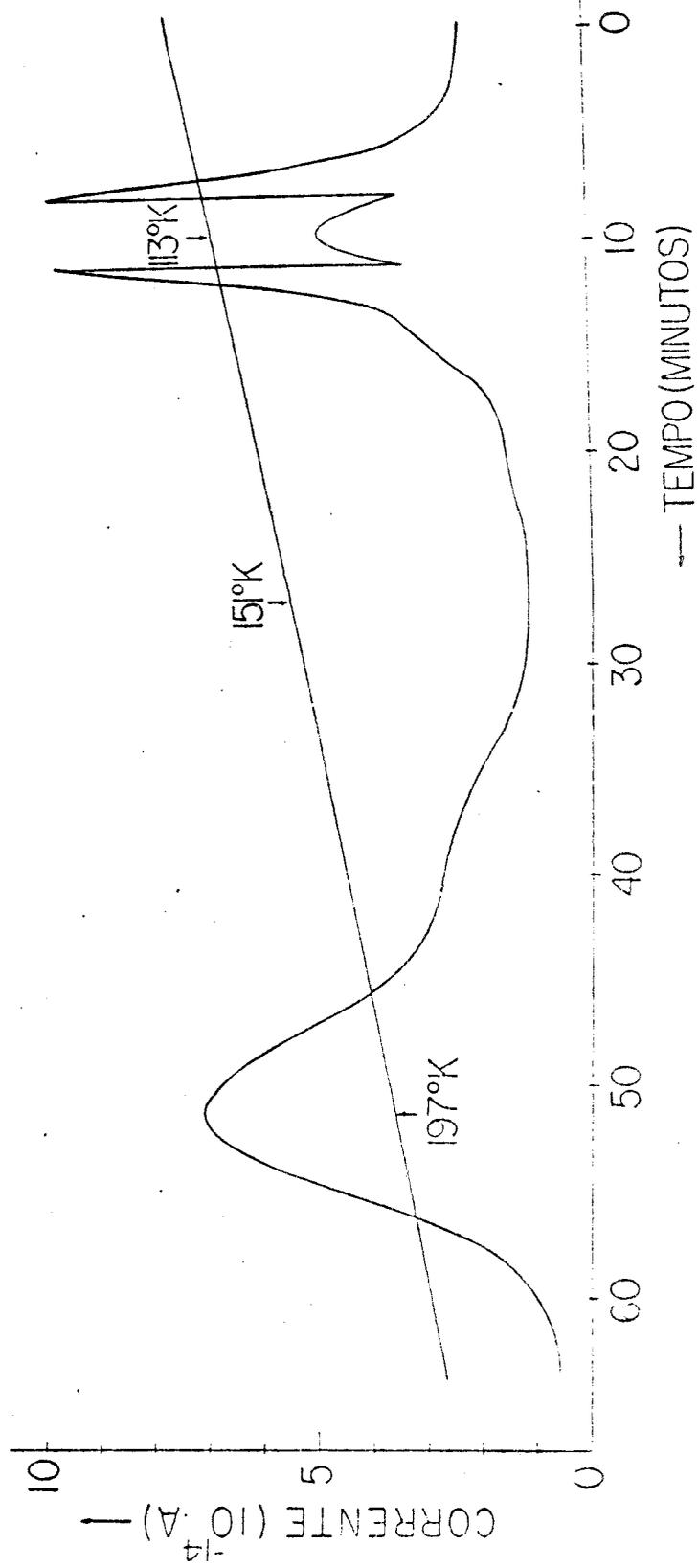


FIG.20 - I.T.C. no sistema KI:18KCl:10⁻³ Sr⁺⁺

Temperatura de polarização - T_{p1} - 197°K e T_{p2} - 113°K

Tempo de polarização - t_p - 10 minutos

Campo aplicado - 1000 V/mm

mas não pudemos comprovar este fato porque sua localização deve estar abaixo da temperatura de nitrogênio líquido.

OBSERVAÇÃO:- Não foi possível fazer medidas no sistema $KI:Ba^{++}$ porque não existe iodeto de bário (BaI_2) disponível comercialmente. No entanto dos resultados obtidos no sistema $KI:KBr:Ba^{++}$ vemos que a energia de ativação está próxima de 0,63 ev.

III.2- Medidas de difusão- comparação entre os vários sistemas

Este tipo de medida tem uma importancia fundamental para verificar a validade do modelo que será proposto no capítulo seguinte.

A amostra era submetida a tratamento térmico dentro do próprio criostato, sob alto vácuo. De tempo em tempo sua polarização total, ou seja, o número de dipolos não precipitados, era medida. Assim, era possível traçar uma curva que representava o número de complexos I-V que contribuíam ao I.T.C.

Fazendo este estudo para vários sistemas, determinávamos como variava a velocidade de agregação de um com relação a outro. Desta forma era possível saber, por exemplo, como variava a velocidade de agregação, e conseqüentemente o coeficiente de difusão, quando se variava o raio iônico dos anions estranhos à rede.

O número de dipolos N é normalizado a N_0 , número de dipolos antes do início do tratamento. A temperatura de tratamento em todos os casos foi de $80^\circ C$. Os resultados são mostrados nas Tabelas III.1 e III.2 e nas figuras 21 e 22.

Nós achávamos a princípio que devido ao fato da impureza de raio iônico menor aumentar o efeito de correlação na difusão dos íons divalentes, estes iriam demorar um tempo maior para se encontrar e dimerizar. Assim sendo, com a introdução das impurezas, o cristal deveria levar um tempo maior para envelhecer, no entanto o que notamos foi exatamente o contrário.

A explicação que encontramos, e que será detalhada no capítulo seguinte, é que a impureza homovalente age como catalizador no processo de difusão, ou melhor dizendo, ela atua como cen -

TABELA III.1- Comparação entre as curvas de envelhecimento em cristais cuja impureza divalente é o Ca^{++}

tempo de envelhecimento (horas)	N/N_0		
	$\text{KI}:10^{-3} \text{Ca}^{++}$	$\text{KI}:0,1\% \text{KBr}:10^{-2} \text{Ca}^{++}$	$\text{KI}:1\% \text{KCl}:10^{-3} \text{Ca}^{++}$
0	1	1	1
6		0,25	
8,5	0,51		-0
10		0,14	
15,5	0,43		
19		0,1	
25	0,37		
34	0,37		

TABELA III.2- Comparação entre as curvas de envelhecimento em cristais cuja impureza divalente é o Ba^{++}

tempo de envelhecimento (horas)	N/N_0	
	$\text{KI}:1\% \text{KBr}:10^{-3} \text{Ba}^{++}$	$\text{KI}:1\% \text{KCl}:10^{-3} \text{Ba}^{++}$
0	1	1
7,5	0,75	0,4
35	0,75	-

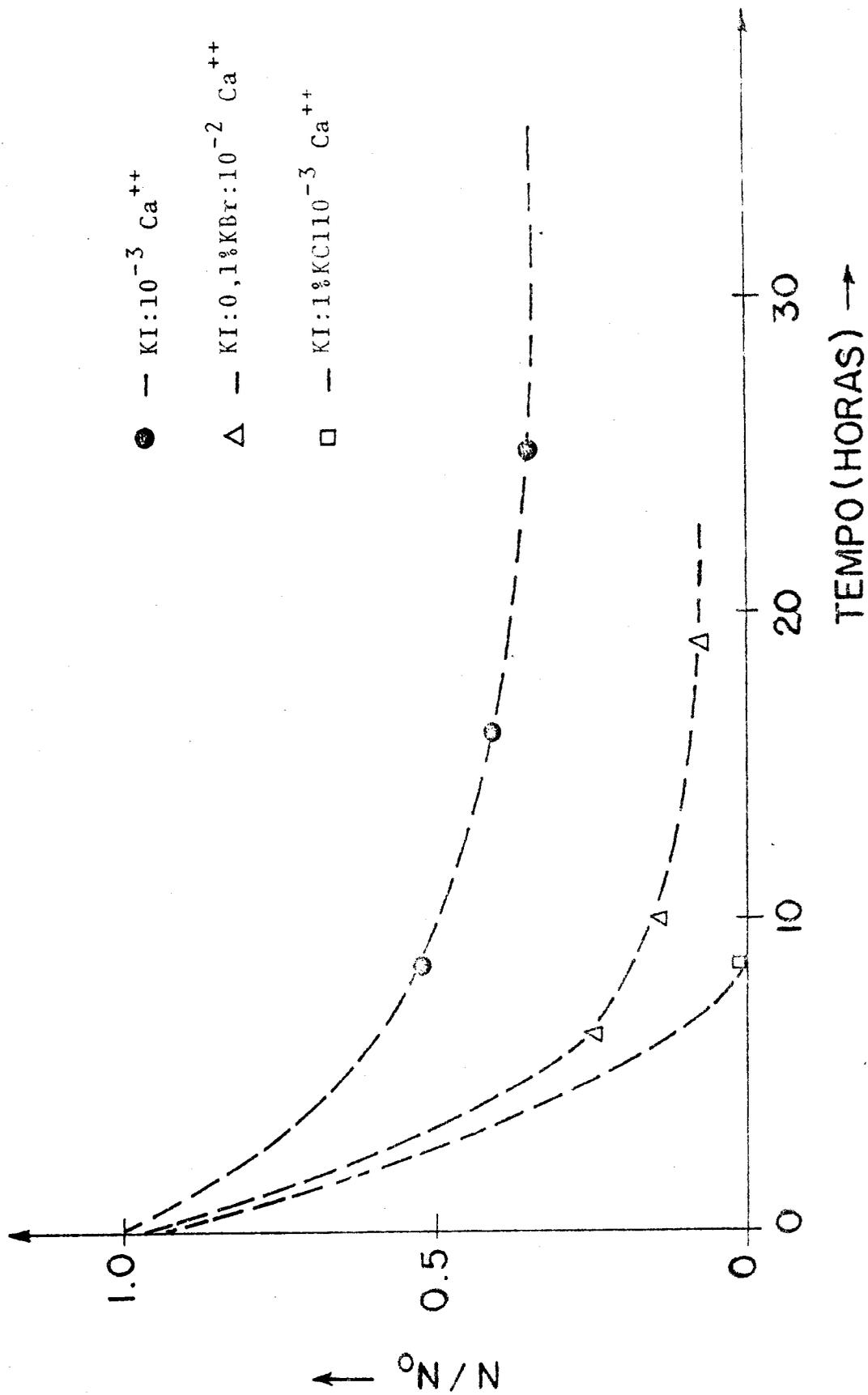


FIG. 21- Comparação entre as curvas de envelhecimento em cristais cujo divalente é o Ca⁺⁺.
Temperatura de tratamento: 80°C

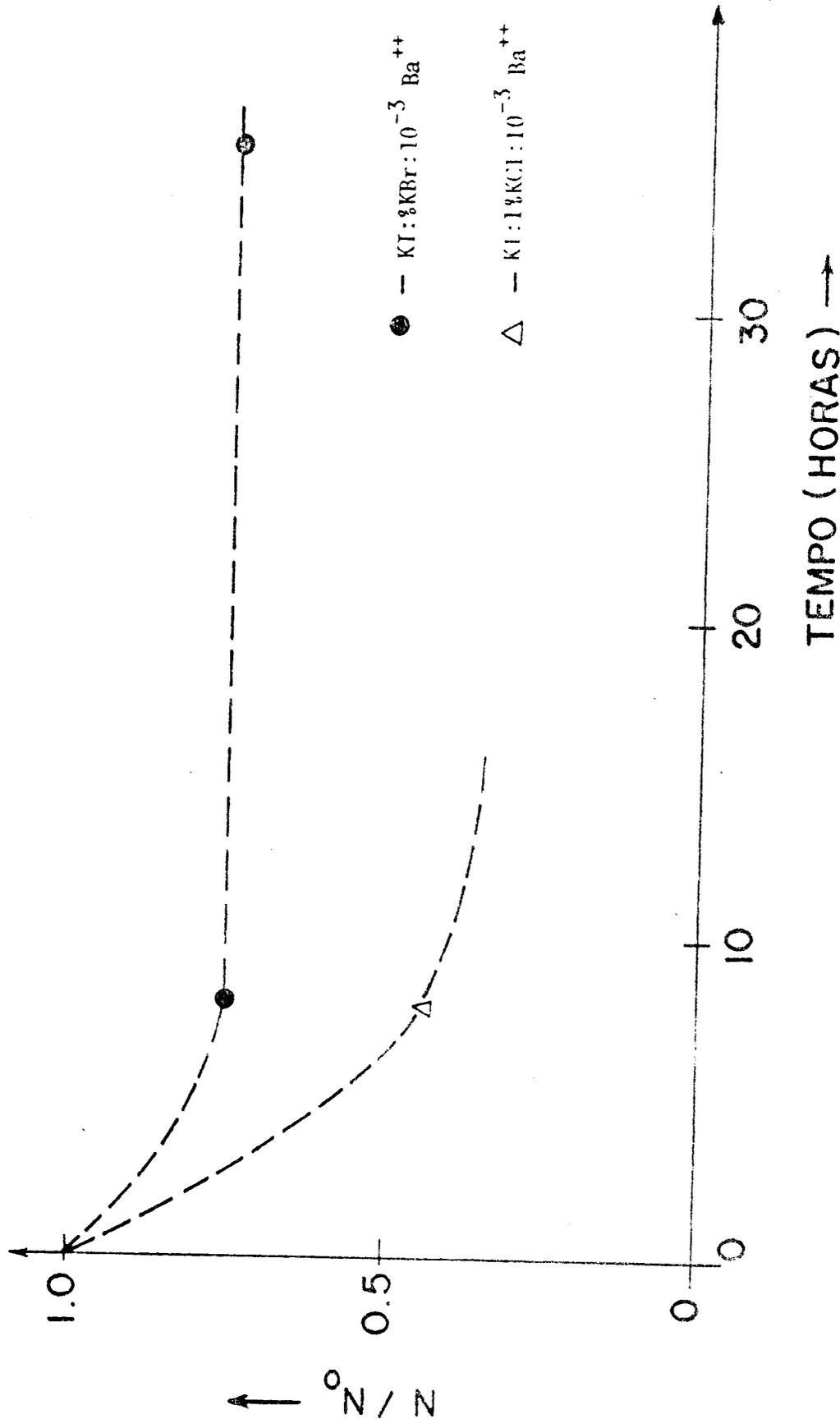


FIG.22 - Comparação entre as curvas de envelhecimento em cristais cujo divalente é o Ba⁺⁺.

tro para dimerização. É claro que isto depende das concentrações relativas das impurezas homovalentes e aliovalentes e um estudo bastante pormenorizado a este respeito seria recomendável.

III.3- Resenha de resultados experimentais

Antes de propormos um modelo para a captura de íons divalentes por anions de raio iônico pequeno, convém resumirmos todos os resultados experimentais relevantes para que se possa ver com clareza o que está ocorrendo.

Os valores numéricos obtidos para os vários sistemas estão mostrados na Tabela III.3.

Dela vemos que:

(i) o pico em baixa temperatura é maior no caso em que a impureza homovalente é o Cl^- , o qual tem raio iônico menor que o Br^- ;

(ii) para um determinado anion de raio iônico pequeno, por exemplo Cl^- , o pico em baixa temperatura é tanto maior quanto menor for o raio iônico do íon divalente;

(iii) no sistema $\text{KI}:1\% \text{KCl}:10^{-3} \text{Ca}^{++}$ temos dois picos bem definidos cada um correspondendo a um só tempo de relaxação e energia, por outro lado, quando o raio iônico do divalente ou anion estranho for maior do que os deste sistema, os picos são compostos e existem estados de energia intermediária.

(iv) quando a concentração de anions é muito pequena é possível obter ambos os picos relacionados a um só tempo de relaxação;

(v) o valor da energia de ativação perto do centro de captura é tanto menor quanto menor for o raio iônico do anion. Ele é também menor quanto menor for o raio iônico do íon aliovalente;

(vi) das medidas de difusão vemos que a velocidade de agregação é maior quanto menor forem os raios iônicos da impureza divalente e do anion estranho à rede. A primeira condição é fácil de

ser entendida porque o coeficiente de difusão diminui conforme se aumenta o raio iônico do átomo difusor;

(vii) as energias de ativação do pico (a) para os cristais mistos foram sempre maiores do que nos cristais puros, em concordância com os resultados obtidos na referência 21.

TABELA III.3- Resultados obtidos das curvas de I.T.C.

SISTEMA	PICO (a)			PICO (b)			RAZÃO ENTRE OS PICOS (a) e (b)	EXISTENCIA DE PICOS INTERME- DIÁRIOS
	H_a (ev)	τ_a (seg.)	T_m ($^{\circ}$ K)	H_b (ev)	τ_b (seg.)	T_m ($^{\circ}$ K)		
KI: $10^{-3}Ca^{++}$	0,49	10^{-11}	186	-	-	-	-	-
KI: $0,1\%KBr:10^{-2}Ca^{++}$	0,53	$1,6 \times 10^{-12}$	188	0,38	$3,3 \times 10^{-12}$	140	< 0,01	NÃO
KI: $1\%KBr:10^{-3}Ca^{++}$	*	-	188	*	-	132	0,13	Sim
KI: $1\%KCl:10^{-3}Ca^{++}$	0,57	$1,5 \times 10^{-13}$	195	0,29	$1,3 \times 10^{-11}$	120	1	NÃO
KI: $3\%KBr:10^{-3}Ba^{++}$	0,63	10^{-13}	209	0,44	7×10^{-11}	176	0,25	Sim
KI: $1\%KCl:10^{-3}Ba^{++}$	*	-	207	*	-	127	0,5	Sim
KI: $1\%KCl:10^{-3}Sr^{++}$	*	-	197	*	-	113	0,7	Sim

* Não foi possível conseguir os valores de energia e tempo de relaxação associados à curva por ser um pico composto por vários outros.

CAPÍTULO IV
DISCUSSÃO

Inicialmente analisaremos se são razoáveis os resultados conseguidos para as energias de ativação no caso dos cristais sem centros de captura. Para tal fim compararemos nossos resultados com o de outros cristais e veremos se eles obedecem a uma certa sequência lógica. Tal sequência relaciona as energias aos raios iônicos: para um dado cristal a energia de ativação será maior quanto maior for o raio iônico do átomo aliovalente.

A Tabela IV.1 reúne resultados conseguidos em vários sistemas e dela podemos concluir que os nossos resultados obedecem às regra acima citada.

TABELA IV.1- Fonte: P.Süptitz e J.Teltow ²⁸			
CRISTAL	H_0 (ev)	REFERÊNCIA	MÉTODO
KCl:Ca ⁺⁺	0,63	23	IIC
KCl:Sr ⁺⁺	0,66	23	IIC
KCl:Ba ⁺⁺	0,70	29	Perda dielétrica
KBr:Ca ⁺⁺	0,47	21	IIC e Perda dielétrica
KBr:Sr ⁺⁺	0,65	08	Perda dielétrica
KBr:Ba ⁺⁺	0,69	23	IIC
KI:Ca ⁺⁺	0,49	este trabalho	IIC
KI:Sr ⁺⁺	0,58	08	Perda dielétrica
KI:Ba ⁺⁺	0,63	este trabalho	IIC

Ainda com relação a resultados numéricos extraídos dos sistemas estudados, notamos da Tabela III.3 que os valores das energias de ativação do pico (α) no caso em que os cristais estão dopados com as impurezas de raio iônico pequeno são maiores do que as energias dos cristais puros. Isto acontece porque o anion estranho contrai em média o parâmetro da rede e esta contração faz com que

a energia aumente²¹. Considerando-se o efeito de diversos centros Cl^- em KI o efeito a longa distância do ion Cl^- é realmente o de uma compressão uniforme da rede. Entretanto para pequenas distâncias do ion Cl^- uma célula sofre distorção de sua forma cúbica havendo compressão em duas direções e distensão na outra. No caso dos cristais mistos, a energia de ativação do pico em alta temperatura foi chamada de H_a , enquanto que nos cristais puros demos-lhe o nome de H_0 apenas para distinguir que embora ambos correspondem a processos de relaxação de dipolos que se localizam longe dos anions, seus valores são levemente diferentes, como dissemos acima.

A parte central deste trabalho é discutir como um anion de raio iônico pequeno modifica o diagrama de energias de forma a causar a captura do íon divalente, e mais do que isto, aumentando sua velocidade de envelhecimento. Outro ponto importante é explicar como este diagrama pode influir na razão entre as áreas dos picos (a) e (b).

Tais picos aparecem da seguinte forma: quando o cristal está sendo tratado a 600°C os dipolos estão distribuídos ao acaso pois a temperatura é muito alta, perto do ponto de fusão do cristal (685°C) e assim sendo a agitação térmica não permitirá que um complexo permaneça capturado por outro complexo ou por um anion de raio iônico pequeno. Ao se diminuir a temperatura do cristal até a ambiente o coeficiente de difusão se reduz drasticamente e não existe praticamente nenhum movimento de complexos I-V dentro do cristal. Entretanto este processo de resfriamento demora algum tempo, cerca de 15 segundos, devido ao fato do coeficiente de condução térmica ser um número finito (se ele fosse infinito o resfriamento seria instantâneo). Nesse intervalo de tempo é possível que o par I-V ande vários angstroms e ocupe posições que contribuam para um pico ou outro. Podemos inclusive mostrar que o tempo de resfriamento da amostra durante o "quenching" é compatível com o tempo que um complexo levaria para andar de uma região qualquer no cristal até as vizinhanças do anionte pequeno. Para tal fim nós consideraremos as piores condições possíveis, que são (i) a não existência de forças de arrastamento e (ii) a suposição de que o dipolo está num ponto

o mais longe possível do centro de captura. Este ponto pode ser calculado para uma concentração de 0,1% de impurezas, por exemplo, notando que para cada anion pequeno introduzido existem 1000 anions da rede que cada um ocupa um volume correspondente a um cubo de $7,05 \text{ \AA}$ de aresta ($7,05 \text{ \AA}$ é o parâmetro da rede do KI). Supondo que os 1000 anions da rede formem uma esfera de volume $1000 \times (7,05)^3 \text{ \AA}^3$ e que a impureza homovalente ocupa o centro desta esfera, concluímos que a distância máxima que o divalente poderia estar do centro de captura é 44 \AA , que é a distância da borda ao centro da esfera. Para saber o tempo que um divalente levaria para se deslocar desta distância podemos usar a seguinte expressão

$$\frac{d_i}{2t} = D = D_0 e^{-H/kT} \quad (1)$$

onde d_i é a distância percorrida pela impureza no cristal durante o tempo t (d_i corresponde a coordenada do ponto de inflexão da curva de distribuição $e^{-x^2/4Dt}$) e D é o coeficiente de difusão à temperatura T . Nós não sabemos o coeficiente de difusão de um divalente numa matriz KI, mas podemos encontrar seu valor aproximado notando que o do Ca^{++} em KBr à temperatura de 400°C é cerca de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Como o KI tem parâmetro de rede maior que o KBr o coeficiente de difusão do Ca^{++} na matriz KI deve ser maior do que é na matriz de KBr. Suporemos que este valor esteja entre 10^{-8} e $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Nestas condições, o tempo correspondente a um deslocamento de 44 \AA será de 22 a 220 segundos, o que nos dá um valor razoável levando em conta termos usado as piores condições. Desta forma concluímos que não existe impedimento, devido ao fator tempo, de que o complexo I-V atinja posições próximas ao centro de captura durante o "quenching".

Um fato interessante e que se nota logo de início é que na maioria dos sistemas estudados, o pico em baixa temperatura tem uma área grande demais para um número tão reduzido de impurezas homovalentes. O melhor exemplo que podemos apontar é o do cristal (c)-KI:1% KCl: 10^{-3} Ca^{++} - de onde nós vemos que apesar da rede conter a-

penas 1 átomo de Cl^- para cada 1000 átomos de iodo, os dois picos tem a mesma área. Isto nos leva a afirmar que existe uma probabilidade maior que a randômica de que o complexo I-V se localize perto do centro de captura.

Para reforçar este argumento podemos fazer o mesmo tipo de cálculo desenvolvido na referência 21. Assumiremos que:

- (a) os centros de captura (Cl^- , Br^-) ocupam lugares da rede ao acaso;
- (b) não existem picos intermediários, isto é, a desorientação de cada dipolo contribui apenas para os picos (a) ou (b);
- (c) o momento de dipolo elétrico é o mesmo, quer o par I-V esteja longe do centro de captura ou preso por ele. Assim sendo, a razão entre as áreas dos picos (a) e (b) mede a razão entre os números de ocupação ou probabilidade destas duas configurações;
- (d) a probabilidade de que o complexo I-V esteja aprisionado pelo anion é randômica, isto é, as posições perto do centro de captura não são preferenciais.

As posições ao redor do divalente que devem estar ocupadas por anions da rede para que o dipolo relaxe como pico (a) são as dos 6 vizinhos mais próximos. Chamando de C a concentração de anions estranhos e de $(1-C)$ a do iodo, o número de ocupação na configuração (a) será $p_a = (1-C)^6$ e conseqüentemente a da (b) será $(1-p_a)$. A razão entre estes dois valores dará a razão entre as áreas dos picos, como dissemos em (c).

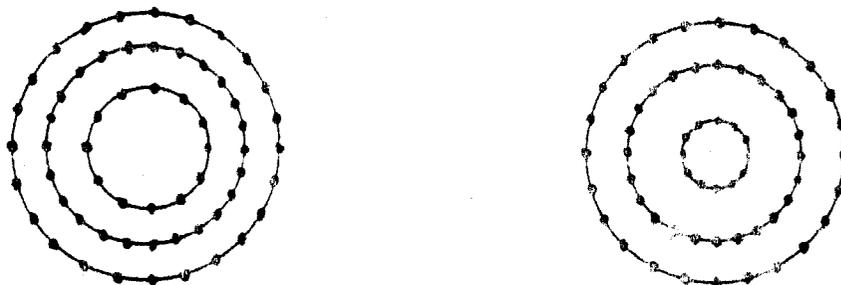
Para o sistema $\text{KI:1\%KCl:10}^{-3}\text{Ca}^{++}$, a fração molar de anions minoritários será 0,001, de forma que a razão entre os picos será 166. Isto significa que deveríamos esperar um pico de alta temperatura muitíssimo maior que o de baixa, no entanto os resultados experimentais mostram que os dois são de áreas iguais, levando-nos a concluir que a hipótese (d) é incorreta, isto é, existe uma probabilidade muito maior que a randômica de que o complexo I-V esteja perto do anionte.

Do que foi discutido no Capítulo I, item I.3, apenas uma "driving force" pode obrigar o complexo I-V a se deslocar numa direção preferencial e com isto fazer com que as posições próximas ao

centro captor fiquem com uma grande probabilidade de serem ocupadas. Isto nos leva a propor um modelo para o diagrama de energias que tem inclinações na linha de base. Além disto, as deformações produzidas na rede pela introdução do anionte fazem com que as barreiras de energia aumentem ou diminuam conforme o parâmetro de rede diminua ou aumente. Nós não podemos estabelecer uma sequência quanto ao tamanho das barreiras de energia, eles dependerão do caminho no qual o divalente se difundir, como mostraremos em seguida. Para as inclinações da linha de base acontece a mesma coisa. O que nós podemos garantir é que se o movimento da impureza tivesse apenas a direção radial tanto as barreiras de energia como as inclinações da linha de base iriam aumentando conforme se aproximasse do centro de captura. Isto é fácil de ser compreendido, basta tomarmos uma série de esferas concêntricas na rede, cada uma distando um parâmetro de rede da outra e contendo um certo número de anions na superfície, e analisarmos o que acontece com a distância entre elas ao se introduzir no centro um anion com raio iônico pequeno. É sabido^{30,31} que a variação de volume é a mesma para qualquer das esferas e isto só é possível se as que estiverem mais internas se deformarem mais. Muito longe do centro de captura as esferas quase não se deformam e muito perto a deformação radial é grande. Como resultado disto temos duas mudanças de parâmetros de rede (Figura 23): (a) radialmente o parâmetro de rede aumenta conforme se aproxima do anionte pequeno, (b) na superfície das esferas o parâmetro de rede diminui pois a área diminui e o número de anions naquela superfície continuou o mesmo. Conclusão: se a difusão é radial as barreiras de energia são maiores para as posições mais próximas do centro de captura, por outro lado se o complexo estiver percorrendo uma trajetória sobre uma das superfícies esféricas, quanto mais perto do anionte ele estiver menor será a barreira de energia para seu movimento.

O modelo de diagrama de barreiras de energia para difusão puramente radial está mostrado na figura 24. Dela vemos que as inclinações da linha de base, bem como as alturas das barreiras diminuem conforme se afasta do centro de captura. Longe deste o dia -

FIG.23- A deformação produzida pelo ion pequeno na rede faz com que radialmente aumente o parâmetro de rede mas diminua transversalmente.



grama volta a ser simétrico tal qual o do cristal puro (Fig.3).

Na Figura 24 nós consideramos apenas 3 barreiras com energias distintas de H_a e H_b , mas na verdade este número, bem como as inclinações F_i , são determinados pela diferença entre os raios iônicos do anion da matriz e do que foi introduzido como impureza. Quanto maior for esta diferença, maior será a deformação na rede e conseqüentemente maiores as inclinações das linhas de base do diagrama.

O modelo do diagrama de energias está proposto. Resta agora explicar os resultados experimentais baseados nele.

A primeira evidência da validade do modelo está no fato de que os picos em baixa temperatura eram maiores no caso em que a impureza era o Cl^- . Isto está em pleno acordo porque seu raio é menor que o do Br^- e desta forma a deformação ao seu redor é maior, fazendo com que a uma distância relativamente grande já haja inclinação na linha de base. A consequência disto é que o raio de ação do Cl^- é maior que o do Br^- e a velocidade de arrastamento também, pois as "driving forces" são maiores.

Podemos fazer alguns cálculos aproximados a este respeito pois sabemos³⁰ que a deformação produzida em cada esfera pelo anionte tem uma dependência $1/r^2$ para $r > r_2$ e sua intensidade é dada por³¹:

$$H_1 > H_2 > H_3 > H_a > H_b$$

$$F_1 > F_2 > F_3 \dots$$

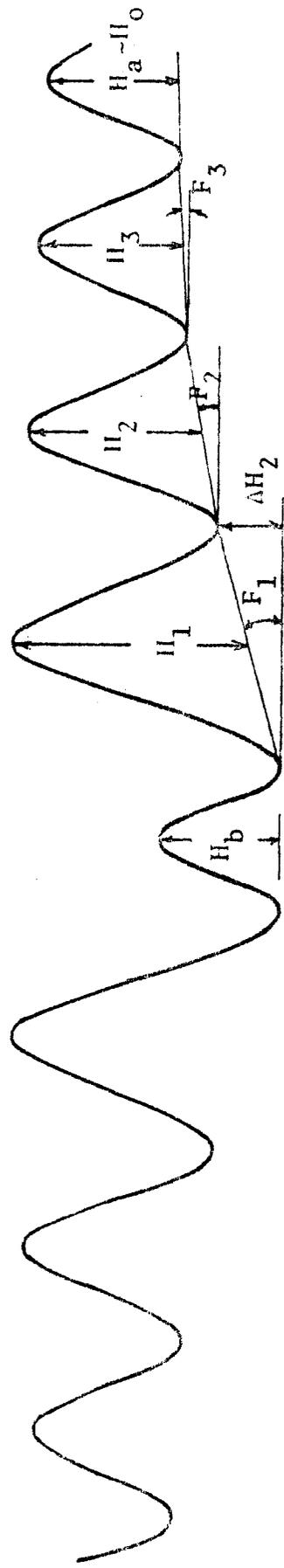


FIG. 24 - Diagrama de barreiras de energia na vizinhança do anion de raio iônico pequeno

$$C = (r_2 - r_1) r_2^2 \frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \quad (2)$$

onde r_1 e r_2 são respectivamente os raios do anion estranho e do anion da rede e σ é a razão de Poisson ($\sigma=1/4$ para halogenetos alcalinos). A diferença $(r_2 - r_1)$ é igual a $0,21 \text{ \AA}$ para o Br^- e $0,36 \text{ \AA}$ para o Cl^- . Vamos fazer a hipótese de que as inclinações F_i estão diretamente relacionadas às diferenças dos parâmetros da rede deformada e não deformada. Assim, quando a variação do parâmetro de rede se tornar relevante a "driving force" também será importante. A variação do parâmetro de rede é dada por:

$$\Delta a = \frac{\partial u}{\partial r} \cdot a = \frac{2}{3} (r_2 - r_1) \frac{r_2^2 a}{r^3} \frac{(1+\sigma)}{1-\sigma} \quad (3)$$

As variações introduzidas no parâmetro de rede pelo Br^- e Cl^- estão mostradas na figura 25. As curvas traçadas são contínuas, mas os pontos que tem significado físico são aqueles nos quais existem átomos.

Considerando que durante o tempo no qual o cristal está a 600°C a distribuição dos complexos na matriz é randômica, podemos definir um raio de ação efetivo tal que todo complexo que estiver no seu interior caminhará na direção do centro de captura ao se resfriar a amostra. Para encontrar tal raio podemos raciocinar da seguinte forma: a razão entre os picos (a) e (b) dá a razão entre os números de dipolos que estão longe do centro captor e perto deste. Pela definição de raio efetivo, o número de dipolos que está perto do anionte é o número de dipolos que havia dentro da esfera de raio efetivo quando a amostra estava a 600°C e os complexos que contribuiriam para o pico (a) estariam fora. Logo, a razão entre os picos (a) e (b) dá a razão entre o volume da esfera efetiva e o volume ocupado pelos dipolos que estão na configuração (b). Para encontrar este último volume basta lembrar que cada anionte ocupa na rede uma esfera de raio 44 \AA para uma concentração $0,1\%$, de forma que o volume da esfera crítica subtraído do volume da esfera de 44 \AA de raio

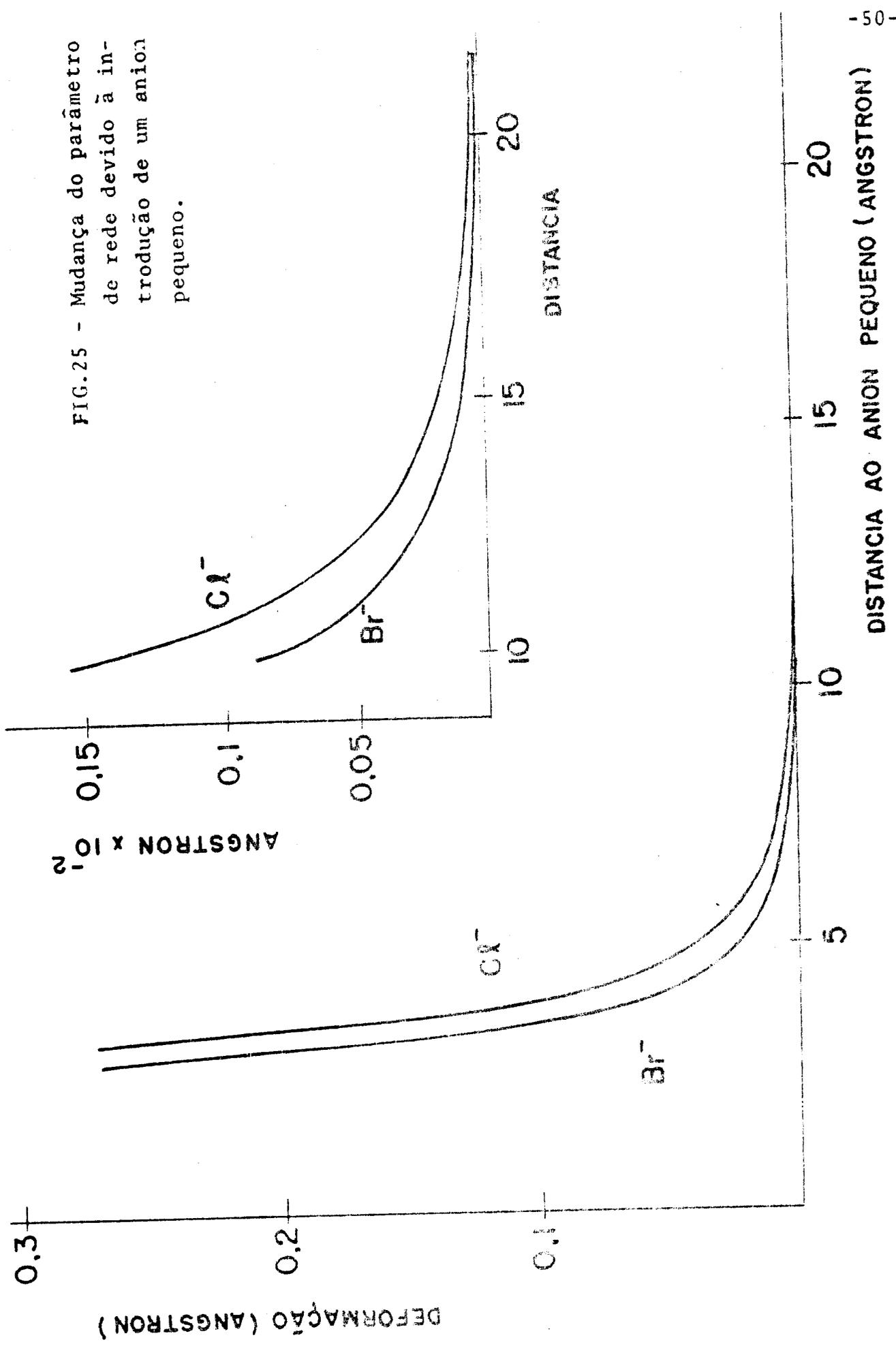


FIG.25 - Mudança do parâmetro de rede devido à introdução de um anion pequeno.

resulta no volume ocupado pelos dipolos que não caminham para o centro captor.

No caso do sistema (d)-KI:1%KBr:10⁻³Ca⁺⁺ - a razão entre os picos (b) e (a) era 0,15. Igualando esta razão à razão dos volumes mencionados acima temos

$$0,15 = \frac{\frac{4\pi}{3} r_{ef}^3}{\frac{4\pi}{3} (44)^3 - r_{ef}^3}$$

de onde concluímos que para o Br⁻ o raio efetivo é 23 Å, que corresponde a 3 camadas de anions ao seu redor.

O raio de ação efetivo do Cl⁻ na matriz KI pode ser obtido pelo mesmo processo ou então supondo que tanto no caso do Br⁻ como no do Cl⁻, temos a mesma deformação na rede quando $r=r_{ef}$. (mesma "driving force" pois ela está ligada diretamente a Δa). Desta forma, basta ver através da Figura 25 qual é a deformação que corresponde a 23 Å no caso do Br⁻ e em seguida observar qual raio corresponde a esta mesma deformação no caso do Cl⁻. Por este processo encontra-se um raio efetivo de 28 Å enquanto que pelo método dos volumes obtém-se 33 Å, havendo portanto um desvio de 20% entre os valores calculados através de um método ou outro. O que realmente importa é que o raio efetivo do Cl⁻ engloba cerca de 4 camadas de anions.

Devido ao fato de haver arrastamento, o fluxo de complexos na direção dos anions minoritários é maior do que seria se a difusão fosse randômica. Levando ainda em conta que para concentrações pequenas de Cl⁻ ou Br⁻ eles podem servir como centros de dimerização, o envelhecimento do cristal misto deve ser processar muito mais rapidamente que o do puro. Isto está em concordância com os resultados obtidos nas experiências de difusão.

Para analisar o papel dos ions divalentes devemos ter em mente que a expressão para o fluxo de impurezas difusoras é composta por um termo proporcional à velocidade de arrastamento e outro proporcional ao coeficiente de difusão (eq. I.11). Já discutimos como um anionte pequeno pode aumentar o fluxo de complexos por meio de uma for

ça de arrastamento. Agora vemos que o fluxo será maior quanto maior for o coeficiente de difusão, ou seja, quanto menor for o raio iônico do íon divalente. Isto explica os resultados colhidos em medidas de difusão que quanto menor o raio iônico da impureza aliovalente, maior a velocidade de envelhecimento. Explica também o fato de que para um certo anionte, o pico (b) é maior para os divalentes de menor raio.

Numa certa matriz, para haver um fluxo grande na direção dos centros de captura é necessário que ambas as impurezas, aliovalente e homovalente, tenham raios iônicos pequenos. É o caso da amostra contendo Cl^- e Ca^{++} . Nela além do pico (b) ser bastante grande, é associado a um só tempo de relaxação, indicando a existência de uma configuração com alto grau de preferência, que são as posições mais próximas do centro de captura.

Já no caso em que o íon divalente é o Mg^{++} , cujo raio iônico é menor que o do Ca^{++} , a situação é mais drástica, o coeficiente de difusão é tal alto que aqueles átomos caminham rapidamente para os centros de captura, ou dimerizam-se mesmo longe deles. Foi devido a isto que não observamos o pico (a) neste sistema. O pico (b) deve estar em temperaturas abaixo da do nitrogênio líquido, pois como dissemos no final do capítulo anterior, quanto menor o raio do divalente, menor a energia H_b . Note que a presença do Mg^{++} foi confirmada através de espectroscopia de absorção atômica.

Para os divalentes de raio iônico maior (Sr^{++} , Ba^{++}) ou para aniontes grandes (Br^-), o fluxo na direção dos centros de captura é menor e é possível observar posições intermediárias durante o processo de difusão. Quando o dipolo relaxa de uma maneira tal que o pulo da vacância é na direção radial obtinham-se contribuições ao pico (a) de forma que ele torna-se composto por vários processos de relaxação. Por outro lado, quando a vacância realiza um pulo que não é na direção radial ela vê um parâmetro de rede maior e consequentemente uma energia de ativação menor, que dá origem aos picos intermediários.

Outro fato que resta explicar é porque para pequenas concentrações de aniontes obtém-se um pico em baixa temperatura as-

sociado a um só tempo de relaxação, enquanto que para concentrações um pouco maiores já aparecem picos intermediários. Notemos que existem muitas posições na rede nas quais o complexo I-V pode relaxar como pico intermediário. Chamemos de n estas posições. Para uma dada concentração C a probabilidade de que o complexo relaxe como pico intermediário será proporcional a $(C)^n$. Ao mudar esta concentração para $C' (<C)$ esta probabilidade também muda de tal sorte que a razão entre as probabilidades final e inicial será: $p_{C'}/p_C = (C'/C)^n$. Como n é muito grande e $C'/C < 1$ teremos $p_{C'}/p_C \ll 1$, isto é, ao se diminuir a concentração de impurezas a probabilidade de que o complexo I-V relaxe contribuindo para o pico intermediário diminui drasticamente. Isto já não acontece na configuração final (divalente vizinho ao anion) pois o número de posições acessíveis é consideravelmente menor.

Finalmente devemos comentar que um fato extremamente importante que foi posto de lado no decorrer desta discussão. É sobre a deformação causada na rede pelo íon aliovalente. Nas atuais circunstâncias é impossível definir qual o papel que estas deformações teriam no mecanismo de difusão. Poderia acontecer, por exemplo, que ao ser capturado pelo anionte o divalente deformaria ainda mais a rede, reforçando o efeito das "driving forces". No entanto, comentar alguma coisa sobre estas deformações seria pura especulação pois ainda não existe a necessária base experimental. Tal base seria conseguida fazendo-se um estudo minucioso da velocidade de envelhecimento para várias concentrações relativas de aniontes e divalentes e para diferentes temperaturas.

CAPÍTULO V CONCLUSÕES

Embora nossos resultados tenham sido mais qualitativos que quantitativos acreditamos que a presente abordagem do problema de aprisionamento de impurezas divalentes por anions de raio iônico pequeno esclareceu muitos pontos concernentes à difusão do íon numa rede perturbada pela introdução de uma impureza bastante reduzida. Foi possível definir um raio efetivo que caracteriza a ação do centro de captura de tal forma que assim que o par I-V penetra na esfera definida por ele ganha uma velocidade de arrastamento cada vez maior até atingir as posições vizinhas do anion minoritário.

Dos sistemas estudados, o que melhor serviu ao propósito de determinação de valores de energia foi aquele que continha Cl^- e Ca^{++} pois os picos eram ambos associados a um só processo de relaxação. Um outro sistema bastante interessante e que deve merecer novos estudos é aquele cujo divalente é o Mg^{++} e o anionte o Cl^- porque aparentemente existe apenas o pico em baixa temperatura.

O diagrama de barreiras proposto parece ser bom pois consegue explicar todos os resultados obtidos tal como, razão entre picos, tempo de envelhecimento, picos intermediários, etc.

Uma crítica que pode ser feita a este trabalho é a da não consideração das deformações produzidas na rede pela impureza divalente. Isto pode realmente introduzir algumas mudanças na interpretação dos resultados, mas como dissemos anteriormente, só de pois de fazer análises detalhadas em sistemas com diferentes concentrações poderemos apontar o papel de tais deformações no mecanismo de difusão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como decorrência deste trabalho novas possibilidades de estudos foram acrescentadas às já existentes. Tais estudos não foram incluídos no presente trabalho porque são relativamente minuciosos e requereriam um tempo demasiadamente longo para serem concluídos. Podemos citar os seguintes:

(i) estudo rigoroso do envelhecimento do cristal para várias temperaturas e várias concentrações de impureza. Uma análise bem detalhada seria interessante no sentido de levantar as dúvidas existentes quanto à cinética de aglomeração dos dipolos²⁰;

(ii) medida através de perda dielétrica do valor ($\Delta H + H_1$) que é a barreira de energia que a vacância vê ao pular da posição bem próxima do anion à posição seguinte. Como sabemos aproximadamente o valor de H_1 podemos determinar ΔH e usá-lo para determinar o valor de F_1 . É claro que necessitamos conhecer o parâmetro de rede na vizinhança imediata do anionte, mas isto não é difícil de se obter^{30,31};

(iii) o intervalo de temperaturas acessível pode ser extendido até temperaturas próximas do hélio líquido.

Desta forma seria possível estudar casos críticos de divalentes e aniontes muito pequenos (Mg^{++} e H^- , respectivamente).

(iv) a análise da influência do centro de captura em processos de termoluminescência seria também interessante no sentido de poder contribuir para a elucidação do mecanismo de recombinação do par eletrôn-buraco perto do divalente. O fenômeno de termoluminescência é muito usado em dosimetria, pois ao se irradiar uma amostra com radiação x ou γ , existe a formação de muitos pares eletrôn-buraco, os quais ficam presos na rede. Os buracos gerados causam o aparecimento de bandas de absorção ótica no ultra violeta. Essas bandas são conhecidas como bandas V³². Ao se aquecer a amostra eles difundem pela rede e recombina-se perto do íon divalente. Medindo a luminescência produzida pela recombinação estaremos medindo

do o número de pares elétron-buraco existentes na amostra.

O mecanismo dessa recombinação não é muito conhecido e talvez, a presença do anionte perto do divalente possa contribuir para maior compressão do problema. As modificações das bandas de absorção do centro V também poderiam ser estudadas.

(v) um outro trabalho que pode ser sugerido está ligado à produção de centros F. É sabido que a presença de íons divalentes aumenta sobremaneira a eficiência da produção de centros F ao se irradiar a amostra com ultra violeta ou raios-X. A influência dos anions captadores nesta eficiência é um trabalho que pode ser desenvolvido.

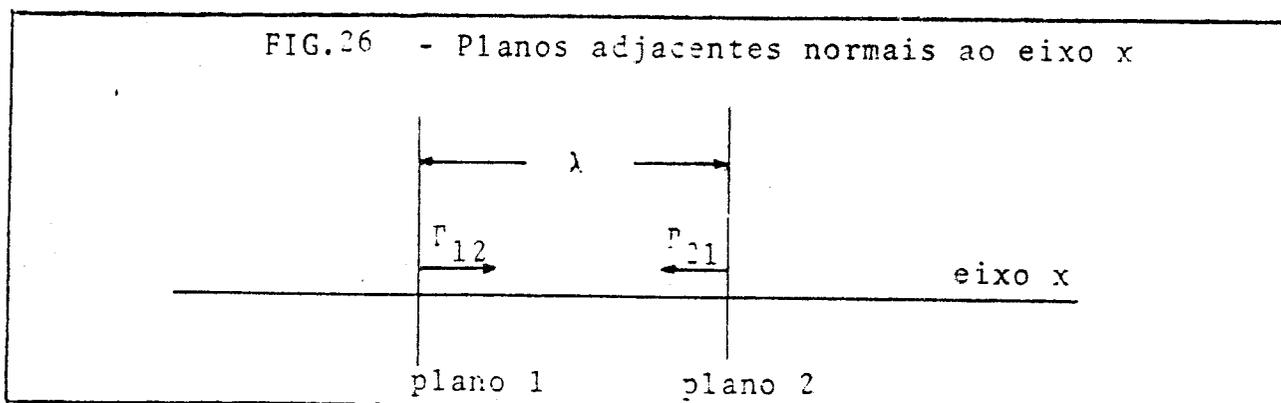
APÊNDICES

Nesta secção demonstraremos algumas expressões que foram citadas no Capítulo I. Tais cálculos, embora interessantes, não foram incluídos lá para que o capítulo não ficasse demasiadamente longo. Os resultados que demonstraremos estão divididos em dois apêndices: no primeiro é obtido o coeficiente de difusão para movimento randômico de duas maneiras diferentes e também discutida a modificação da equação de difusão face à presença de "driving forces". Já no apêndice B são levados em conta os efeitos de correlação na difusão de impurezas aliovalentes.

A- Coeficiente de difusão para o caso randômico

Como dissemos anteriormente o coeficiente de difusão será encontrado de duas maneiras diferentes. Na primeira delas, que é mais simples e usual³³, os resultados básicos são deduzidos para cristais com estrutura cúbica simples, enquanto que a segunda é mais formal e com aplicabilidade também no cálculo dos efeitos produzidos pela correlação.

A.1- Consideremos a difusão planar de impurezas na direção x de um cristal cúbico. Tomemos dois planos adjacentes perpendiculares ao eixo $\langle 100 \rangle$ de tal forma que eles contenham diferentes números de átomos difusores (Figura 26). Se chamarmos de Γ_{12} a pro-



babilidade do átomo pular de um certo lugar do plano 1 a um lugar vizinho no plano 2 e de Γ_{21} a probabilidade de pular de 2 a 1 vemos que o fluxo resultante de átomos entre os dois planos é

$$\underline{J = j_{12} - j_{21} = n_1 \Gamma_{12} - n_2 \Gamma_{21}} \quad (1)$$

onde j_{12} é o número de átomos difusores por unidade de área e tempo que pulam do plano 1 ao 2, j_{21} corresponde aos pulos de 2 a 1, n_1 e n_2 significam número de átomo por unidade de área em cada um dos planos. Na maioria dos casos a probabilidade do pulo não depende da direção, isto é, $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = \Gamma_0$, de forma que a expressão (1) se reduz a

$$\underline{J = (n_1 - n_2) \Gamma_0} \quad (2)$$

Podemos relacionar as densidades superficiais de átomos em cada plano com a densidade volumétrica do cristal a qual chamaremos de C . Temos $n = \lambda C$. Também podemos expressar as diferenças de concentração em termos de λ e do gradiente de concentração.

$$\underline{n_1 - n_2 = -\lambda \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) = -\lambda^2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)} \quad (3)$$

Substituindo a expressão (3) em (2) obtemos a expressão final para o fluxo de átomos difusores entre dois planos

$$J = -\lambda^2 \Gamma_0 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Comparando com a 1ª lei de Fick para difusão planar vemos que o coeficiente de difusão é dado por

$$D = \lambda^2 \Gamma_0 \quad (5)$$

Como dissemos anteriormente, Γ_0 está relacionado ao pulo de um lugar bem definido de um plano ao vizinho localizado no outro plano. A probabilidade do átomo pular de um plano a outro se-

rá $v=Z\Gamma$ onde Z é o número de vizinhos que podem ser alcançados a -
través de um pulo. Para o caso de impurezas aliovalentes em redes
cúbicas de face centrada existem 12 vizinhos mais próximos de for-
ma que o coeficiente de difusão será

$$D = \frac{1}{12} v\lambda^2 \quad (6)$$

Já para a difusão de uma vacância numa rede cúbica sim
ples formada por átomos iguais haveria 6 posições de vizinhos mais
próximos de forma que na expressão (6) o fator 12 seria substituí-
do por 6. Normalmente a distância λ entre os planos é chamada de a ,
que é o parâmetro da rede.

Nesta dedução nós assumimos uma difusão planar na dire-
ção do eixo x . Para redes cúbicas isto não faz a menor diferença
porque como a difusão é isotrópica, o coeficiente de difusão é um
escalar que tem o mesmo valor em qualquer direção cristalográfica.

Ao se aplicar uma "driving force" no cristal existe
uma quebra na simetria do diagrama de barreiras de energia como dis-
semos na secção 1.3. As probabilidades de pulo passam a depender
da direção como se pode ver das equações (9) e (10) daquela secção.
O fluxo de átomos difusores entre os dois planos passa a ser

$$J = n_1\Gamma_+ - n_2\Gamma_- = \Gamma_0(n_1 - n_2) + \epsilon\Gamma_0(n_1 + n_2) \quad (7)$$

onde os sinais + e - são para pulos nas direções a favor e contrá-
ria à força respectivamente e ϵ foi definido no Capítulo I como $\epsilon =$
 $=\Delta E_m/kT = \lambda F/2kT$. Como $C = 1/2\lambda(n_1 + n_2)$ podemos escrever

$$J = -\lambda^2\Gamma\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) + 2\epsilon\Gamma C = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) + C\frac{DF}{kT} \quad (8)$$

Da expressão (8) identificamos a velocidade de arrasta-
mento como:

$$\overline{\langle V \rangle}_F = \frac{DF}{kT} \quad (9)$$

A.2- O segundo método de cálculo é feito através de médias de vetores deslocamento de cada pulso (random walk method). Consideremos que num intervalo de tempo t um certo átomo realiza n pulsos ($n=vt$) de amplitudes $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$. Sua posição final após todos estes pulsos será $\vec{R}(t) = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$, com relação à posição inicial. Chamemos de $\overline{R^2}(t)$ a média de $R^2(t)$ sobre um número muito grande de átomos idênticos. É possível mostrar³⁴ que nestas condições o coeficiente de difusão para redes cúbicas é dado por

$$D = \frac{\overline{R^2}(t)}{6t} \quad (10)$$

Resta agora encontrar $\overline{R^2}(t)$.

$$\overline{R^2}(t) = \overline{\left(\sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right)^2} = \sum_i \overline{r_i^2} + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \overline{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_{i+j}} \quad (11)$$

Para cristais cúbicos de face centrada ou corpo centrado a amplitude de cada deslocamento é a mesma. Então podemos escrever

$$\overline{R^2}(t) = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{j-1} \overline{\cos \theta_j} \quad (12)$$

onde θ_j é o ângulo entre o i -ésimo e o $(i+j)$ -ésimo pulso do átomo. Se o movimento é completamente ao acaso todos os valores de θ_j são possíveis de acontecer, de forma que $\overline{\cos \theta_j} = 0$. Lembrando que $n=vt$ podemos substituir (12) em (10) e obter

$$D = \frac{1}{6} v r^2 \quad (13)$$

que é o mesmo resultado obtido anteriormente pelo outro método.

B) Efeitos de correlação no mecanismo Johnson

Efeitos de correlação implicam na existência de certas direções de pulo que são mais prováveis que outras, de forma que $\overline{\cos\theta_j}$ não pode mais ser colocado igual a zero. Temos realmente que calcular esta média e para isto encontraremos algumas relações satisfeitas por θ_j .

Consideremos os vetores \vec{r}_i , \vec{r}_{i+j-1} e \vec{r}_{i+j} cujos polos em projeção estereográfica formam os cantos de um triângulo esférico de lados θ_1, θ_{j-1} e θ_j . Existem relações entre estes ângulos³⁵ e uma delas é:

$$\overline{\cos\theta_j} = \overline{\cos\theta_{j-1} \cos\theta_1} + \overline{\text{sen}\theta_{j-1} \text{sen}\theta_1 \cos\phi} \quad (14)$$

onde ϕ é o ângulo formado pelos dois planos definidos por \vec{r}_i e \vec{r}_{i+j-1} e \vec{r}_{i+j-1} e \vec{r}_{i+j} .

É possível mostrar³⁶ que para redes que possuem simetria suficiente em torno da direção de pulo (C_2, C_3), e que é o caso do mecanismo Johnson em redes cúbicas, a expressão (14) reduz-se a

$$\overline{\cos\theta_j} = (\overline{\cos\theta_j})^j \quad (15)$$

Substituindo (15) em (10) e fazendo o limite $n, t \rightarrow \infty$ obtemos

$$D = \frac{1}{6} v r^2 \left(\frac{1+C}{1-C} \right) \quad (16)$$

onde $C = \overline{\cos\theta_1}$.

Para calcular C no mecanismo de Johnson nós temos que computar todas as probabilidades e direções dos possíveis pulos da impureza. Isto é uma tarefa bastante árdua e o resultado foi obtido na referência 16:

$$\underline{C = -\omega_2 / (2\omega_1 + \omega_2 + 7\omega_3)} \quad (17)$$

Isto faz com que o coeficiente de difusão se torne:

$$\underline{D = \frac{1}{2} v r^2 \left(\frac{2\omega_1 + 7\omega_3}{2\omega_1 + 2\omega_2 + 7\omega_3} \right)} \quad (18)$$

- (22) J.C.Castro, R.Robert and M.F. de Souza. Phys.Stat.Sol. (b), 71, 351 (1975).
- (23) C.Bucci, R.Fieschi and G.Guidi. Phys.Rev., 148, 816 (1966).
- (24) Nicolao Jannuzzi. Tese de Doutorado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, USP (1968).
- (25) J.Anchieta. Não publicado.
- (26) Berezin and Zidkov. Computing Methods, vol.1.
- (27) R.W.Dreyfus. Phys.Rev., 121, 1675 (1961).
- (28) P.Süptitz and J.Teltow. Phys.Stat.Sol. 23, 9 (1967).
- (29) J.S.Cook and J.S.Dryden. Prod.Phys.Soc., 80, 479 (1962).
- (30) A.H.Love. Mathematical Theory of Elasticity- Cambridge Univ. Press (1924).
- (31) J.D.Eshelby. Journ.App.Phys., 25, 255 (1954).
- (32) T.Ishii and J.Rolfe. Phys.Rev., 141, 758 (1966).
- (33) A.H.Cottrell. Theoretical Structural Metallurgy (London : Arnold).
- (34) G.Joos. Theoretical Physics- Cap.XXXIV, §7 (Hafner Publishing Co.- New York).
- (35) F.C.Phillips. Introduction to Crystallography, pg.182.
- (36) K.Compaan and Y.Haven. Trans.Faraday Soc., 52, 786 (1956).