UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE MONOCRISTAIS DE HEXAFLUORETO DE FÓSFORO E POTÁSSIO: KPF_6

EDINILTON MORAIS CAVALCANTE

[redacted]

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof.Dr.José Pedro Andreeta

Departamentó de Física e Ciência dos Materiais

SÃO CARLOS - 1987

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Edinilton Morais Cavalcante APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23 DE setembro DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Pedro Andreeta Orientador

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

À Dalita,Danilo e Denise

meus filhos

À minha esposa Eloiza,
pelo Amor, Compreensão
e carinho dedico este
trabalho.

AGRADECIMEMTOS

Ao Prof. José Pedro Andreeta pela amizade, orientação, dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza pela orientação inicial e apoio.

Ao Prof. Nelson José Heraldo Gallo pela gentileza,ensinamentos,dedicação durante as discussões e pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Silvio Goulart Rosa pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Paulo Pizani pelo criostato cedido gentilmente.

Aos colegas Ervino e Adão pela coloboração e discussão na obtenção da constante dielétrica.

Ao João Frígo pela amizade e paciência e auxílio durante a montagem das experiências.

Sou grato aos técnicos Domingos Aiello, Ferro,Dante , Marcos, Isabel, Sanches, Cássio e Trombella pela gentileza e colaboração durante as medidas.

A Maria do Carmo pelas proveitosas discussões e troca de informações.

Aos guardas , João Dotta, Arístides e Paulinho pelo apoio e companhia durante várias noites.

Aos orgãos Financiadores: Capes e CNPq.

A todos técnicos, professores e pessoal administrativo,com quem tem sido agrádavel conviver e que de alguma maneira deram sua parcela de contribuição na realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURA i
LISTA DE TABELA iii
RESUMO iV
ABSTRACT V

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....3
2.1.Introdução 3

2.2.Cristalografia do KPF_6 3
2.3.Solubilidade de Material Cristalino em solventes líquidos. 6
2.3.1. Curvas de Solubilidade. 7
2.4. Crescimento de Cristais em solução. 9
2.4.1.Nucleação e Crescimento de Cristais....10
2.4.2. Agitação em Crescimento de cristais por Solução. 10
2.4.3. Relação entre Tempo de Incubação e Super resfriamento.....16
2.4.4. Sistema de Crescimento Conservativo 16
2.5. Imperfeição nos Cristais..... 19
2.5.1. Concentração de defeitos em Cristais. 21
2.6. Condutividade Elétrica 26

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

CAPÍTULO III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1.Introdução 29

3.2.Sistema para Crescimento de Cristais em Soluções Aquosa. 29

3.3.Sistema para Crescimento de Cristais por eletrocristalização. 32

3.4.Medidas de Condutividade Elétrica do KPF_6 33

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Introdução 34

4.2.Purificação do Hexafluoreto de Fósforo e Potássio: KPF_6 34

4.3. Determinação da Curva de Solubilidade do KPF_6 36

4.4. Relação entre Tempo de Incubação e Super - resfriamento 39

4.4.1. Determinação Aproximada da Curva de Solubilidade do KPF_6 42

4.5. Crescimento de Monocristais por Solução45

4.5.1. Introdução.....45

4.5.2.Preparação da Solução Saturada..45

4.5.3.Preparações das Sementes..... 46

4.5.4. Cristais Crescidos pelo Método de Solução aquosa 47

4.6. Espectro de Difração de raios-X do KPF_6 e Diagrama de Laue 47

4.7. Espectro no Infravermelho médio e distante do Monocristal de KPF_6 52

4.8. Resultados de Medidas de Condutividade Elétrica do KPF_6 55

4.9. Resultados das Medidas da Constante dielétrica do KPF_6 na temperatura ambiente à Hélio líquido..... 64

CAPÍTULO V - CONCLUSÃO 69

APÊNDICE 72

BIBLIOGRAFIA 75

LISTA DE FIGURAS

Fig.1a.- Estrutura Cúbica Faces Centradas do KPF_6

fig.1b. - Distribuição Octaédrica do Flúor em redor do Fósforo.

Fig.1c.- Estrutura Romboédrica do KPF_6

Fig.1d.- Estrutura Cúbica Corpo Centrado do KPF_6

fig. 2. - Classificações das Soluções

Fig .3.- Curva de Solubilidade em função da Temperatura

Fig.4.- Etapas sucessivas de um Crescimento de Cristais por Solução

Fig.5.- Dependência da Curva de Solubilidade e Supersolubilidade com a temperatura

Fig.6.- Curva de Concentração do Soluto em função da Distância

Fig.7. - Curva da Temperatura em função da Distância

Fig.8. - Cristal Crescido Pendurado por um Fio

Fig.9.- Cristal Crescido em cima de um Suporte

Fig.10.- Retículo Vazio e Intersticial

Fig.11.- Defeito Schottky

Fig.12.- Defeito Frenkel

Fig.13.- Variação da Condutividade Iônica com a Temperatura

Fig.14.- Sistema para Crescimento de Cristais por Solução

Fig.15.- Sistema de Crescimento de Cristais por Eletrocristalização

Fig.16. Sistema para Medidas de Condutividade Elétrica.

Fig.17. Espectro do Infravermelho do Pó de KPF_6

Fig.18. Cadinho de Teflon.

Fig.19. - Curva de Solubilidade do KPF_6

Fig.20. - Aparelho para Investigar o Tempo de Incubação

Fig.21. - Tempo de Incubação para Solução Saturada

Fig.22. - Curva de Supersolubilidade em Função da Temperatura

Fig.23. - Curva da Supersolubilidade em Função do Inverso da Temperatura

Fig.24. - Cristais KPF_6 Crescido pelo Método de Solução Aquosa

Fig.25. - Cristal de KPF_6 Ampliado 850 X

Fig.26. - Espectro de Difração de Raios-X do KPF_6

Fig.27. - Diagrama de Difração de Laue

Fig.28. - Espectro do Infravermelho do Cristal de KPF_6

Fig.29. - Espectro do Infravermelho do Pó de KPF_6 sobre um Substrato de KBr

Fig.30. - Gráficos de Corrente contra Tensão

Fig.31. - Variação da Condutividade Elétrica do KPF_6 com a Tensão com a temperatura

Fig.32. - Mobilidade do Íons de Potássio em função da Temperatura

Fig.33. - Aumento da Declividade da Curva Condutividade em função da Concentração de Impureza

Fig.34. - Gráfico da Corrente Contra Temperatura

Fig.35. - Medidas da Constante dielétrica e perda dielétrica

Fig.36. - Deformação do Grupo PF_6^- durante a Transição de Fase

Fig.37.Difração de Raios-X

Fig.38.Esquema do Aparelho para Obtenção do Diagrama de Laue

Fig.39.Difratômetro de Raios-X

LISTA DE TABELAS

Tab. I - Dependência da Concentração do KPF_6 com a Temperatura

Tab. II - Tempo e Temperatura de Incubação

Tab. III- Distâncias Interplanares para KPF_6

Tab.IV - Energias de Ativação

Tab. V - Resultados obtidos para KPF_6 na Temperatura Ambiente

RESUMO

Realizamos crescimento de monocristal de Hexafluoreto de Fósforo e Potássio:KPF_6 ,pelo método de crescimento em solução aquosa e o estudo das propriedades elétricas. Para isso foram feitas medidas, de solubilidade, tempo de incubação, espectroscopia dispersiva no infravermelho, difração de raios-X,Condutividade elétrica e constante dielétrica no intervalo de temperatura de hélio líquido a 300^0C.

Foram detectadas três transições de fases estruturais em $\simeq$ 0^0C,-14,4^0C e-193^0C e impurezas de CO_3^{-2} ,responsável pelo aumento da condutividade elétrica na região extrínsica. Na deformação do grupo PF_6^- durante a transição de fase estrutural em - 14.4^{0}C há surgimento de um dipolo elétrico com valor de 12,2 x 10^{-18} ues.cm.E observamos o congelamento do grupo PF_6^- por volta de - 41^{0}C.

ABSTRACT

It was made the growth of a Potassium Hexafluophosphate: KPF_6 monocristal method of growth in aqueous solution and the study of its electrical properties.With this purpose, it was use of solubility, incubation time, dispersive espectroscopy on the infrared region, Xray difraction, electrical conductivity and dieletrical constant in the range of temperature between liquid helium and 573 K.

It was detected three strutural phase transitions in 273 K, 258,6K and 80K and impurities like CO_3^{-2}. In the deformation of the PF_6^- group, during the strutural phase transition in 258,6K, electrical dipole appears with a value $12,2.10^{-18}$ ues.cm. It was observed the freezing of PF_6^- group near 232K.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde a síntese do Hexafluoreto de Fósforo e Potássio: KPF_6, por Seifert[1] em 1931 muitos físicos e químicos tem estudado as propriedades do composto na forma de policristal. As interpretações destes resultados tem sido dificultadas pelas informações contraditórias concernentes do polimorfismo e cristalografia desta substância. Trabalhos anteriores registram uma transição de fase próximo de -15 ^{0}C[2-5] ou próximo de -30 ^{0}C[6], enquanto que o estudo calorimétrico realizado por Staveley[7] registra uma única transição em 0.71 ^{0}C.

O Hexafluoreto de Fósforo e Pótassio : KPF_6, foi pouco estudado na forma de monocristal, pois os únicos monocristais de KPF_6 crescidos foram publicado por Delfino[8] em 1976, com dimensões de 7x2x2mm^3, sobre os quais poucos estudos foram efetuados e por Heyns e Pistorius[9] com dimensões de 2x2x2mm^3. Eles encontraram duas transições de fases em 0 ^{0}C e -14.7 ^{0}C.

Como não existem na literatura informações a respeito das propriedades elétricas em monocristais de KPF_6 foram crescidos diversos monocristais pelo método de solução aquosa e iniciou-se uma série de medidas. Obtivemos os espectros de transmissão na região do infravermelho (4000 -400cm^{-1}), dados cristalográficos, condutividade elétrica e constante dielétrica no intervalo de Hélio líquido a 300 ^{0}C.

No capítulo II faremos uma revisão dos conceitos básicos envolvidos na interpretação dos resultados dos dados

cristalográficos, solubilidade, nucleação, tempo de incubação e propriedades elétricas apresentados no capítulos IV.

Apresentaremos as técnicas experimentais usadas no crescimento de diversos monocristais de KPF_6 , pelo método de solução.

Finalmente nos referiremos ao sistema de medida para obtenção da condutividade elétrica. No capítulo IV apresentaremos os resultados obtidos utilizando-se a espectroscopia dispersiva no infravermelho, curva de solubilidade, supersolubilidade, tempo de incubação, cristais de KPF_6, condutividade elétrica, constante dielétrica, diagrama de Laue, espectro de difração do pó de KPF_6 e no capítulo V as conclusões gerais do trabalho.

Para melhor compreensão,apresentamos no apêndice uma introdução a difração por cristais

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Introdução

Neste capítulo iremos discutir brevemente alguns dos fundamentos téoricos envolvidos no presente trabalho e também considerações gerais sobre o método de crescimento por solução aquosa.

Serão apresentados, os dados cristalográficos do KPF_6 e conceitos gerais de solubilidade do material cristalino, sendo grande parte do trabalho dedicado ao estudo de crescimento de cristais por solução. Faremos uma pequena introdução ao estudo da nucleação e tempo de incubação, e finalmente discutiremos as propriedades elétricas.

2.2. Cristalografia do KPF_6

Dada uma quantidade qualquer de uma substância cristalina, crescer um monocristal é o processo que permite que toda essa substância se agrupe num só grão onde todos os átomos (ou moléculas) se localizam ordenadamente nas posições de menor energia durante o processo de cristalização.

Além da monocristalinidade é usual que várias exigências sejam impostas com respeito a forma macroscópica externa e suas relações com as direções cristalográficas do cristal crescido.

Relativamente poucos dados estruturais e termodinâmicos são disponíveis para o KPF_6 . Investigações[6,10-11] em amostras em pó com raios-X tem estabelecido que na temperatura ambiente o KPF_6 é cúbico com a=b=c=7.691 $\pm$ 0,011 Å e cristaliza-se numa estrutura tipo NaCl (figura 1.a) com os lugares de face centrados ocupados pelos Potássio (0.5,0.5,0.5) e átomos de Fósforo (0, 0, 0). Na temperatura ambiente, Bode e Clausen não conseguiram localizar os átomos de flúor. Esfriando, entretanto, suas amostras em torno de -50 ^{0}C eles conseguiram determinar as posições do flúor em x =0.137,y = 0.137,z = -0.069. Os átomos de flúor estão distribuidos octaedricamente com eixos de simetria posicionadas aleatoriamente em relação a matriz ao redor do átomo de Fósforo (figura 1b).

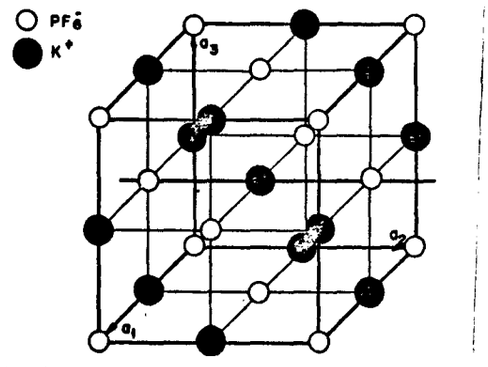

Fig.1a.- Estrutura cúbica faces centrada do KPF_6 na temperatura ambiente

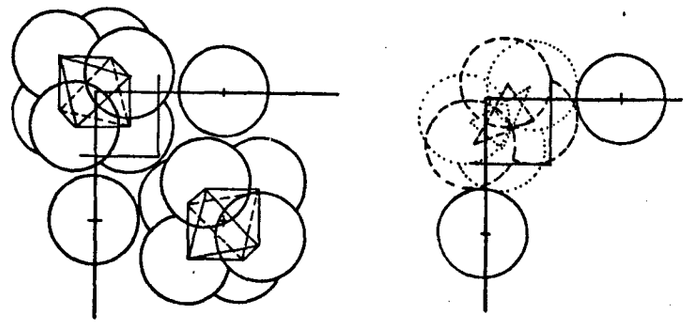

Fig.1b.Distribuição Octaédrica do Flúor ao redor do Fósforo

A medida de capacidade calorífica entre -253 ^{0}C e 27 ^{0}C tem revelado uma transição de fase de primeira ordem no KPF_5 em 0.71 ^{0}C.Nesta temperatura,o KPF_5 se transforma em KPF_5-α que tem estrutura romboédrica[9] e ordenada (figura 1c). O KPF_5-α também se transforma em KPF_5 -β com uma transição de fase a -14,7 ^{0}C tipo CsCl (figura 1d). Esta nova fase tem estrutura cúbica corpo centrada com uma molécula por célula unitária.[12]

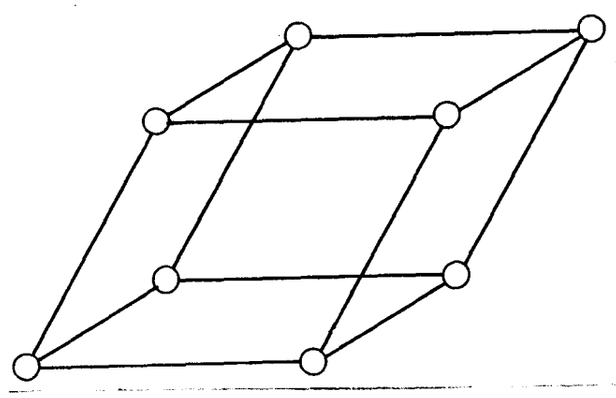

fig.1c-Estrutura Romboédrica do KPF_5 na temperatura de 0.71 ^{0} C

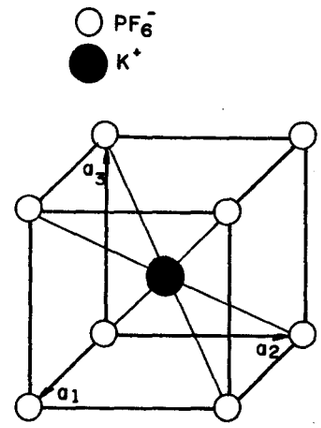

Figura 1d

Fig.1d.Estrutura cúbica corpo centrado

O Hexafluoreto de Fósforo e Potássio : KPF_6 é obtido segundo a reação:

$$PCl_4 . PF_5 + 7KOH = KPF_6 + K_2HPO_4 + 4KCl + 3H_2O$$

317.89 392.51 183.98 174.18 298.24 54

pela hidrólise de 0.78g de $PCl_4.PF_5$ em 20 ml de hidróxido de potássio 11N produzindo uma solução a qual é concentrada a vácuo sob 45 ^{0}C até 3ml. O precipitado cristalino que se separa é filtrado, lavado com álcool e secado[13]. Como o precipitado cristalino apresenta impurezas é novamente purificado pelo método de cristalizações sucessivas em água. Depois desse processo é obtido o sal de KPF_6 purificado para a preparação dos monocristais.

2.3. Solubilidade de Material Cristalino em Solventes Líquidos

Juntando-se gradativamente sal a água, à temperatura constante, e sob agitação contínua verifica-se que, em dado momento o sal não se dissolve mais na água, mas deposita-se ou precipita-se no fundo do recipiente. Dizemos então que a solução está saturada ou que atingiu o ponto de saturação.

Em função da localização do "ponto de saturação" classificamos as soluções (figura (2)) em:

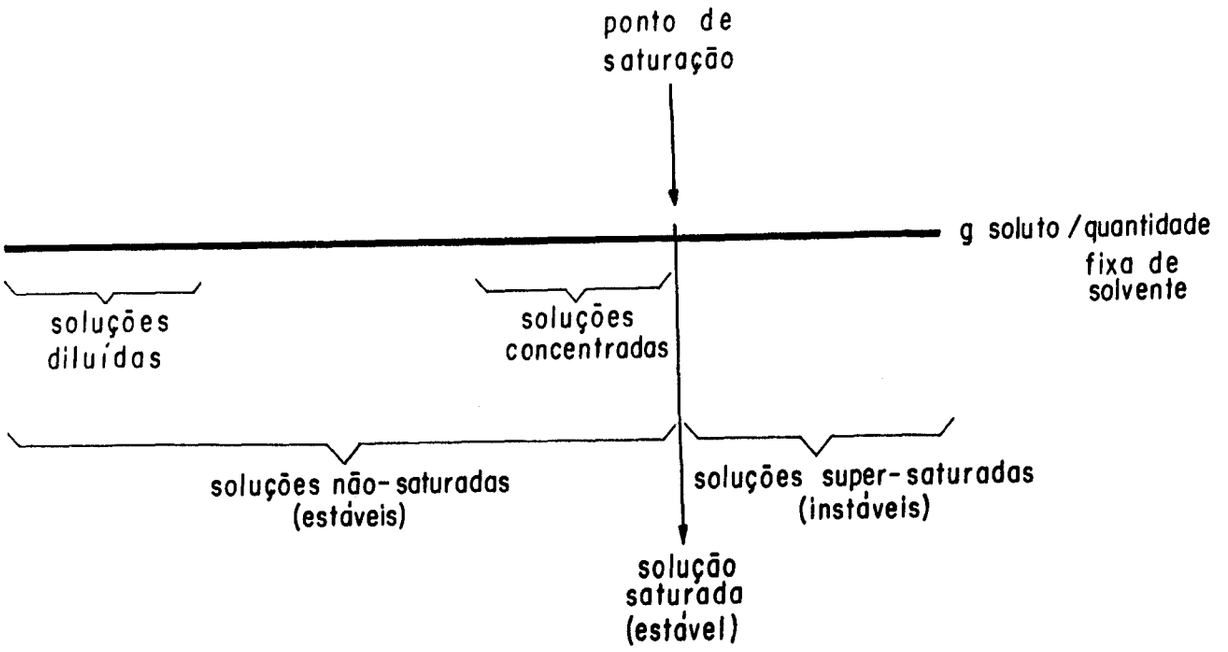

Fig.2. Classificação das Soluções em função da localização do ponto de Saturação.

Observamos que a solução saturada corresponde ao limite de estabilidade,de modo que a solução supersaturada,quando existe é sempre instável ou metaestável.De fato,em geral basta uma pequena agitação na solução supersaturada ou então uma simples adição de um pequeno cristal (semente de cristalização) para que todo o excesso de soluto precipite,voltando a solução a vizinhança do ponto de saturação.

2.3.2. Curvas de Solubilidade

O coeficiente de solubilidade é definido como a quantidade de uma substância (em geral em gramas) necessária para saturar uma quantidade padrão (100ml ou 1 litro) de um solvente em determinada temperatura.

A curva de solubilidade de uma substância é a curva que apresenta o coeficiente de solubilidade da substância,em função da temperatura (figura. 3).

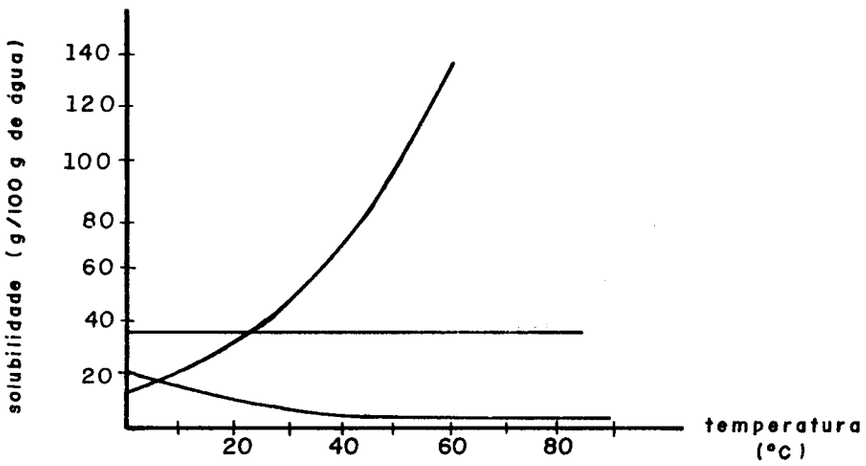

Fig.3. Curvas de Solubilidade em função da Temperatura

2.4.Crescimento de Cristais em Solução

As técnicas utilizadas para preparação de monocristais pelo método de solução são as de resfriamento lento, "slow cooling", evaporação de solvente e eletrocristalização onde há a decomposição do solvente durante o processo.

As principais vantagens do crescimento de cristais por solução são a proximidade a temperatura ambiente e, consequentemente o grau de contrôle que pode ser exercido sobre as condições de crescimento. A temperatura pode ser estabilizada com flutuações da ordem $0.01^{0}C$ a $0.001^{0}C$. Como resultado a supersaturação pode ser controlada precisamente. Estes fatores acoplados com uma agitação eficiente que reduz o gradiente de temperatura na solução, diminuindo a possibilidade de nucleações parasitas durante o crescimento, são os parâmetros mais importantes do processo. O método é usado para materiais que sofrem decomposição na fusão ou sólidos que em altas temperaturas sofrem transformações de fase estruturais. Contra estas muitas vantangens devemos citar que as maiores desvantagens são a inclusões de solvente, as taxas lentas de produção de cristal, as possibilidades de nucleações incontroladas e o difícil controle da forma cristalina.

2.4.1.Nucleação e Crescimento de Cristais

Como todas as transformações de fase, a solidificação se processa em duas etapas sucessivas: a nucleação e crescimento da nova fase. Assim sendo, o termo nucleação traduz o modo pelo qual a fase sólida surge de forma estável na fase líquida, sob a forma de pequenos núcleos cristalinos. Por outro lado o termo crescimento traduz o modo pelo qual esses núcleos crescem sob a forma de cristais. A nucleação pode se processar sob duas condições:

a) nucleação homogênea, na qual a fase sólida nucleia em meio a fase líquida, sem que haja interferência ou contribuição energética de elementos ou agentes estranhos ao sistema.

b) nucleação heterogênea, na qual a fase sólida nucleia em meio à fase líquida contando com a contribuição energética de agentes estranhos ao sistema, tais como impurezas, inclusões sólidas,inoculantes e aditivos, o que corresponde aos casos mais frequentes na prática.[19]

O processo de nucleação pode ser caracterizado pela taxa de nucleação (I), que é definido como o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume. A quantidade I satisfaz a seguinte equação

$$I = A \exp (-w/kT) \qquad (1)$$

onde w é o trabalho necessário para formar um núcleo, T é a temperatura real, k é constante Boltzmann, e A é um fator constante. No caso de um sistema de composição conhecida, a energia de ativação w é uma função monotonicamente decrescente da

supersaturação e isto explica o fato que I aumenta com o aumento da supersaturação.

Uma solução é supersaturada se sua concentração em uma temperatura é maior do que sua concentração saturada n_s (figura 4) . A supersaturação pode ser obtida tanto pelo decréscimo da temperatura da solução, ou pela remoção do solvente . Os seguintes parâmetros caracterizam o estado de supersaturação:

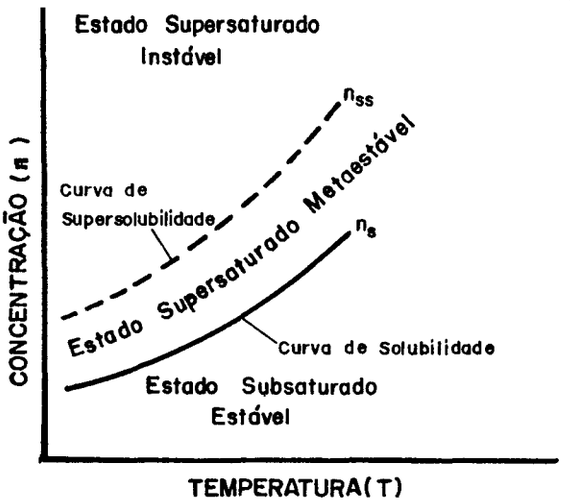

Fig.4.- Dependência da Curva de Solubilidade e Supersolubilidade com a Temperatura

a) super-resfriamento: $\Delta T = T - T_s$ (T_s = temperatura de saturação da solução, T = temperatura real da solução, e $T_s < T$.

b) supersaturação absoluta: $\Delta n = n - n_s$, onde n e n_s são as concentração real e concentração de saturação em uma dada temperatura $n > n_s$.

c) supersaturação relativa: $\sigma = \dfrac{\Delta n}{n_s}$

d) supersaturação logarítmica: $S = \ln\left(\dfrac{n}{n_s}\right) = \ln\left(1 + \dfrac{\Delta n}{n_s}\right) =$

$$\ln(1 + \sigma)$$

O processo de nucleação é usualmente caracterizado pela introdução do tempo de incubação τ, que é definido como o tempo de formação do primeiro núcleo na solução supersaturada. Uma grande taxa de nucleação significa um pequeno valor de τ. Se a supersaturação é menor que um certo valor crítico (isto depende de diversos parâmetros das soluções), o tempo de incubação poderá se tornar muito longo e nenhuma nucleação (nucleação espontânea) é encontrada em tempo finito de observação. A solução em tal circunstância está em um estado metaestável (em experiência de laboratório o intervalo de tempo "finito" pode ser 10 minutos). Se a supersaturação da solução excede o limite crítico metaestável, chamado supersolubilidade n_{ss} ,a nucleação espontânea sempre se inicia em intervalo de tempo finito.[20]

Um cristal em crescimento incorpora o soluto e rejeita o solvente, assim a regiões próximas do cristal possuem concentrações de soluto reduzidas. Se na superfície do cristal a concentração n_e está em equilíbrio termodinâmico com a temperatura T, isto significa que a cinética da interface é muito rápida comparada com a difusão através da camada de contorno.

O gradiente da concentração resultante é $\sigma = \frac{n_{sn} - n_e}{\delta}$,onde n_{sn} é a concentração na solução , n_e é a concentração de equilíbrio do soluto e δ é a espessura da camada de contorno de difusão. As curvas de concentração e de temperatura estão representadas nas figuras (5) e (6).

Como a temperatura real da solução é inferior àquela na qual o líquido estaria em equilíbrio termodinâmico,dizemos que ela está super -resfriada e metaestável. Quando a concentração do líquido é superior a concentração de equilíbrio,dizemos que a solução está supersaturada. Isto faz com que apareçam sítios de nucleação.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

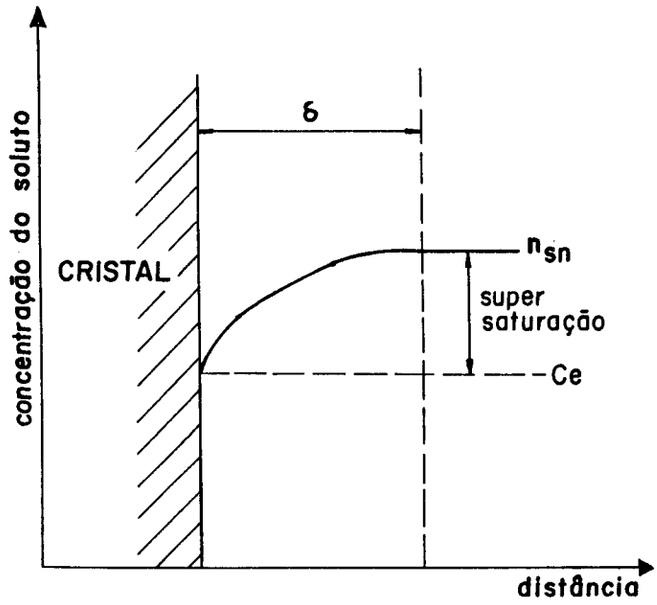

Fig.5. Concentração do Soluto em Função da Distância

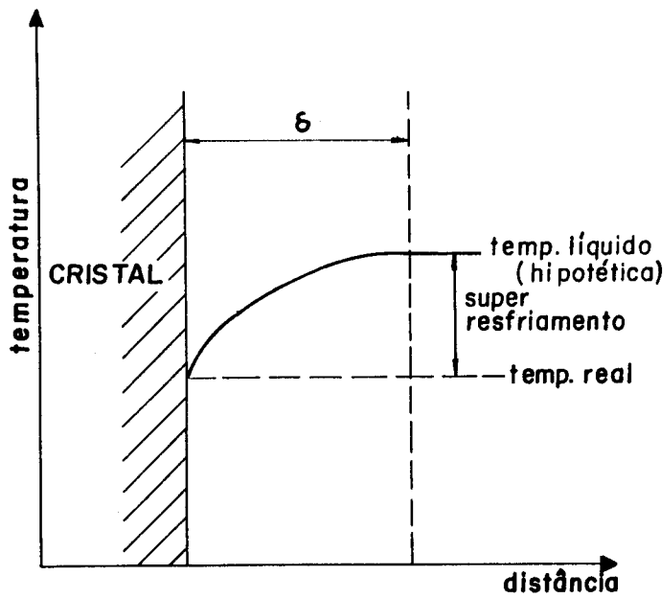

Fig.6.Curva da Temperatura em Função da Distância

2.4.2. Agitação em Crescimento de Cristais por Solução

Existem diversos fatores que podem influenciar no crescimento de um cristal.

Diversos pesquisadores a partir de observações, desenvolveram técnicas para crescer grandes cristais de boa qualidade. Para isso é necessário o controle dos parâmetros hidrodinâmicos e termodinâmicos do sistema. A experiência mostra que vibrações, choques e outros distúrbios perturbam o crescimento de cristal. Isso levou à hipótese que um cristal deveria ser crescido a partir de soluções em repouso. Acreditava-se também que um cristal em crescimento exercia forças de longo alcance que atraiam as matérias cristalinas dissolvidas vinda de partes distantes da solução. L.Wulff,[14] foi o primeiro a agitar a solução durante o processo de cristalização, provando que somente a solução em contato imediato com as superfícies do cristal contribui para o processo de crescimento. A agitação favorece o crescimento do cristal, pois homogeniza e alimenta a solução supersaturada continuamente na vizinhança imediata do cristal em crescimento.[15]

A difusão através da camada de contorno foi reconhecida como processo limitante de velocidade de crescimento por Noyes e Whitney[16] e numa forma mais geral por Nernst.[17] Marc[18] mostrou experimentalmente a existência de uma camada de "adsorção" na interface dos cristais em crescimento. Mostrou ainda que acima de uma velocidade crítica de agitação a velocidade de crescimento se torna independente de um posterior aumento de agitação, fato que atualmente é atribuído a limitação do processo pela cinética de superfície. Na figura. 7 são mostradas as etapas do processo de incorporação de partículas na superficie cristalina.

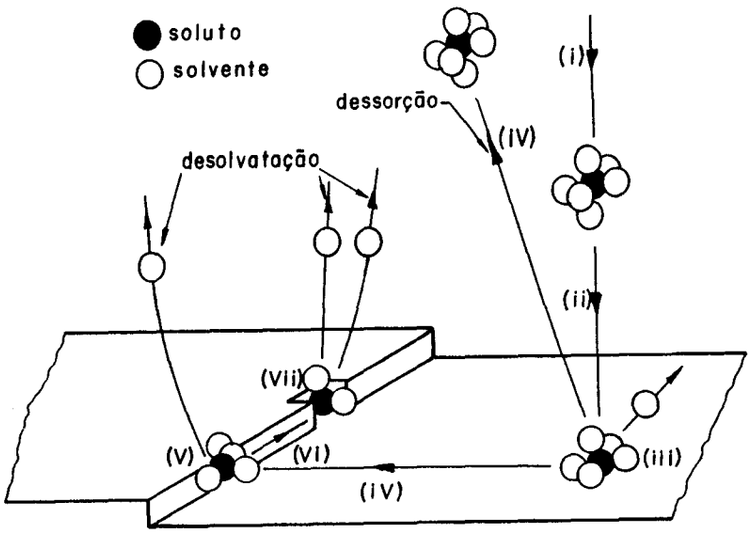

Fig.7. Etapas Sucessivas de um Crescimento de Cristais por Solução

(i) Transporte do soluto para vizinhança da superfície do cristal

(ii) Difusão através de uma camada limite,adjacente a superfície,na qual existe um gradiente de concentração de soluto,por causa da diminuição do material da solução na superfície

(iii) Adsorção da superfície

(iv) Difusão sobre a superfície

(v) Ligação ao " Step "

(vi) Difusão ao longo do " Step"

(vii) Integração ao cristal através do "Kink "

2.4.3. Relação entre Tempo de Incubação e Super-resfriamento

Uma solução com temperatura de saturação conhecida é selada em uma ampola e colocada em um recipiente transparente de temperatura ajustável. A solução que está poucos graus acima de sua temperatura de saturação é resfriada para a temperatura desejada. O tempo τ necessário para o aparecimento do primeiro núcleo de cristais pequenos é medido. Notou-se experimentalmente que o tempo de incubação decresce rapidamente com o aumento do grau de super-resfriamento.

2.4.4. Sistema de Crescimento Conservativo

Quando crescemos um cristal pelo método de solução notamos que nem todos os cristais crescidos são exatamente iguais. Neste método a geometria do sólido é determinada pelos hábitos de crescimento e pelos vínculos de cada posição de cristalização.[21]

Uma razão possível para estas variações de hábitos é a não uniformidade do fornecimento de material de crescimento em torno do cristal, pondendo-se imaginar que,quando o cristal cresce em solução, algumas faces se localizam mais favoralmente do que outras.

Se um cristal cúbico é crescido pendurado por um fio,figura(8) este possui 6 faces onde as moléculas ou átomos podem ser absorvidos no processo de crescimento. Se, entretanto, o cristal é crescido em cima de um suporte ou no fundo de um béquer (figura9),

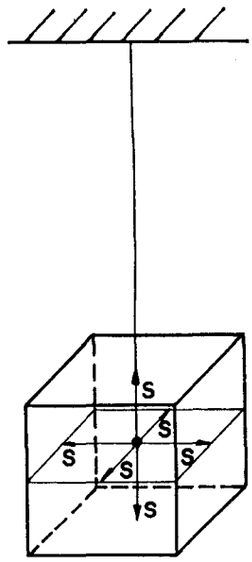

Fig.8. Cristal Crescido Pendurado por um Fio

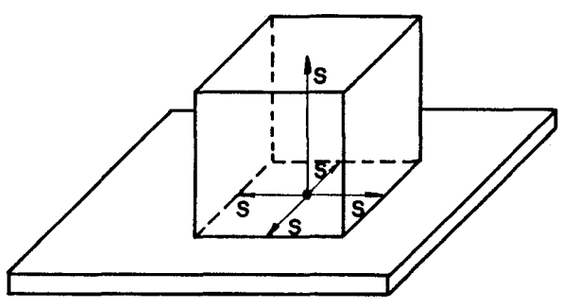

Fig.9. Cristal Crescido em cima de um Suporte

somente 5 faces poderão participar do processo de crescimento ficando a 6ª face vinculada.

Para uma semente em cima do suporte ou no fundo do béquer,crescendo com velocidade constante (figura (9)),temos:

$$x = v_g . t \qquad (2)$$

$$v_s = 2x.2x.x = 4\ x^3 \qquad (3)$$

substituindo (2) em (3),obtemos:

$$v_s = 4\ v_g^3.t^3 \qquad (4)$$

Entretanto,para uma semente pendurada por um fio, com velocidade constante (figura(8)), temos:

$$v_s = 2x.2x.2x = 8x^3 \qquad (5)$$

substituindo (2) em (5),obtemos:

$$v = 8\ v_g^3.t^3 \qquad (6)$$

onde 4 e 8 são fatores geométricos , x é o comprimento da semente, v_g é velocidade de crescimento, v_s é o volume do cristal e t é o tempo de crescimento.

2.5. Imperfeições nos Cristais

Um cristal ideal consiste de um sólido com uma estrutura tridimensional sem defeito. Tais cristais são difíceis,talvez impossíveis de serem crescidos. Um cristal real, por outro lado, consiste de uma matriz de muitos cristais individuais pequenos. Os cristais individuais que exibem faces aparentemente perfeitas geralmente possuem muitas irregularidades internas chamadas defeitos. Os defeitos que podem ser descritos como descontinuidades das redes espaciais são chamadas imperfeições e podem ser caracterizados geometricamente, conforme o centro da descontinuidade seja num ponto, uma linha ou uma superfície.

Um tipo importante de defeito é o puntual. Este inclui o retículo vazio e o retículo intersticial, respectivamente, ilustrado na figura (10). São denominados de vacância quando falta um átomo, íon ou molécula dentro do retículo e de intersticial quando uma partícula está presa num local fora do retículo.

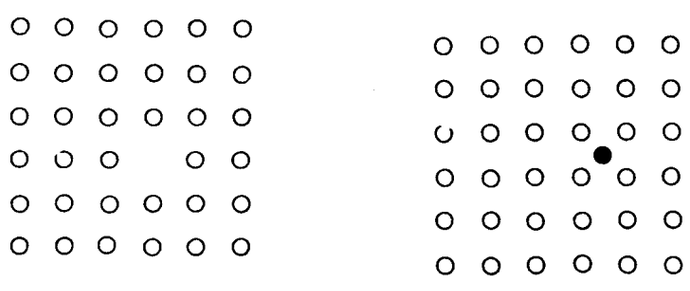

Fig.10. a) retículo vazio b) retículo intersticial

Em cristais iônicos, os defeitos pontuais ocorrem muitas vezes em duas combinações comuns: o defeito Schottky,figura 11 , é um par de vazios reticulares de cargas opostas,e o defeito Frenkel,figura 12 , é um íon deslocado numa posição intersticial mais a vacância onde deveria estar. Em todos os casos neutralidade elétrica do cristal é preservada, como existem números iguais de cargas positivas e negativas.

Há vários outros tipos de defeitos pontuais, conhecidos como centros de cor. Estes ocorrem também em cristais iônicos e são chamados assim porque sua presença dá cores a cristais normalmente incolores. Um deste, o centro F (do alemão Farbenzentrum, "centro de cor"), é um elétron localizado num sítio de um ânion:[22,23]

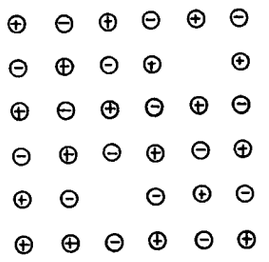

Fig.11.Defeito Schottky

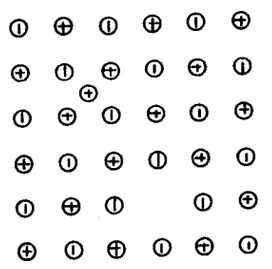

Fig.12. Defeito Frenkel

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

2.5.2. Concentração de Defeitos em Cristais

Consideremos um cristal composto de duas sub-redes,uma de cátions de ânions monovalentes contendo defeitos de Schottky. Para satisfazer a condição de neutralidade elétrica, requer a formação, em igual número, de vacâncias de cátions e vacâncias de ânions. Se n_s é o número de vacâncias de cátion e ânion respectivamente, e N o número de lugares possíveis para os cátions e para os ânions. A variação da energia livre é dada por:

$$\Delta G = h_s - TS \qquad (7)$$

onde h_s é entalpia devido a formação de um defeito Schottky,T é a temperatura absoluta e S é a entropia total do cristal, mas

$$S = S_s + S_{conf} \qquad (8)$$

onde S_s é entropia devida a formação de defeito Schottky e S_{conf} é a entropia configuracional(parcela da entropia do cristal que provém da distribuição espacial de vacâncias de cátions e vacâncias de ânions)

Substituindo a equação (8) em (7) temos:

$$\Delta G = h_s - T S_s - TS_{conf} = g_s - TS_{conf} \qquad (9)$$

onde $g_s = h_s - TS_s$ é a energia de formação de um defeito Schottky.

Como o cristal possue n_s defeitos Schottky,teremos:

$$\Delta G = n_s g_s - T S_{conf} \qquad (10)$$

A entropia configuracional pode ser obtida pelo produto da constante de Boltzmann pelo logarítmo neperiano da probabilidade de se arranjar as n_s vacâncias de cátions e vacâncias de ânions nos N lugares possíveis para cátions e para os ânions, ou seja:

$$S_{conf} = k \ln \left[\frac{N!}{(N - n_s)! n_s!} \cdot \frac{N!}{(N - n_s)! n_s!} \right] \qquad (11)$$

temos

$$\Delta G = n_s g_s - k T \ln \left[\frac{N!}{(N - n_s)! n_s!} \cdot \frac{N!}{(N - n_s)! n_s!} \right] \qquad (12)$$

diferenciando-se a equação(12) em relação a n_s e igualando a zero, pois o equilíbrio termodinâmico é estabelecido quando ΔG é minimizado. Usando-se a aproximação de Stirling $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$ obtém-se:

$$0 = g_s - kT \ln \left[\frac{n_s}{(N - n_s)} \cdot \frac{n_s}{(N - n_s)} \right] \qquad (13)$$

como $n_s \ll N$ equação (13) reduz a

$$\left(\frac{n_s}{N} \right) \cdot \left(\frac{n_s}{N} \right) = \exp(-g_s / kT) \qquad (14)$$

$$\left(\frac{n_s}{N} \right) = \exp\left(- g_s / 2kT \right) \qquad (15)$$

Se trocarmos ânions desta rede por ânions divalentes, um excesso de cargas negativas aparecem, e para que a neutralidade elétrica seja mantida, é necessário que aparecam vacâncias de ânions.

Se n_a, n_c e n_d são os números de vacâncias de ânions, vacâncias de cátions e ânions divalentes, temos:

$$n_a = n_d + n_c \qquad (16)$$

Se g_{s^+} e g_{s^-} são as energias livres de formação de uma vacância cátion e uma vacância ânion respectivamente e g_m é a energia livre de substituição de um ânion monovalente por um ânion divalente.

Como no caso anterior, a variação de energia livre é dada por:

$$\Delta G = n_c g_{s+} + n_a g_{s-} + n_d g_m - TS_{conf} \qquad (17)$$

A entropia configuracional é:

$$S_{conf} = k \ln \left[\frac{N!}{(N - n_d)!\, n_d!} \; \frac{(N - n_d)!}{(N - n_d - n_a)!\, n_a!} \cdot \frac{N!}{(N - n_c)!\, n_c!} \right] \qquad (18)$$

usando- se a aproximação de Stirling.

$$S_{conf} = k\left[N \ln \frac{(N - n_d)}{N} + N \ln \frac{(N - n_d - n_a)}{N} + n_d \ln \frac{(N - n_d n_a)}{N} + n_a \ln \frac{(N - n_d - n_a)}{n_a} + n_c \ln \frac{(N - n_c)}{n_c} \right] \quad (19)$$

para um cristal dopado, n_d é uma constante; difereciando em relação a n_a e n_c o equilíbrio é estabalecido quando:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_c} dn_c + \frac{\partial \Delta G}{\partial n_a} d n_a = 0 \quad (20)$$

E a ssim podemos escrever que:

$$g_{S+} + g_{S-} = -kT \ln \left[\frac{n_a}{N - n_d - n_a} \right] \cdot \left[\frac{n_c}{N - n_c} \right] \quad (21)$$

como $N >> n_a$, n_d e n_c, assim:

$$g_{S+} + g_{S-} = -KT \ln \left[\frac{n_c}{N} \cdot \frac{n_a}{N} \right] \quad (22)$$

como $g_{S+} + g_{S-} = g_S$ (energia livre de formação de um par de defeitos Schottky. temos

$$\frac{n_c}{N} \cdot \frac{n_a}{N} = \exp(-g_s / kT) \quad (23)$$

Da equação de neutralidade elétrica temos:

$$\frac{n_a}{N} = C + \frac{n_c}{N} \quad (24)$$

substituindo a equação (24) em (23) obtemos

$$\frac{n_c}{N} = \frac{-C + \left[C^2 + 4 \exp(-g_s / kT) \right]^{1/2}}{2} \qquad (25)$$

$$\frac{n_a}{N} = \frac{C + \left[C^2 + 4\exp(-g_s / kT) \right]^{1/2}}{2} \qquad (26)$$

para altas temperaturas, $C \ll \exp(-g_s / 2kT)$ a equação (25) e(26) se reduzem a:

$$x_a = x_c \simeq \exp(-g_s / 2kT) \qquad (27)$$

onde $x_a = \frac{n_a}{N}$, $x_c = \frac{n_c}{N}$ e $C = \frac{n_d}{N}$

o intervalo de temperatura no qual esta condição é satisfeita, é cha mado de intervalo intrínseco.

Para baixas temperaturas onde $C \gg \exp(-g_s / kT)$ obtemos:

$$x_a = C \qquad (28)$$

$$x_c \simeq \frac{1}{C} \exp(-g_s / kT) \qquad (29)$$

O intervalo de temperatura onde estas duas equações são obedecidas é chamado de intervalo extrínseco. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência (24).

2.4. Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica nos cristais iônicos usualmente decorre devido a migração de íons sob a influência de um campo elétrico. As experiências mostram que , nos halogenetos alcalinos, os íons positivos são muito mais móveis que os negativos. A mobilidade dos íons em uma rede perfeita é extremamente baixa. Isso por causa das barreiras de altas energias impedindo a troca de átomos. Assim, a presença de alguns defeitos na rede (como vacância ou átomos intersticiais) é essencial para a ocorrência de condutividade iônica.

O movimento de íons (ou vacâncias) no cristal é chamado de auto-difusão e tem como principais responsáveis: os mecanismos de migração de um íon intersticial após a formação de um defeito Frenkel, ou deslocamento de um íon da rede para uma vacância vizinha após a formação de um defeito Schottky ou ainda a difusão de pares de vacâncias.Tais defeitos estão de fato presentes em cristais iônicos e fornecem um estado termodinâmico estável para o sólido. A concentração de defeitos é dependente da temperatura.

Para que ocorra a difusão (movimento) de íons ou vacâncias é preciso estar presente uma energia de ativação w. O coeficiente de difusão D é expresso em termos da energia de ativação através da equação

$$D = D_0 \exp\left(-w/kT\right) \qquad (30)$$

onde D_0 é a constante de difusão, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura do cristal.

A condutividade iônica aumenta em temperaturas mais elevadas, pois a mobilidade dos íons é aumentada em virtude do aumento das velocidades de difusão. Como é de se esperar, há uma relação entre a mobilidade iônica μ e o coeficiente de difusão (D),dada pela equação de Einstein.

$$\mu = \frac{q\,D}{k\,T} \qquad (31)$$

onde q é a carga do portador.

Como a condutividade iônica é dada em termos da mobilidade pela equação

$$\sigma = N\,q\,\mu \qquad (32)$$

onde N é a concentração de portadores, podemos escrever

$$\sigma\,T = \frac{N\,q^2\,D_0}{k}\,\exp\,(-\,w\,/k\,T) \qquad (33)$$

$$\sigma\,T = A\,\exp\,(\,-\,w\,/\,k\,T\,) \qquad (34)$$

onde A é $\dfrac{N\,q^2\,D_0}{k}$

A equação (34), é aplicável somente à chamada região extrínseca ou de baixa temperatura, onde a energia térmica é suficiente apenas para ativar o movimento de íons ou vacâncias.

Para a chamada região intrínseca ou de alta temperatura, a energia térmica é grande o bastante para além de ativar a difusão gerar a formação de pares de vacâncias; e a condutividade elétrica é dada por

$$\sigma T = A \exp \left[- \left(w + \frac{u}{2} \right) / k T \right] \qquad (35)$$

e se um gráfico de ln σT versus $1/T$ fornece uma reta, o coeficiente angular permite calcular o valor de w na região extrínseca e de $(w + \frac{u}{2})$ na região intrínseca[24 25], fig.13.

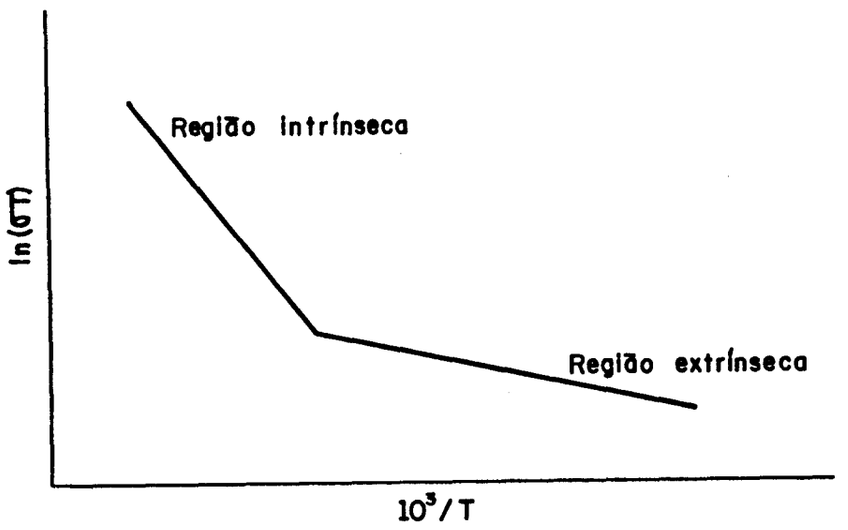

Fig. 13 - Variação de Condutividade Iônica com a Temperatura.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1.Introdução

Neste capítulo discutiremos o método experimental utilizado no crescimento de diversos monocristais de Hexafluoreto de Fósforo e Potássio: (KPF_6) , o método de solução aquosa. Finalmente, nos referiremos ao sistema de medida para obtenção da Condutividade Elétrica.

3.2.Sistema para Crescimento de Cristais em Solução Aquosa

Esse sistema permite a realização de dois processos de crescimento de cristais, a saber:

O primeiro é a evaporação de solvente que consiste na imersão de um béquer contendo a solução saturada em um banho termostático à temperatura constante. A medida que o solvente vai se evaporando, a solução sofre uma supersaturação, provocando o depósito paulatino de soluto na superfície da semente resultando assim em um monocristal.

O segundo é o resfriamento lento, similar ao primeiro, porém mais sofisticado. Consiste em elevar previamente a temperatura de uma solução saturada até o ponto onde seja eliminada a presença de qualquer núcleo cristalino. Resfria-se então a solução através da

diminuição da temperatura do banho a uma taxa da ordem de 0.1 ^{o}C/dia ao ponto de supersaturação, onde o soluto se deposita na superfície da semente, resultando na obtenção de um monocristal

Devido a sutileza do segundo processo o sistema exige a inclusão de uma série de dispositivos:

a) béquer livre de impurezas e não atacável pelo solvente ou pelo soluto;

b) sistema para o aquecimento e regulagem da temperatura do banho;

c) dois agitadores (de baixa rotação) para eliminar os possíveis gradientes de temperaturas na solução e no banho;

d) servo-sistema (termostato de platina e mercúrio, termopar, motor e outros) para automação e programação da temperatura do banho;

e) sistema auxiliar de corrente contínua para acionamento automático durante os eventuais casos de falta de energias elétrica;

f) controlador do nível do banho mantendo fixa a imersão do béquer.

O sistema apresentado acima é mostrado na figura 14.

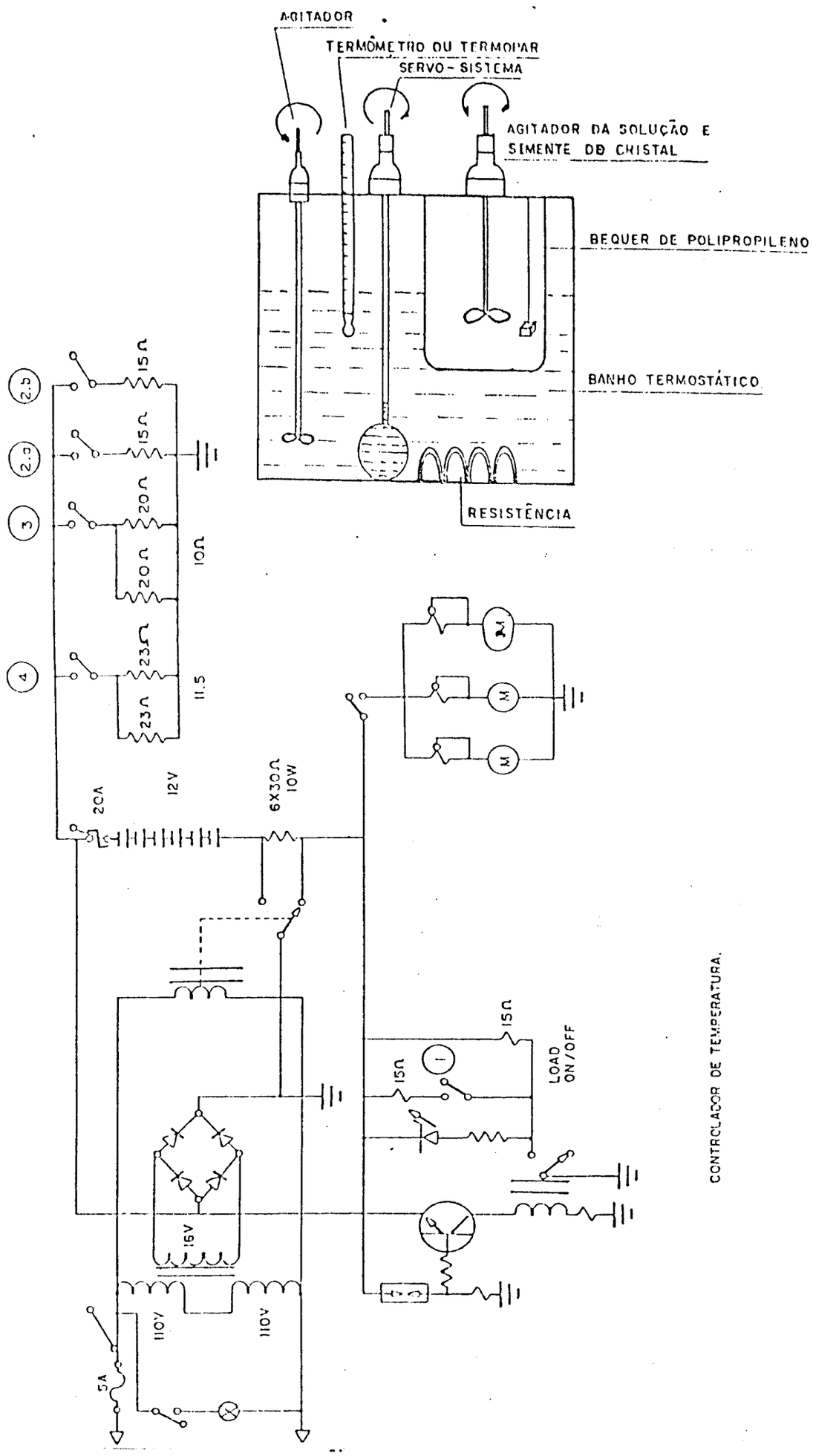

Fig. 14 - Sistema para Crescimento de Cristais por Solução

3.3.Sistema para crescimento de Cristais por Eletrocristalização

No processo de eletrocristalização, a supesaturação da solução não é feita por resfriamento lento, mas sim através da decomposição do solvente por eletrólise à temperatura constante; o sistema é similar ao de crescimento por evaporação a menos do acréscimo de um dispositivo de dissociação eletrolítica:

a) dois eletrodos de platina platinizados (com uma superfície de 2,0 cm^2 cada)

b) um condensador Allihn, para a remoção dos produtos da eletrólise.

Este sistema apresenta algumas particularidades que merecem destaque:

a) a semente é posta no interior do agitador da solução, cuja forma é cilíndrica e as pás são colocadas em seus topos.

b) cada eletrodo é soldado na extremidade de um arame de platina, a qual deve ser selado em tubo de pyrex.

O sistema é mostado na figura 15.

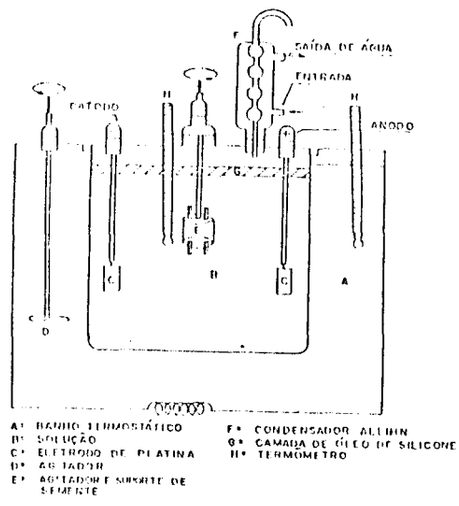

Fig.15- Sistema de Crescimento de Cristais por Eletrocristalização

3.5.Medida de Condutividade Elétrica

Estudando os Hexaflúor de Fosforo, Heraldo Gallo[24], determinou a condutividade elétrica para KPF_6 em forma de pastilha, neste trabalho estamos propondo essas medidas em monocristais.

Realizou-se medidas de condutividade elétrica no intervalo de temperatura desde a de nitrogênio líquido (-196°C) até 300 ^{o}C.

O arranjo experimental para a medida de condutividade elétrica do KPF_6 (figura 16) consta de um eletrômetro da keithley modelo 610C uma fonte de tensão DC da Hewllett-Parkard, modelo 6102A, um registrador de dois canais da ECB, modelo RB102 e um criostato com dedo frio. A temperatura da amostra foi monitorada por um termopar de ferro-Constantan, referência a 0° C, ligado diretamente ao registrador. O aquecimento da amostra foi obtido usando um resistor de ferro de soldar ligado a um variac.

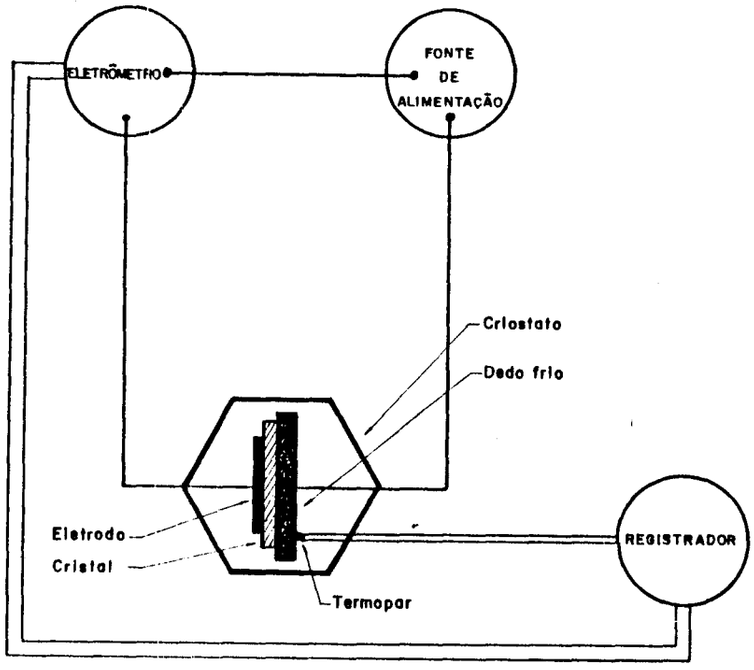

Fig.16.Sistema para Medidas de Condutividade Elétrica do Cristal de KPF_6

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1.Introdução

Neste capítulo, iremos apresentar os resultados obtidos no processo de purificação do sal de KPF_6 utilizando a espectroscopia dispersiva. Em seguida serão fornecidas as curvas de solubilidade, supersolubilidade, tempo de incubação e os cristais crescidos pelo método de solução aquosa. Finalmente serão apresentados os resultados para condutividade elétrica, constante dielétrica, diagrama de Laue e espectro de difração do pó de KPF_6.

4.2. Purificação do Hexafluoreto de Fósforo e Potássio (KPF_6)

Usou-se como material de partida, KPF_6 em forma de sal adquirida na Ventron Corporation-Alfa Division-USA, com 98% de pureza nominal, e foi novamente purificado pelo método de cristalização em água.

Misturou-se 200.0g do sal de KPF_6 em 1.0 litro de água destilada e aqueceu-se até 60° C onde o sal foi dissolvido. Filtrou-se a solução e colocou-se a mesma à temperatura de $0\ ^{o}C$. Nesta temperatura retirou-se a água. Depois de repetir 5 vezes este procedimento, o sal de KPF_6 purificado apresentou coloração branca enquanto o não purificado apresentava coloração ligeiramente esverdeada.

Após as recristalizações, separou-se o sal de KPF_6 da solução e durante aproximadamente 48 horas permaneceu na temperatura de 100 °C; notou-se que mesmo após esta secagem sua coloração não se alterou.

O espectro do KPF_6 , antes e depois do processo de purificação foi obtido por meio de espectroscopia dispersiva, na região que extende de 4000 a 800 cm^{-1}, utilizando o espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180. Realizou-se medidas em temperatura ambiente (figura 17).

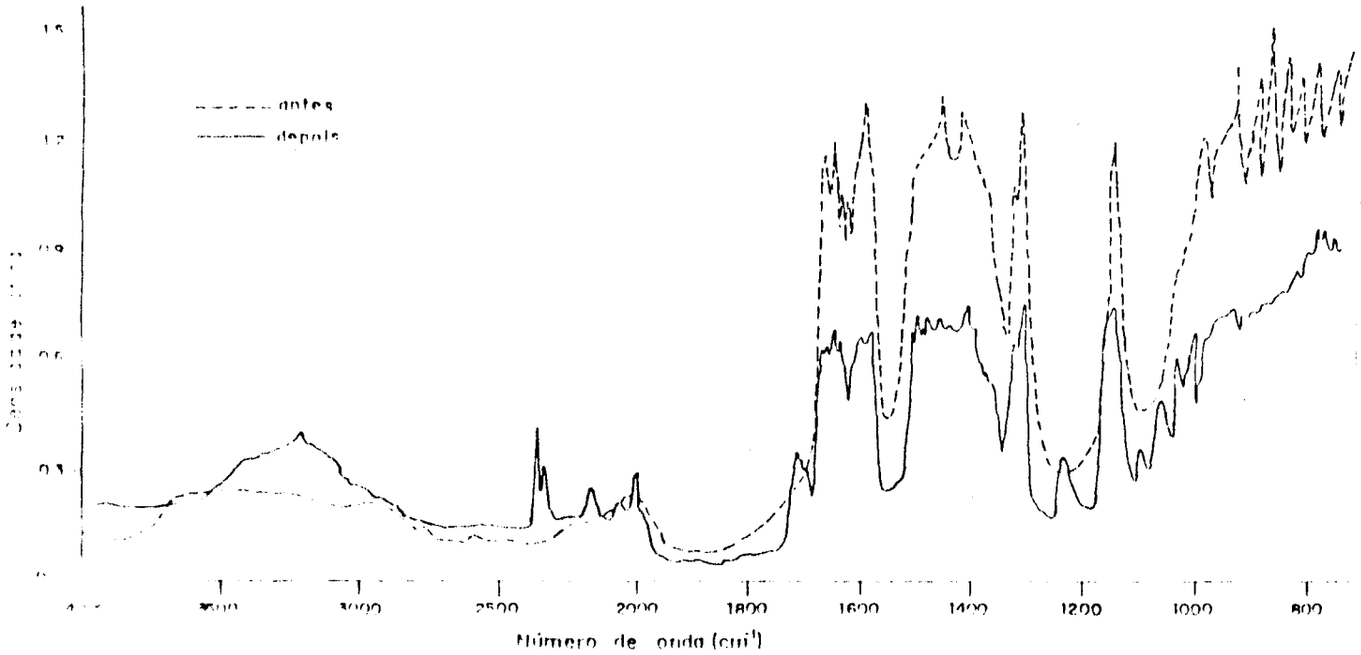

Fig.17.Espectro do KPF_6 , antes e depois da Purificação.

4.3. - Determinação da Curva de Solubilidade do KPF_6

Procedimento:

Foi feita uma solução com 7,001g de KPF_6 purificado e 25 ml de água destilada à temperatura ambiente e elevada à temperatura de 60°C com uma pipeta previamente aquecida para evitar nucleação na mesma, retirou-se 2ml da solução saturada para cada temperatura $T_1 \ldots T_n$, colocando-se em cadinho de teflon, (ver tabela 2) os quais foram postos em uma estufa para secar durante aproximadamente 48 horas na temperatura de 60 °C.

Tabela I . Dependência da Concentracação do KPF_5 com temperatura

Cadinho de teflon(g)	Cadinho + Massa KPF_5	Massa KPF_5(g)	T_n(°C)	Concentração $\frac{g\ (KPF_6)}{100ml\ de\ H_2O}$
4,836	5,012	0,176	25,0	8,80
6,009	6,192	0,183	26,0	9,15
5,898	6,114	0,216	30,0	10,80
6,092	6,346	0,254	35,0	12,70
5,788	6,075	0,287	40,0	14,35
6,040	6,350	0,310	45,0	15,50
6,020	6,350	0,330	50,0	15,50
4,888	5,238	0,350	55,0	17,50

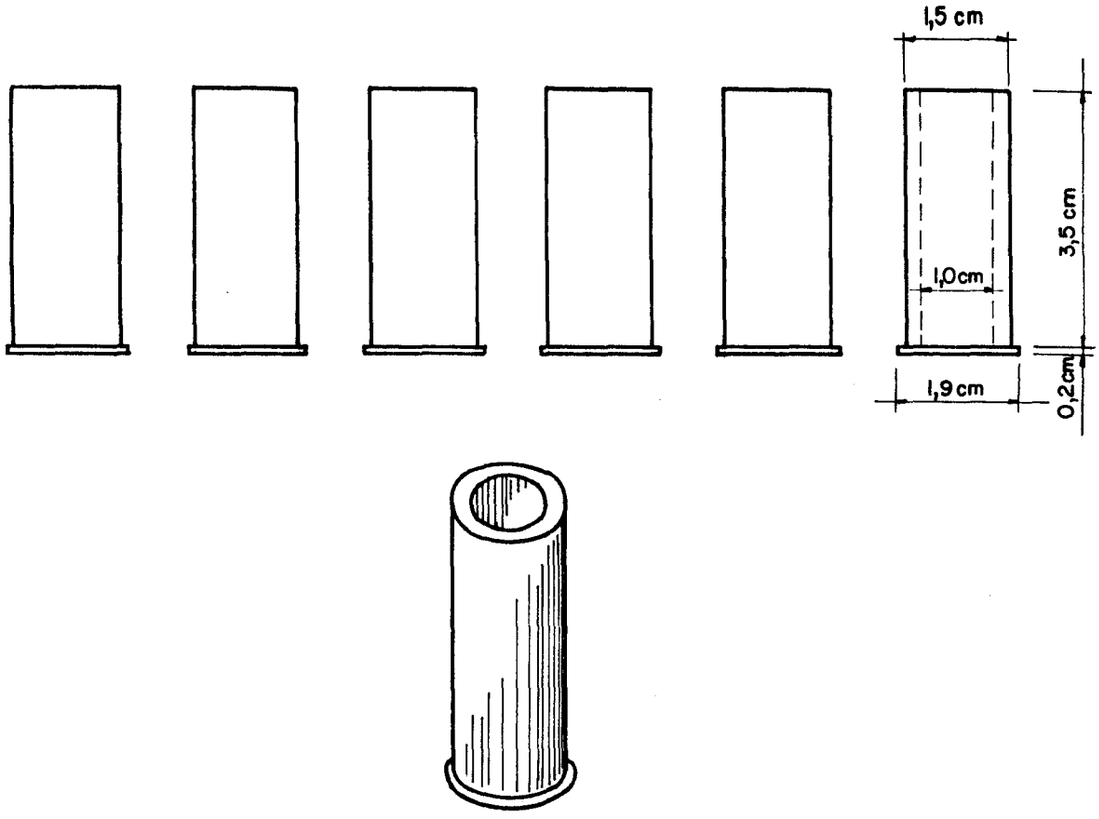

Fig.18. - Cadinho de Teflon usado na Determinação da Curva de Solubilidade.

Com os dados da tabela 2,levantou-se a curva de solubilidade do KPF_6 em água e, com esta curva,pode-se determinar a quantidade de sal para obtenção de uma solução saturada: por exemplo,13,70g de KPF_6 para 100ml de água destilada à temperatura de 38,0^{0}C e 17,30g de KPF_6 para para 100ml de água destilada à temperatura de 54,0^{0}C, (ver figura 19).

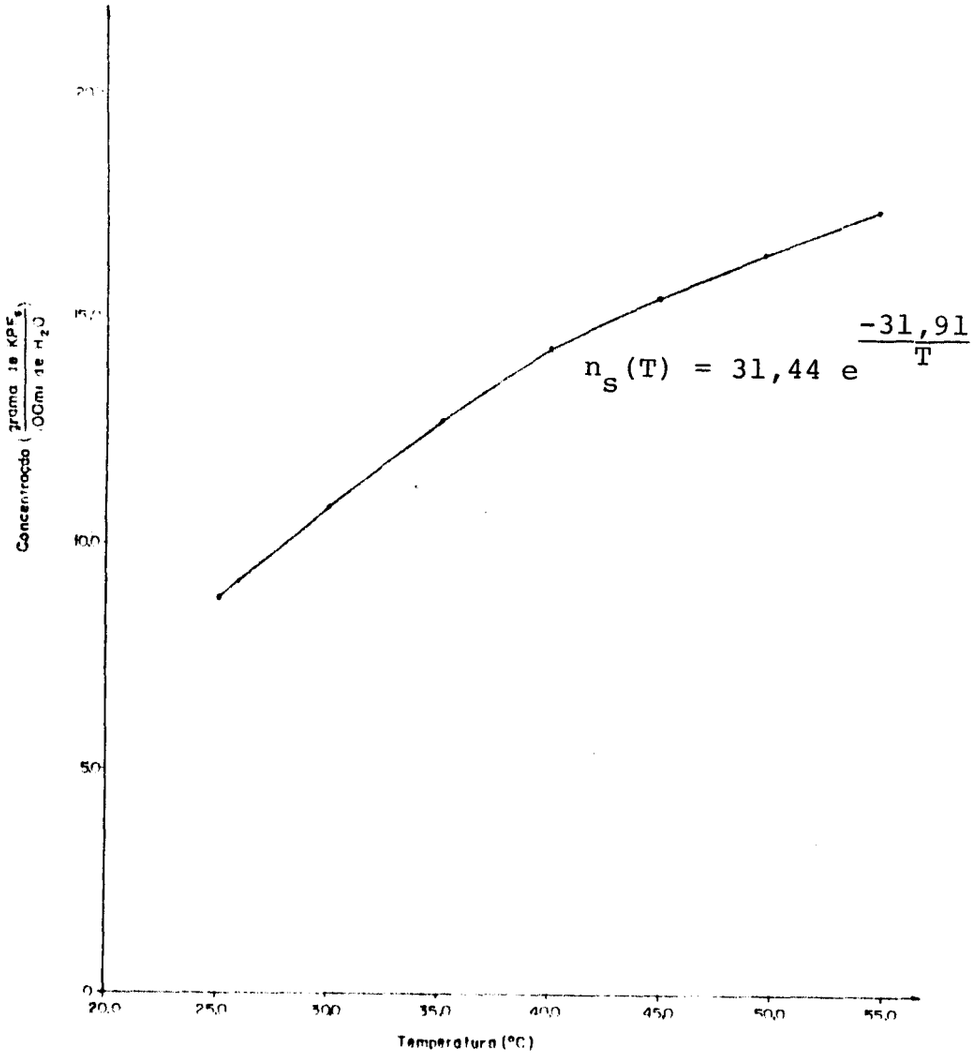

Fig.19. - Curva de Solubilidade do KPF_6 em Água

4.4.- Relação entre Tempo de Incubação e Super-resfriamento na Solução do KPF_6

Da literatura, observamos que os únicos cristais de KPF_5 crescidos ocorreram nas temperaturas de 20°C e 35°C com tamanhos de $7x2x2mm^3$ e $2x2x2mm^3$, respectivamente. Para tentarmos crescer cristais maiores, procuramos determinar a região mais favorável ao crescimento e para isso determinarmos a relação entre o tempo de incubação e Super-resfriamento do KPF_5.

Foi preparada uma solução saturada de KPF_5 na temperatura de 55,0°C, 25ml desta solução é selada em uma ampola e colocada em um banho térmico figura 20, o qual se encontra 5,0°C acima da temperatura de saturação. A fim de acelerar a dissolução, a ampola é sacudida de tempos em tempos sem tirá-la do banho. Depois de completada a dissolução a temperatura foi abaixada e mantida em 45,0° C e durante um tempo de 10 minutos não se observou nenhuma nucleação. A solução foi novamente aquecida até 55,0° C, então resfriada para 40,0°C, depois de 10 minutos de observação com uma lupa, notou-se os primeiros núcleos. Este procedimento foi repetido por três vezes e todas apresentaram nucleação após 10 minutos de observação. Aumentando o tempo de observação o limite metaestável pode ser determinado mais exatamente.

Mostra-se, na figura 21, alguns resultados experimentais da depedência do tempo de incubação sobre o grau de super-resfriamento.

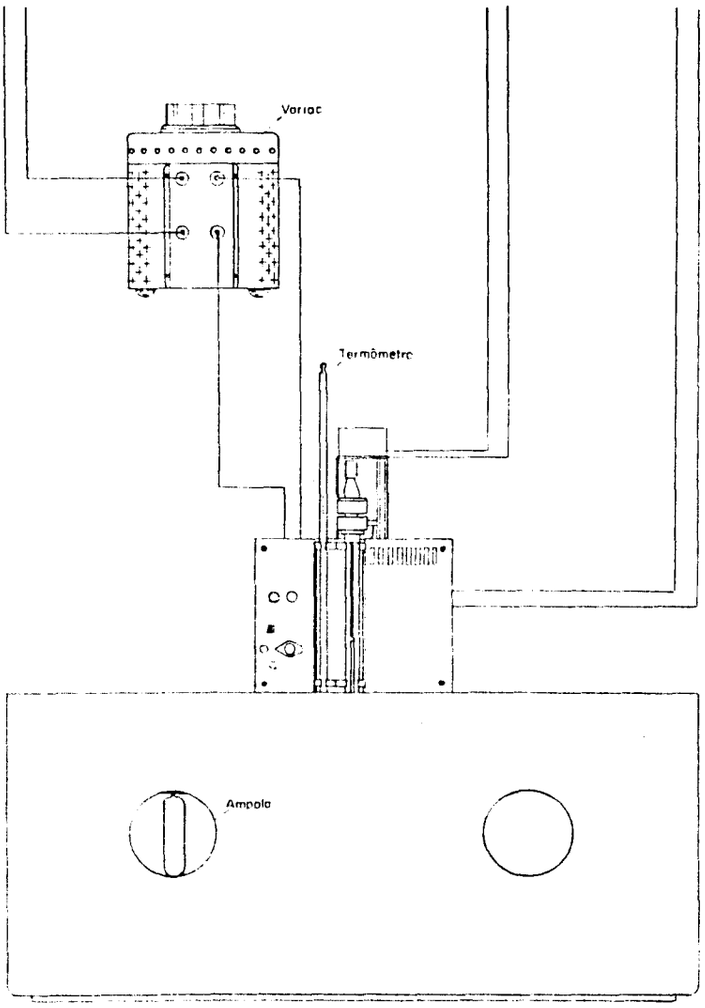

Fig.20-Aparelho para Investigar a Relação entre o Tempo de Incubação e Super-resfriamento.

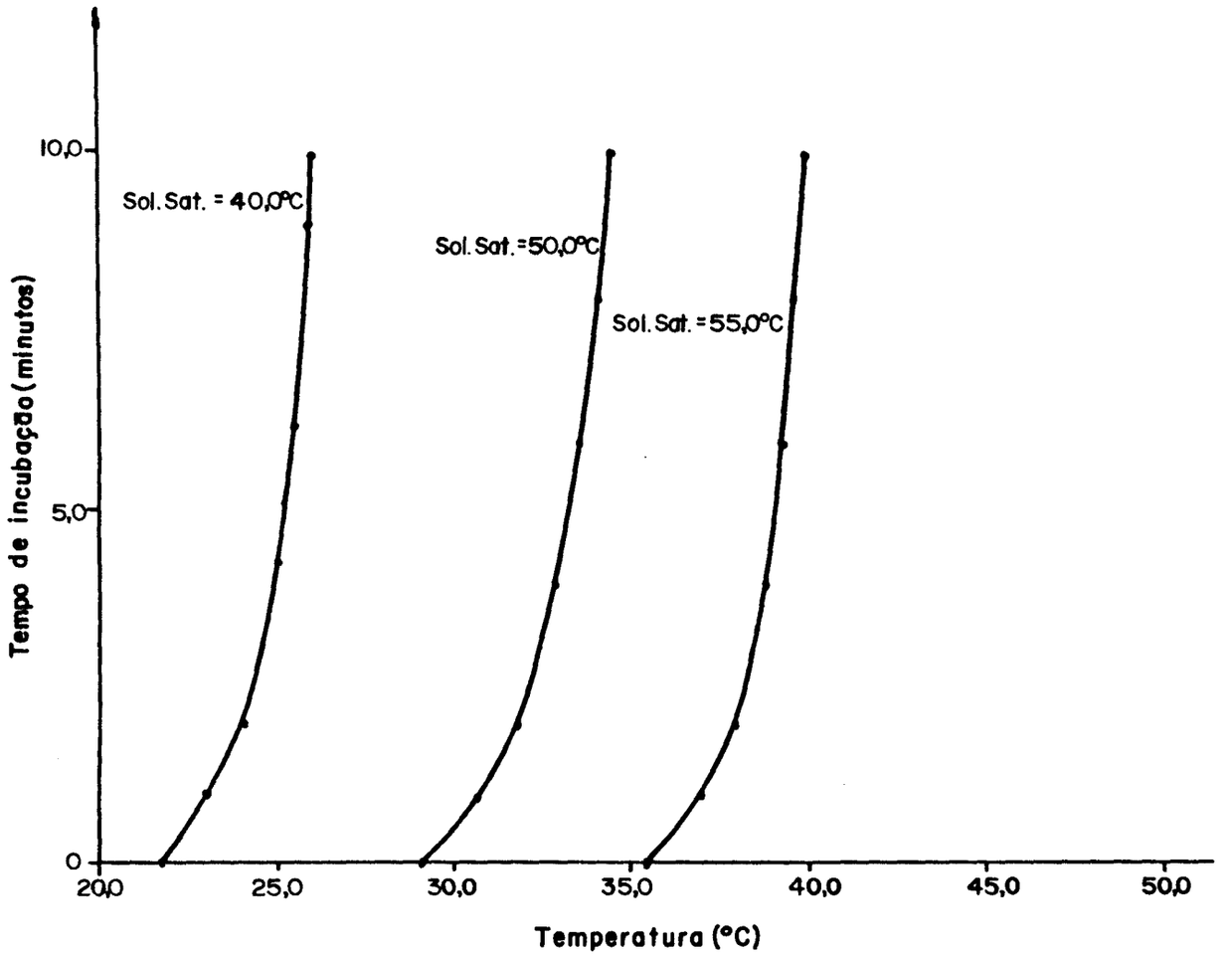

Fig.21 - Tempo de Incubação em Função da Temperatura para uma Solução Saturada nas Temperaturas 55,0°C , 50,0°C e 40,0°C.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

4.4.1. Determinação Aproximada da Curva de Supersolubilidade do do KPF_6

Foram preparadas soluções saturadas de KPF_6 nas temperaturas de 55,0°C ,50,0°C e 40,0°C.

O procedimento descrito em 4.4, é realizado com cada solução, e a dependência do tempo de incubação $\tau(T)$ com a temperatura é determinada (ver fig.24.) e está retratada na tabela II, a seguir.

Solução Saturada(ml)	Temperatura Saturação(°C)	Temperatura Incubação (°C)	Tempo Incubação(min)
25	55,0	40,0	10
25	50,0	34,4	10
25	40,0	26,1	10

Para determinação da curva de supersolubilidade, os pontos da temperatura de incubação são plotados traçando uma linha paralela aos pontos da curva de solubilidade $n_s(T)$ relacionado com as temperaturas de saturações, dando a curva de supersolubilidade $n_{ss}(T)$ apresentada da figura 22 e 23.

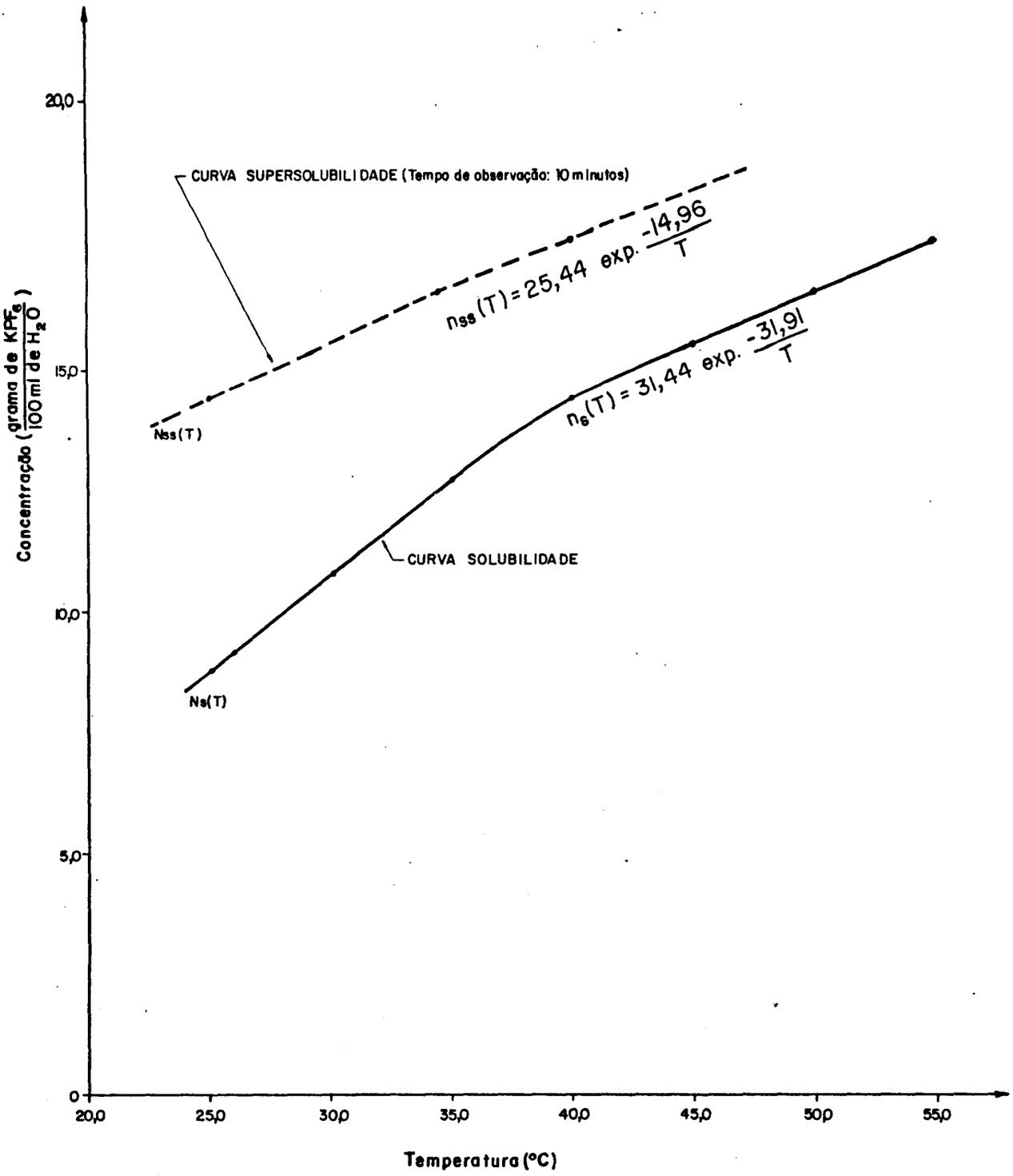

Fig.22.-Determinação Aproximada da Curva de Supersolubilidade do KPF_6 em Água.

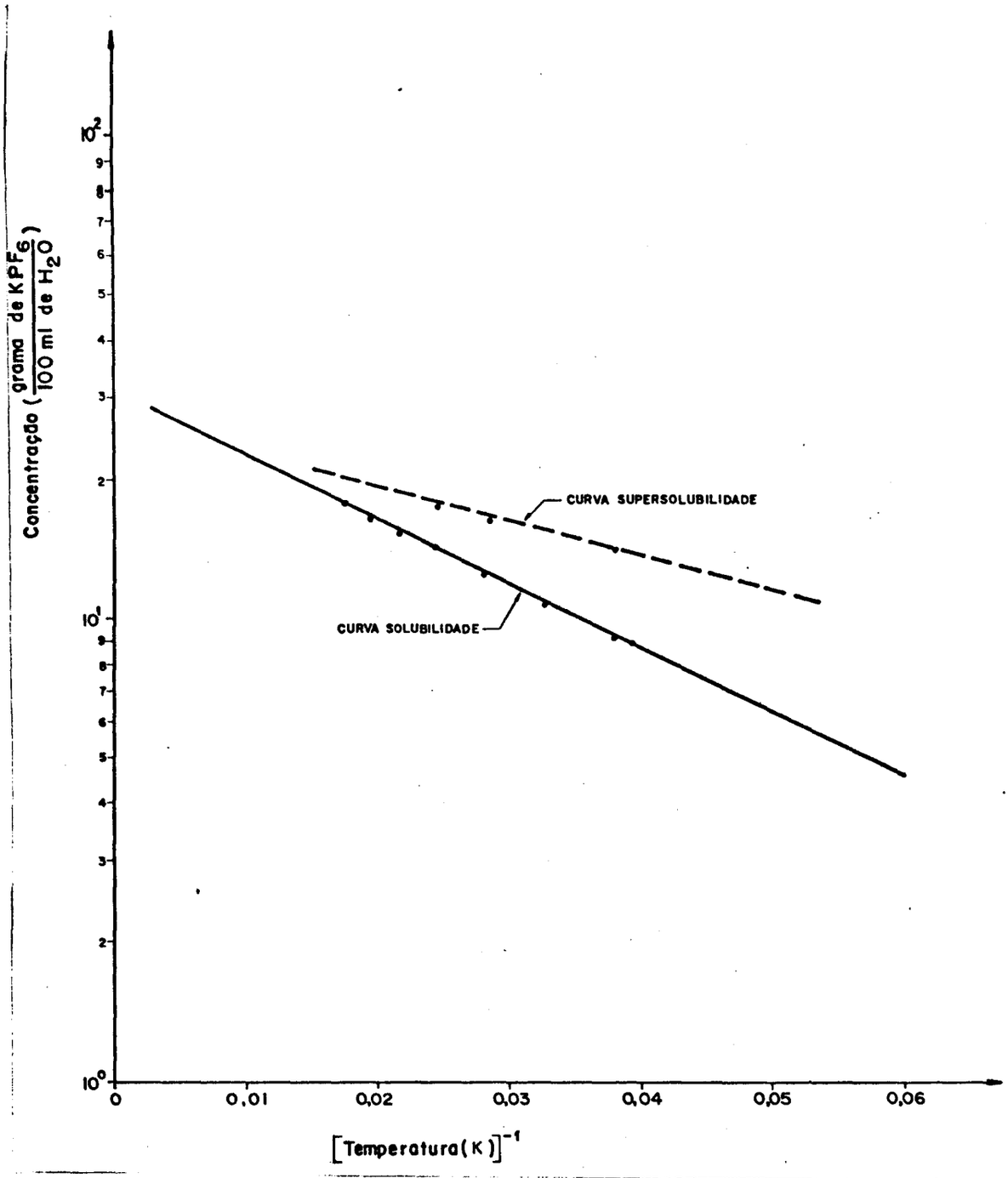

Fig.23. Curva da Concentração em Função do Inverso da Temperatura

4.5.Crescimento de Monocristais por Solução

4.5.1.Introdução

Vamos descrever aqui, a técnica para crescimento de monocristais por solução. As soluções consideradas são todas aquosas e o crescimento é causado pelo resfriamento da solução saturada.

4.5.2.Preparação da Solução Saturada

O objetivo é preparar uma solução saturada, condição esta necessária para o crescimento de cristais. Com um aquecedor equipado com um agitador magnético, elevou-se à temperatura de 500ml de água destilada a 38^{0} C e dissolveu-se 68,50g de KPF_6 . A agitação da solução é mantida até que todo sal seja dissolvido. Então a temperatura é elevada $5,0^{0}$ C acima da temperatura de saturação para que todos os núcleos cristalinos sejam dissolvidos. Nesta temperatura a solução é filtrada e parte dela (100ml) é transferida para um pequeno béquer para crescimento de sementes na temperatura ambiente. Descreve-se o processo no parágrafo seguinte.

Para verificar se a solução está ou não saturada procede-se da seguinte maneira : coloca-se uma semente na solução em um banho termostático à temperatura fixa de 38^{0} C . Se não ocorrer o desaparecimento da semente a solução está saturada.

4.5.3.Preparações das Sementes

Retorna-se a atenção para o interior do pequeno béquer contendo a solução saturada,descrito no parágrafo anterior.Como a temperatura cai rapidamente para a temperatura ambiente ,um precipitado cristalino é produzido; filtra-se então a solução retirando-se o precipitado e aquecendo o restante até a temperatura de 35,0^{o} C, colocando-a em um recepiente raso e deixando-a em repouso até que ocorra a formação de sementes.

Com este procedimento vários cristais são produzidos, porém pequenos.

Para se obter um cristal maior, toma-se uma daquelas pequenas sementes e a pendura em um fio de nylon. Esta deve ser mergulhada na solução saturada à temperatura de 38° C. Posteriormente esta temperatura é abaixada lentamente na razão de 0,1^{o} C/dia até se atingir a temperatura ambiente, na qual o cristal crescido é retirado do sistema.

4.5.4. Cristais Crescidos pelo Método de Solução Aquosa

Os cristais de KPF_6 foram crescidos a partir de uma solução saturada (KPF_6 em água) a 38 ^{o}C , abaixando lentamente a temperatura na razão de 0.1 ^{o} C/dia até se atingir a temperatura ambiente na qual o cristal crescido é retirado do sistema.

De acordo com a literatura, os cristais crescidos por Delfino e Heyns tinham dimensões 7x2x2mm^3 e 2x2x2mm^3 respectivamente, e nos experimentos realizados por nós obtivemos cristais de KPF_6 com volume de 1 cm^3 figura 24.

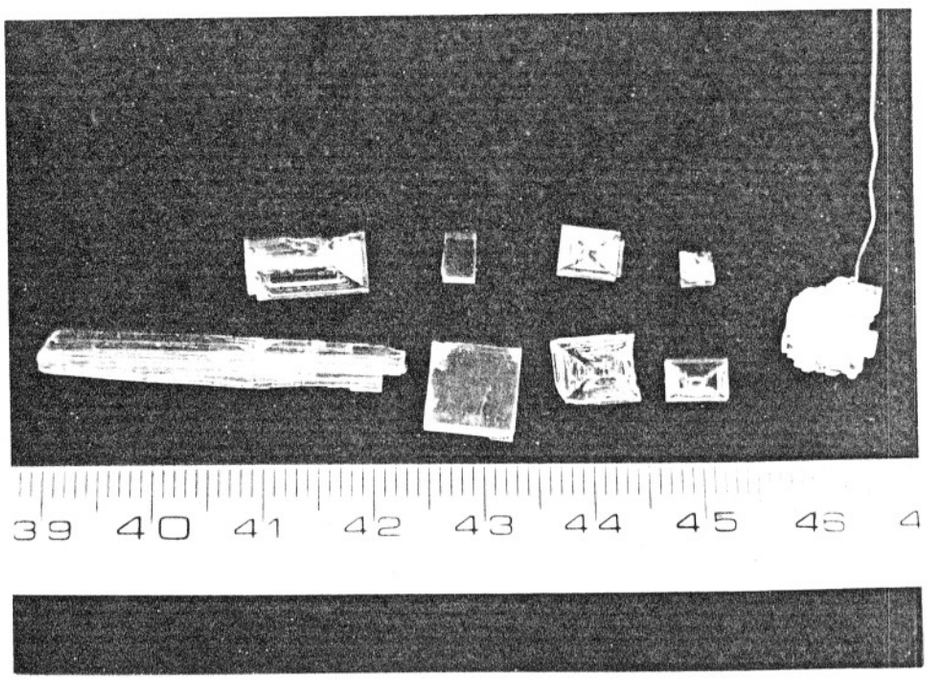

Fig. 24. Cristais de KPF_6 Crescido pelo Método de Solução Aquosa

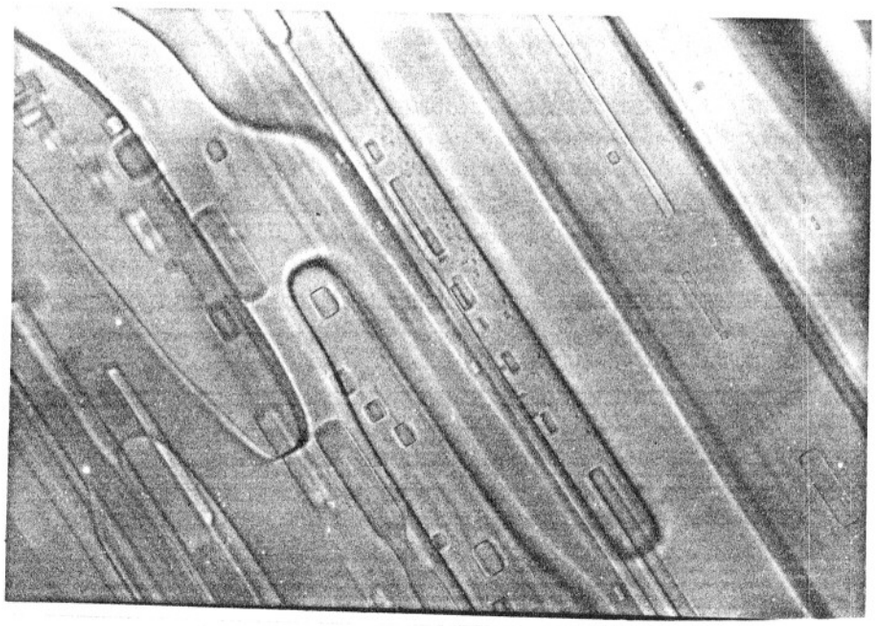

Fig.25 Cristal de KPF_6 Ampliado 850 x

Várias experiências foram realizadas com o objetivo de obtermos monocristais de KPF_6 cujas dimensões fossem maiores. Para isso tentamos o crescimento de KPF_6 em álcool e acetona respectivamente; e ao término das experiências não obtivemos nenhum monocristal. Crescimento de KPF_6 em solução (KPF_6+H_2O) com diferentes pHs foram realizados .Em soluções muito ácidas obtivemos policristais com formas alongadas e nas soluções muito básicas obtivemos policristais com dimensões de 5x5x5mm^3.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

4.6.-Espectro de Difração de Raios-X do KPF_6 e Diagrama de Laue

As medidas de difratometria de raios-x foram realizadas por dois motivos: primeiro queríamos comparar com os dados existentes na literatura e desta forma ficaríamos certos quanto à estrutura e qualidade do material em estudo; segundo, algumas técnicas de medidas com monocristais exigem uma orientação do cristal segundo suas direções cristalográficas.

O espectro de difração de raios-x do KPF_6 é apresentado na figura 26. Através das posições de seus picos podemos calcular o espaçamento entre planos da família responsável pela reflexão e ainda os índices de Muller dos referidos planos .Na tabela 4, estamos fornecendo as distâncias calculadas a partir do espectro de figura 26 e os obtidos por Bode e Clausen[5].

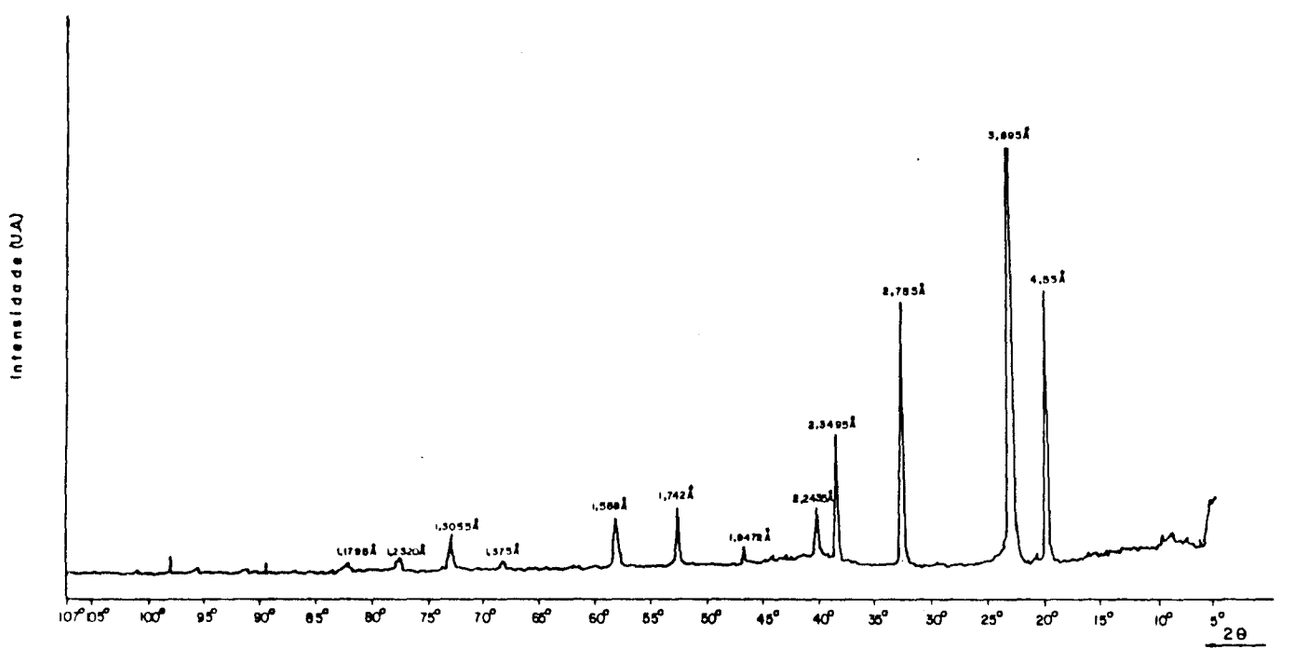

Fig.26.-Espectro de Difração de Raios-X do KPF_6

Tabela III - Distâncias interplanares para KPF_6

Plano (hkl)	d (Å)	d (Å) Bode[5]
(111)	4,55	4,50
(200)	3,90	3,87
(220)	2,755	2,75
(311)	2,350	2,34
(222)	2,243	2,24
(400)	1,947	1,94
(420)	1,742	1,74
(422)	1,588	1,59
(440)	1,375	1,38
(600)(442)	1,305	1,30
(620)	1,232	1.23
(622)	1,795	1,17
(640)	1,111	1,08
(642)	1,072	1,04

Analisando os resultados da tabela 4 notou - se uma boa concordância entre os resultados disponíveis e os obtidos por nós.

Na figura 27 mostra-se o diagrama de Laue para o monocristal de KPF_6. As medidas foram realizadas segundo as faces macroscópicas. Além das reflexões mais intensas devidas ao planos da família (100), notou-se reflexões fracas intermediárias devidas a distorção do material que não apresenta uma estrutura cúbica perfeita.

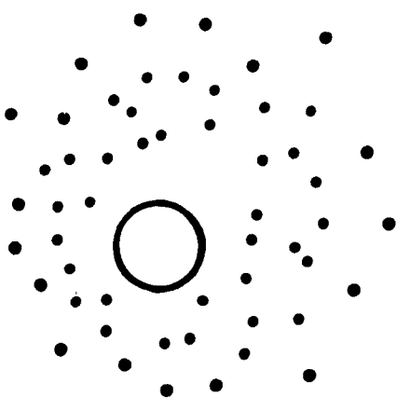

Fig.27.-Diagrama de Difração Laue

4.7.- Espectro no infravermelho Médio e Distante do Monocristal de KPF_6.

Analisando o espectro de transmissão de infravermelho na região que se extende de 4000 a 800cm^{-1} no monocristal de KPF_6 com espes

sura de 2mm figura 28 .Nele se vê dentro do intervalo de 3700 a 2900 cm^{-1} uma banda de absorção devido ao OH^-. Podemos notar ainda picos em torno de 2140 e 1980cm^{-1}, que se devem a absorção de KHF_2^- e outros localizados por volta 1645 cm^{-1} (HCO_3^-),1580cm (PO_3^-), 1298 e 1130cm^{-1} (HPO_4^-) e absorção de CO_3^{-2} entre 1530 e 1342 cm^{-1} Abaixo de 950cm^{-1} a absorção é total para a espessura da amostra utilizada.

O aquecimento do monocristal de KPF_6 a 150 °C durante vinte e quatro horas reduz a banda de absorção do OH^-.

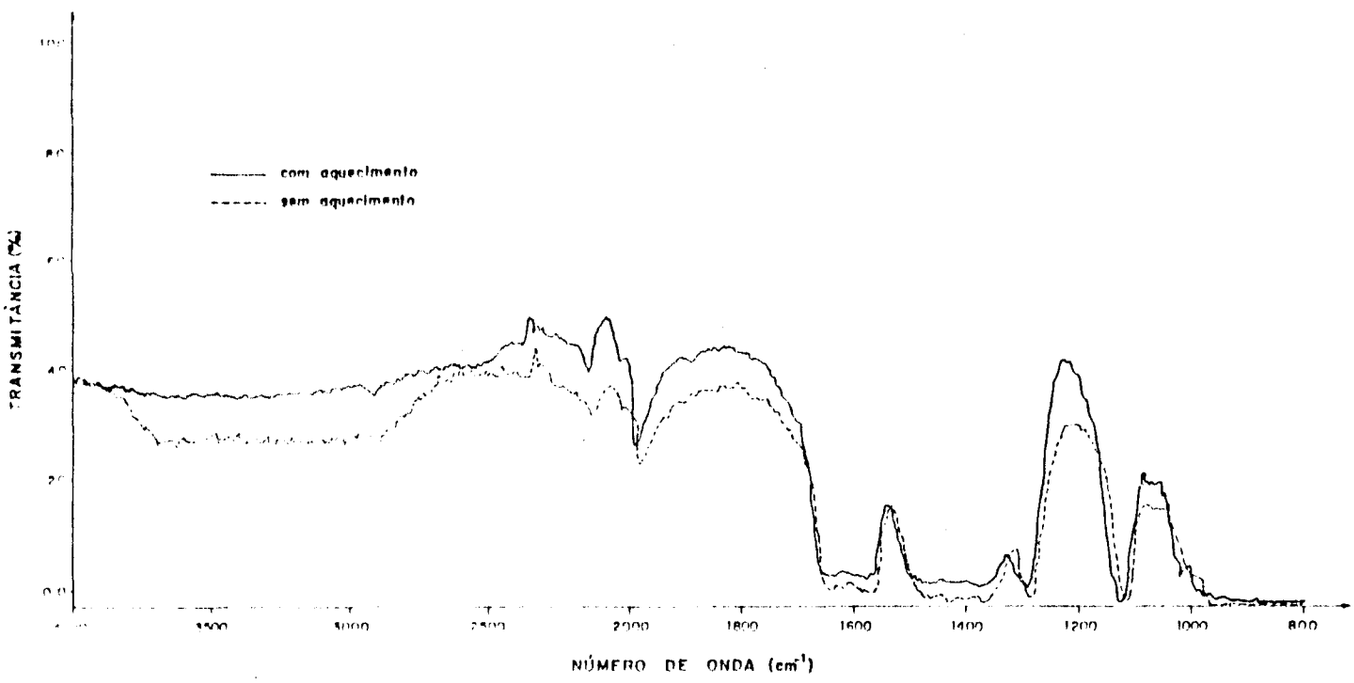

Fig.28.-Espectro no Infravermelho do Monocristal de KPF_6

Na medida do espectro de infravermelho que extende de 1200 a 400cm^{-1} figura 29 foi utilizada uma fina camada de pó de KPF_6 sobre um substrato de KBr para possibilitar a espectroscopia nesta região. Notamos a presença de picos por volta de 830 e 540cm^{-1} devido ao grupo PF_6^-

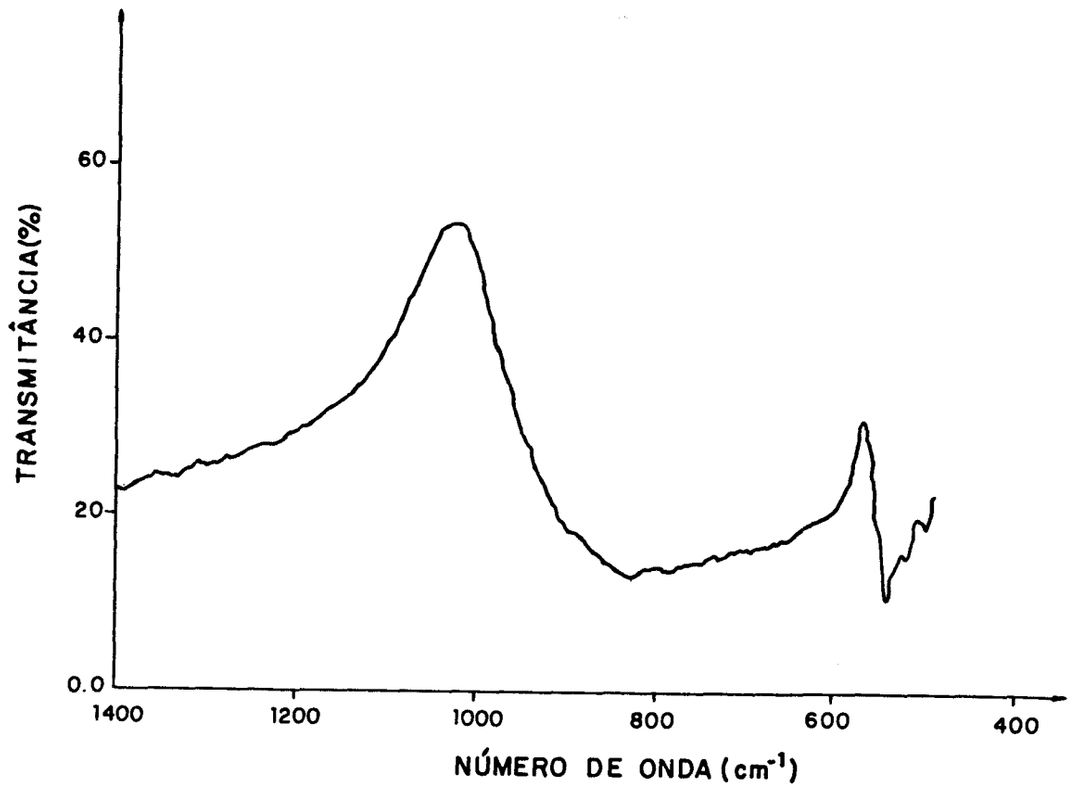

Fig.29.- Espectro de Infravermelho do Pó de KPF_6

4.8.-Resultados de Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram feitas no intervalo de temperatura entre nitrogênio líquido e 300 ^{0}C em amostra de KPF_6.

Aplica-se uma tensão V_0 nos eletrodos do cristal e através do eletrômetro mede-se a corrente I em função de temperatura.

A condutividade elétrica, na temperatura desejada, foi obtida através da lei de Ohm.

$$\sigma = \frac{I\,d}{V_0 A} \qquad (42)$$

sendo d a espessura da amostra e A a área de eletrodo.

Após um levantamento da linearidade da corrente I com a tensão aplicada V, para temperatura de 25 ^{o}C , 160 ^{o}C, 217°C e 227 ^{o}C, o resultado obtido para uma amostra de KPF_6 é mostrado na figura 30.

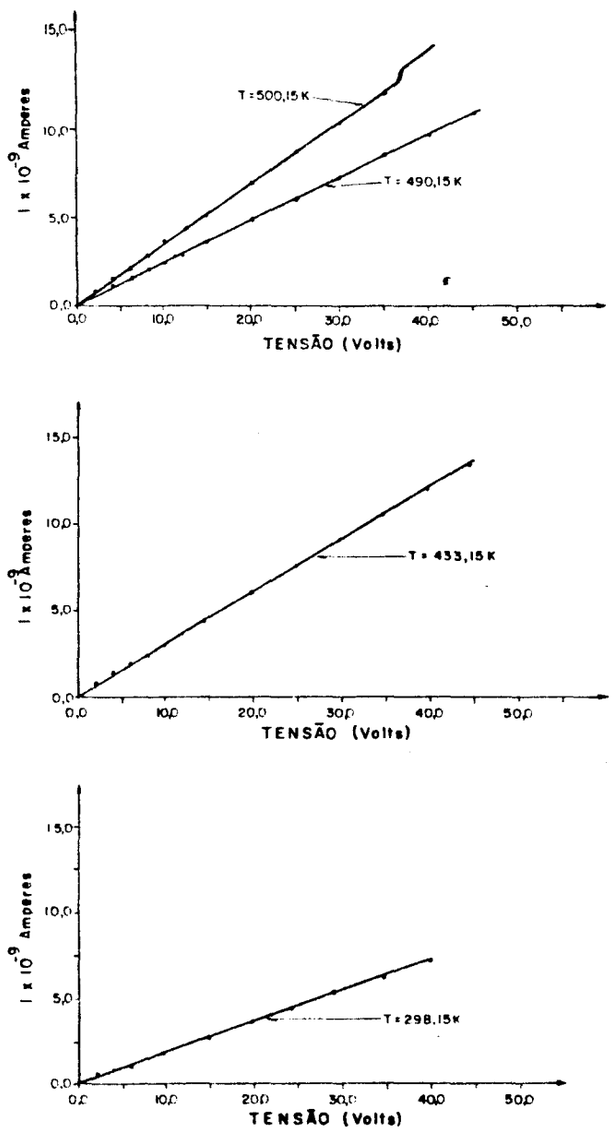

Fig.30.-Gráficos de Corrente Contra Tensão

Analisando-se a figura 30, pode-se observar que a lei de OHm é obedecida. Escolheu-se então a tensão de trabalho V igual a 5 volts, para a medida de condutividade elétrica do KPF_6 . A figura 31 mostra uma curva típica do logarítmo do produto da condutividade elétrica pela temperatura versus o inverso da temperatura.

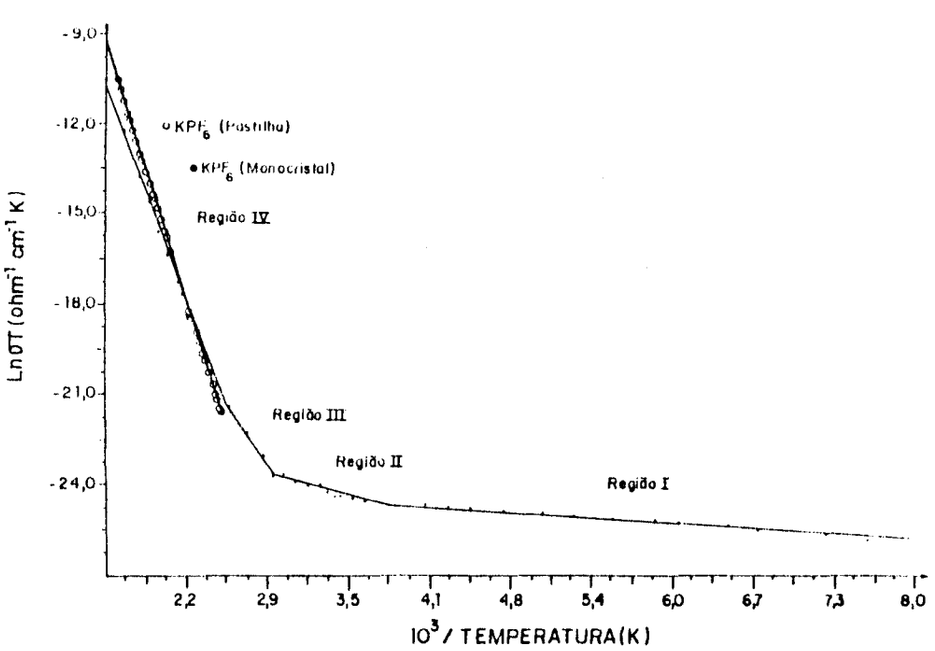

Fig.31. Variação da Condutividade do KPF_6 com a Temperatura

Admitindo que a condutividade elétrica depende da temperatura através de uma equação do tipo:

$$\sigma T = A \exp (-w/kT) \qquad (41)$$

pode-se notar a existência de quatro regiões (I , II ,III , IV) com energia de ativação distintas:

Tabela IV- Energia de Ativação

Região	w (eV)	A ($Ohm^{-1} cm^{-1} K$)
I	0,034	$1,11 \times 10^{-10}$
I I	0,140	$7,51 \times 10^{-9}$
III	0,63	0,12
IV	1,0	3463,4

A tabela 5 mostra o valor da condutividade elétrica obtida para a amostra de KPF_6 , juntamente com dados estruturais na temperatura ambiente.

Tab.V- Dados do KPF_6 na Temperatura Ambiente

Amostra	Condutividade Elétrica ($Ohm^{-1} cm^{-1}$)	Estrutura cristalina	Parâmetro da Rede(Å)	Energia de Ativação (eV)
KPF_6	$1,27x10^{-13}$	f.c.c	7,79	0,14

A mudança brusca da condutividade elétrica entre as regiões II e III sugeriu um estudo mais detalhado.

Sabemos que na região extrínseca ou de baixa temperatura a energia de ativação (w) é suficiente apenas para ativar o movimento de íons ou vacâncias. Assim quando a temperatura é baixa todos os íons estão situados em lugares bem definidos na rede cristalina e possuem baixa mobilidade.

Conforme a análise feita no espectro de infravermelho do KPF_6 à temperatura ambiente, figura 28, a impureza que aparece nesta substância é CO_3^{-2}.

Consideremos o cristal do KPF_6 composto de duas sub-redes , uma de cátions e outra de ânions monovalentes, cujos raios iônicos são 1,33 e 2,70 Å respectivamente. Se em algum instante trocarmos ânions desta rede por ânions divalentes, um excesso de cargas

negativas aparece e para que a neutralidade elétrica seja mantida, é necessário que apareçam vacâncias de ânions.

Com o aumento da temperatura na região II e III fig 31, existe uma pequena probabilidade que a energia disponível para os íons de potássio seja suficiente para fazê-lo saltar para as vacâncias de cátions pois a mobilidade dos íons de potássio é aumentada, figura 32 , resultando no aumento da condutividade elétrica.

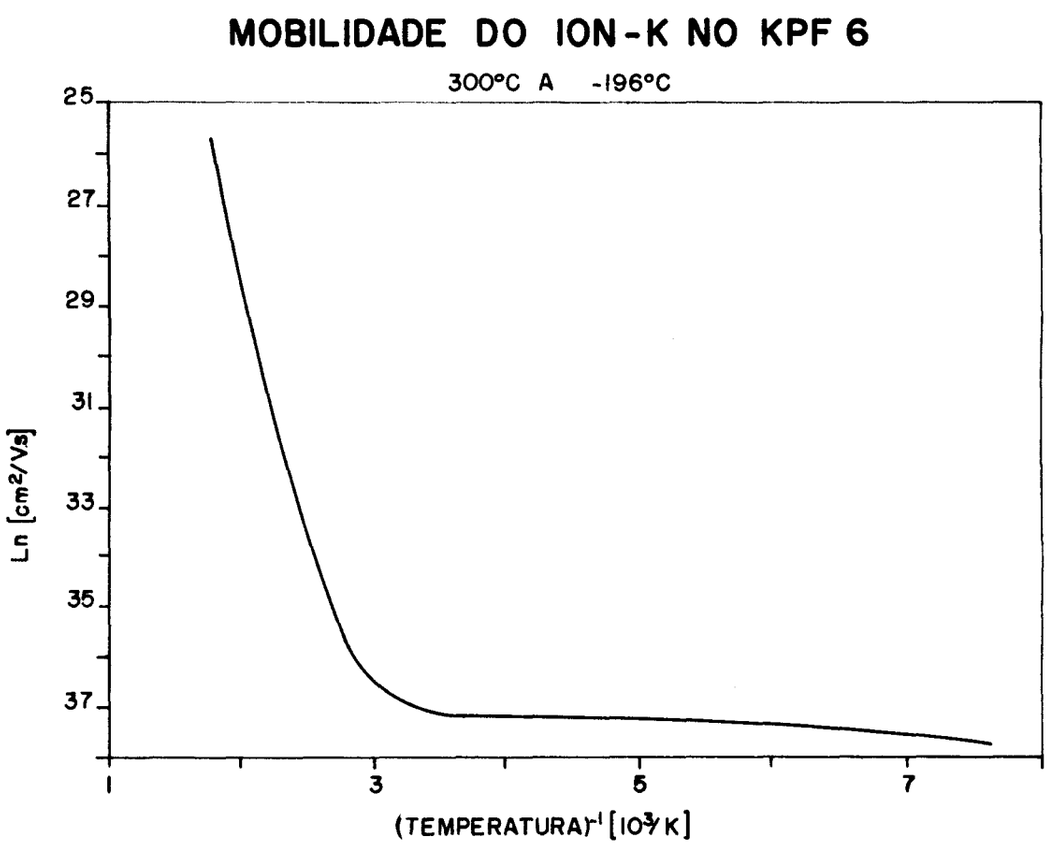

Fig. 32. Mobilidade dos Íons de Potássio no Cristal de KPF_6 em Função da Temperatura.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

A declividade da curva de condutividade elétrica na região extrínseca aumenta com o aumento da concentração de impureza figura 33.

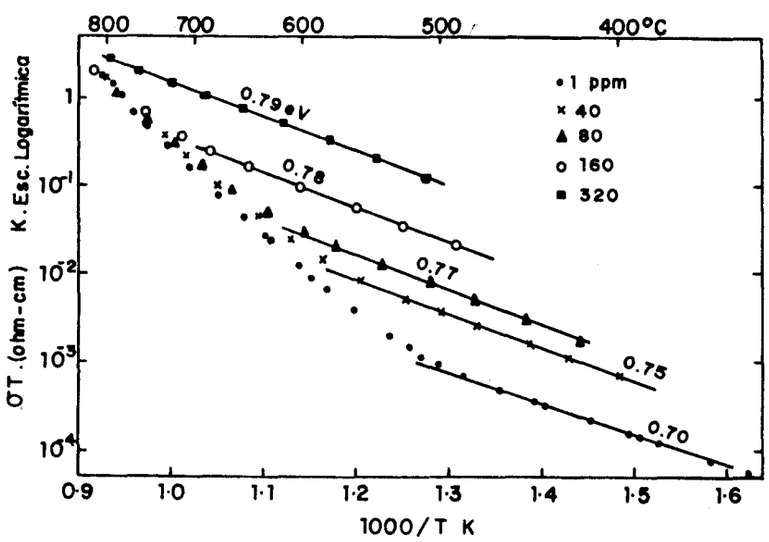

Fig.33. Aumento da Declividade da Curva da Condutividade Elétrica LiF. na Região Extrínseca[31] com o Aumento da Impureza MgF_2

Na região IV de altas temperaturas ou intrínseca figura 31, as vacâncias de ânions devido ao ânions divalentes é muito menor do que as vacâncias de ânions devido ao defeito Schottky. Então a dependência da condutividade elétrica com a temperatura na região intrínseca será dominada pela dependência exponencial exp $(-g_s/2kT)$ onde g_s é a energia livre de formação de um par de defeito Schottky mencionada no capítulo II. Nesta região os íons de potássio possuem energia suficiente para saltar para vacâncias de ânions, pois possuem grande mobilidade, resultando no aumento de condutividade elétrica.

Da literatura tem-se que, em 0,71°C e - 14,7°C ocorrem duas transições de fase no KPF_6 . Para observações dos comportamentos anômalos nesta região repetiu-se a medida do intervalo de temperatura do nitrogênio líquido à temperatura ambiente, usando-se o mesmo arranjo experimental da figura 27. Aplicou-se uma tensão de 10 volts entre os eletrodos e o aquecimento da amostra foi conseguido introduzindo-se um resistor na câmara de nitrogênio do criostato. Esse resistor ligado a um variac permite esquentar a amostra de tal maneira que o aquecimento seja linear com o tempo (6,25 °C/min.).

A figura 34 mostra o resultado da corrente na região de baixa temperatura. Analizando-se a figura 34 observa-se dois picos de corrente em torno de 0°C e - 15°C. Um desses picos se encontram aonde ocorrem uma transição de fase de primeira ordem (0,71°C) e o outro pico está localizado onde ocorre a outra transição de fase (-14,7 °C).

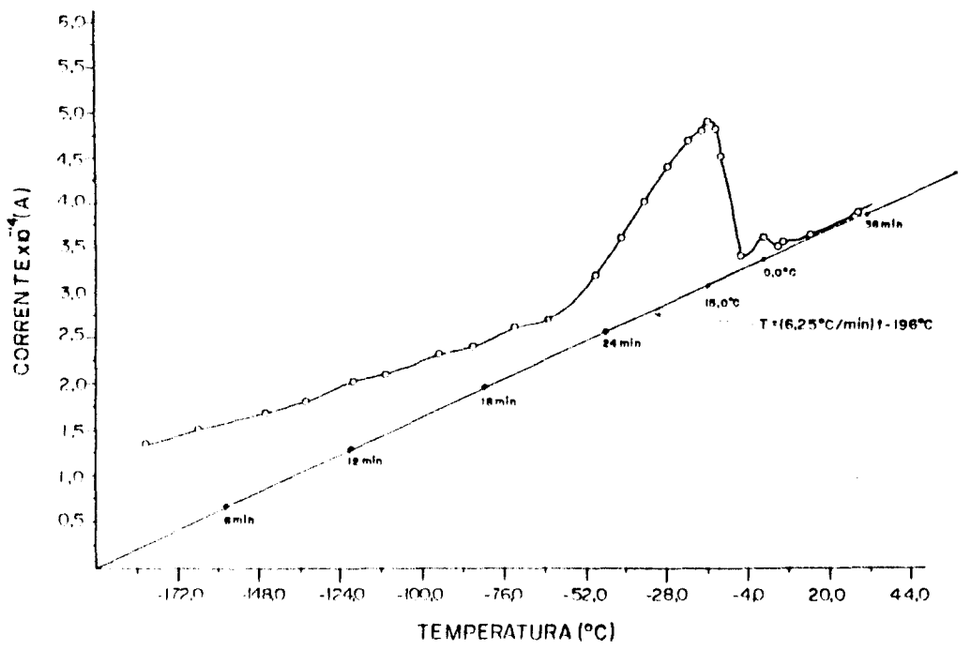

Fig.34.-Gráficos da Corrente contra Temperatura

4.9.- Resultados das Medidas da Constante Dielétrica do KPF_6 na temperatura ambiente a Nitrogênio Líquido.

Com o objetivo de entender o comportamento anômalo durante a transição de fase do KPF_6 e sabendo que algum tipo de polarização está ocorrendo durante a transição, foi determinada a constante dielétrica KPF_6. Para tal, um cristal de KPF_6 de 1,0mm de espessura e com área das faces, de 64mm^2, foi polido até a espessura de 0,424mm, e em seguida evaporamos ouro nas faces para confeccionar os eletrodos e o anel de guarda. Antes de evaporar o eletrodo de ouro na amostra mantivemos a amostra numa estufa a 80 °C durante dois dias para garantir que a amostra estivesse livre de umidade . Tínhamos então eletrodos com área de$A = 1,256\times10^{-5}$ m^2 e separados por uma distância $d = 0,424\times10^{-3}$ m.

A amostra a ser estudada foi colocada num criostato de Janis Research Co, "Supervaritemp" Optical Cryostat Mod.8dt.

Para controlar a temperatura da amostra no criostato, utilizou-se um controlador/ medidor de temperatura da Lake Shore Cryostronics. Inc., Mod. DTC - 500.

Com uma Ponte de Capacitância da General Radio 1615-A, mediu-se a capacitância, C e o fator de dissipação.Temos que a constante dielétrica real é [29] :

$$\epsilon = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 A} = 3,8127\times10^{12}.C \qquad (34)$$

onde:

ϵ_0: permissividade do vácuo = $8{,}85419 \times 10^{-12}$ F/m

A: área dos eletrodos

d: espessura da amostra

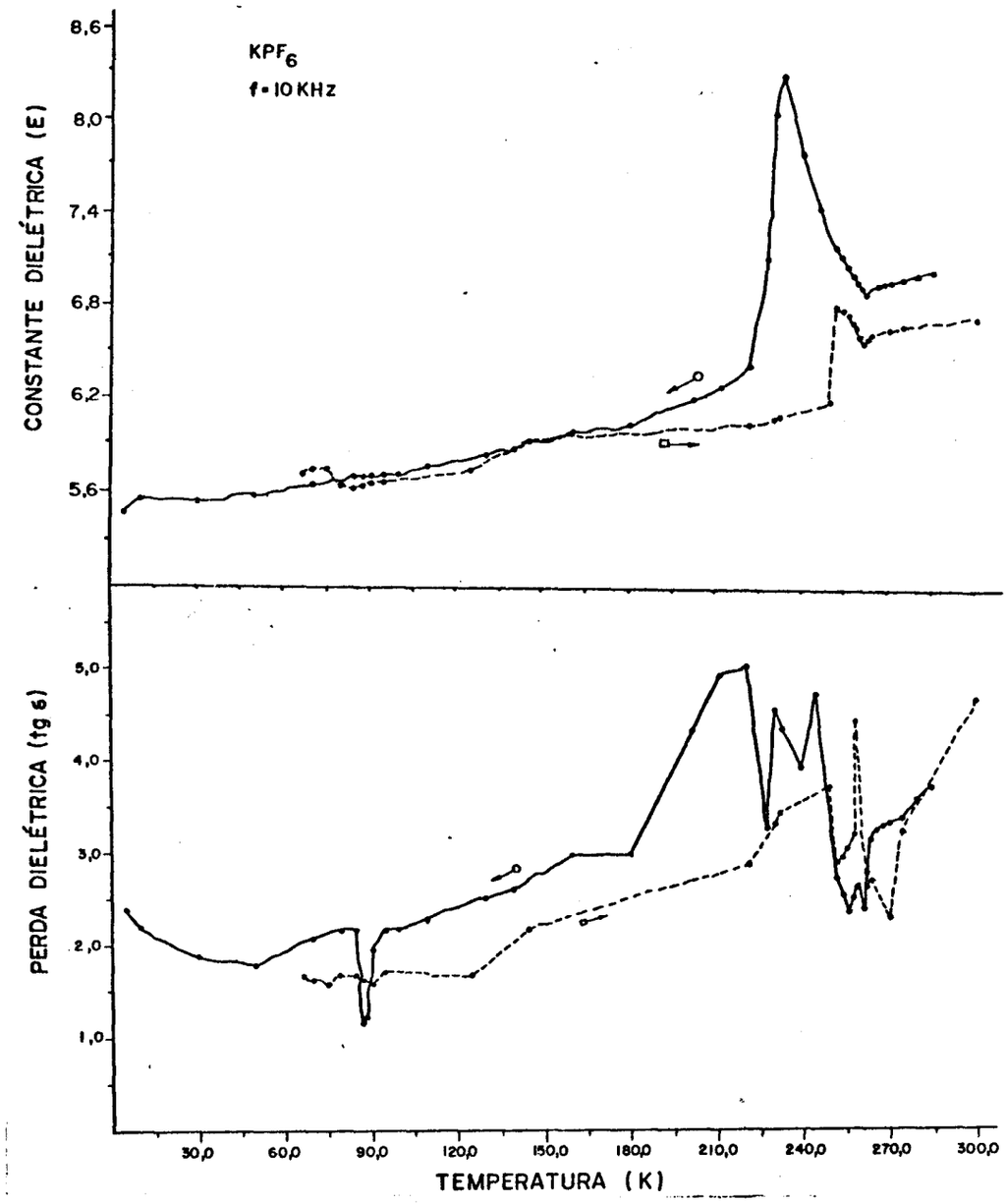

Fig. 35.-Medidas da Constante Dielétrica e Perda Dielétrica até Temperatura de Hélio Líquido

o---▸ diminuindo-se T , □---▸ aumentando-se T

A figura 35 mostra a curva da constante dielétrica e perda dielétrica do cristal de KPF_6 , aumentando-se e diminuindo-se a temperatura. Nesta curva observamos um pico em - 14,4 °C. A partir desta temperatura a constante dielétrica sofre um rápido aumento observando-se um pico a -41,2 °C. Este fato só pode ser devido a um aumento da polarização do cristal, com o surgimento de dipolos permanentes[30] num certo intervalo de temperatura. O aparecimento de dipolos no cristal pode ser devido a deformação do grupo PF_6^- durante a transição de fase estrutural. Neste caso, a deformação da rede cristalina deslocaria as cargas negativas num sentido e as positivas em sentido oposto, ou seja haveria um desequilíbrio de cargas no grupo PF_6^- em relação ao seu centro de massa,figura 36.

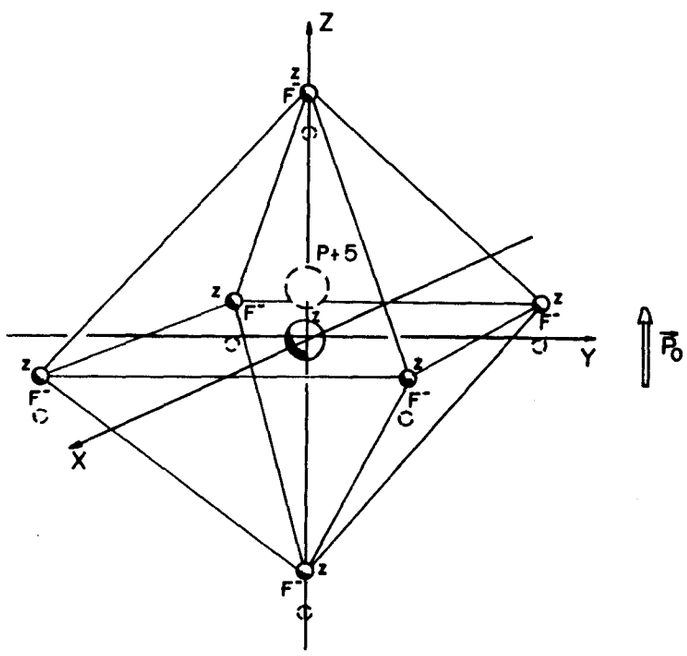

Fig. 36. Deformação do Grupo PF_6^- durante a Transição de Fase

Da literatura[6] sabemos que o grupo PF_6^- possui uma distribuição octaédrica, cujo raio iônico é 2,70Å e a distância entre os íons F-F e P - F são 2,24Å e 1,58Å respectivamente. O grupo PF_6^- vibra na direção dos eixos x,y e z; correspondendo um máximo para x = 0,17, y = 0,10 e z = -0,06. Cessando a vibração por volta de -40°C a -50°C.

Para podermos fazer o cálculo do valor do momento de dipolo induzido consideremos que os íons F tenham se deslocado de 2,68% 4,46%, 7,59% das suas posições de equilíbrio nas direções z,y,x como mostrado na figura 36 . Para que o centro de massa do sistema PF_6^- se mantenha sobre um ponto da rede devemos ter:

$$\vec{Cm} = \frac{\sum_{i=o}^{6} m\,\vec{r}}{\sum_{i=o}^{6} m_i} = 0 \qquad (35)$$

resolvendo 35 vamos encontrar que o deslocamento que o íon p^{+5} devem sofrer é:

$$z_o = \frac{6\, m_F \cdot z}{m_P} \qquad (36)$$

como $m_{F^-} = 31{,}55\times10^{-24}$ g, $m_{P^{+5}} = 51{,}43\times10^{-24}$ g e - $z = 60 \times 10^{-3}$ Å, encontramos que $z_o = 220{,}8\times10^{-3}$ Å, $y_o = 368{,}1\times10^{-3}$ Å. $y = 100\times10^{-3}$ Å, $x = 170\times10^{-3}$ Å, $x_0 = 625.7\times10^{-3}$ Å.

Para calcular o momento de dipolo empregamos a equação:

$$\vec{P}_0 = \sum_{i=0}^{6} q \, \vec{r} \qquad (37)$$

e ficamos com:

$$P_0 = q \, (5z_0 - 6z) \, \hat{z} \qquad (38)$$

Para $z = 60 \times 10^{-3}$ Å , $z_0 = 220{,}8 \times 10^{-3}$ Å e $q = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C temos:

$P_{0z} = 3{,}57 \times 10^{-18}$ ues.cm. $P_{oy} = 5{,}95 \times 10^{-18}$ ues.cm, $P_{ox} = 10.1 \times 10^{-18}$ ues.cm. $P = 12{,}2 \times 10^{-18}$ ues.cm.

Como observamos no intervalo de temperatura de -14 ^{0}C (259K) a -41 ^{0}C (232K) o grupo PF_6^- possui momentos de dipolos permanentes, que foram bem alinhados para cima e congelados à temperatura de -41 ^{0}(232K). A partir desta temperatura a constante dielétrica sofre uma rápida perda até 180K, para temperatura menores a constante dielétrica passa a diminuir mais lentamente como acontece para temperaturas elevadas.

Já para perda dielétrica, observamos um pico à temperatura de de 222K. Nota-se que este pico está associado a queda brusca da constante dielétrica.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

O trabalho permitiu domínio de algumas técnicas em crescimento de cristais e de medidas das propriedades elétricas, bem como da caracterização de monocristais usando técnicas de raios-x e espectroscopia dispersiva na região do infravermelho.

Para suprir as dificuldades obtidas durante o crescimento dos cristais foi determinado o tempo de incubação e a partir deste obtivemos a curva de supersolubilidade, figura 22, observando que o crescimento do cristal é mais favorável à temperatura abaixo de $39^{0}C$.

Alguns dos cristais crescidos atingiram a dimensão de $1cm^3$ enquanto que os encontrados na literatura[8,9] são de $0,028cm^3$ e $0,008cm^3$, respectivamente.

De uma maneira geral podem ser consideradas boas as qualidades dos monocristais obtidos. Os cristais crescidos pelo método de solução, em alguns casos apresentaram certas regiões com defeitos, alguns insignificantes que só puderam ser observados quando ampliados a 850x. Foram observados na rede cristalina alguns defeitos puntuais notadamente o OH^- e CO_3^{-2}.

Os estudos cristalográficos revelaram que o cristal de KPF_6 na temperatura ambiente apresenta estrutura cúbica de faces centradas com parâmetro de rede 7,79Å, semelhantes ao encontrados por Heyns e Pistorius[9] em amostra policristalina de KPF_6

Na medida de condutividade elétrica detectamos quatro regiões figura 31, com diferentes energias de ativação, sendo que na região extrínseca ou de baixa temperatura, verificamos que com o

levantamento da temperatura nas regiões II e III. a condutividade aumenta bruscamente; isto ocorre devido a presença de impurezas de CO_3^{-2} na rede cristalina.

Foi observado também que a condutividade elétrica no monocristal de KPF_6 é menor do que no policristal e que a imigração do íon de potássio no KPF_6 se dá através das vacâncias livres existentes na rede cristalina. Na medida da corrente elétrica em função da temperatura no intervalo de - 196 ^{0}C a 25 ^{0}C, constatamos dois picos de correntes, exatamente onde ocorrem duas transições de fases no KPF_6 . Estes picos de correntes desaparecem quando aplicamos um campo elétrico ao cristal e resfriamos até nitrogênio líquido; e o aquecemos novamente a temperatura ambiente. Isto indica que algum tipo de polarização está ocorrendo no KPF_6 durante sua transição de fase. Esta polarização é devido a deformação do grupo PF_6^- durante a transição de fase estrutural, com o surgimento de um dipolo permanente.

Da literatura[6] e mais recentemente[9], temos que os comportamentos anômalos no KPF_6 devem ocorrer entre 0 ^{0}C e -50 ^{0}C. Eles constam de duas transições de fase estrutural no KPF_6 em 0,71 ^{0}C e -14,7 ^{0}C. Constatamos que elas ocorrem por volta de 0 ^{0}C e -15 ^{0}C. Sabia-se que entre -40 ^{0}C e -50 ^{0}C ocorria o congelamento das vibrações do grupo PF_6^-. Neste mesmo intervalo de temperatura encontramos um pico na constante dielétrica a -41 ^{0}C.

Quando aquecemos a amostra da temperatura de hélio líquido à temperatura ambiente, a constante dielétrica sofre um pequeno decaimento em 80K onde provavelmente o KPF_6 sofre uma nova transição de fase. Por volta de 150K a constante dilétrica

permanece constante até 230K, os dipolos permanecem congelados. No intervalo de temperatura de 230K a 265K ocorre um novo decaimento da constante dielétrica indicando que o cristal voltou a forma cúbica face centrada. Posteriormente a constante dielétrica sofre um ligeiro aumento com a temperatura.

No intuito de reproduzir a experiências construiu-se o sistema figura 15, mas todas as tentativas de obtenção de monocristais KPF_6 por eletrocristalização não foram bem sucedidas, razão pela qual uma comparação entre os métodos por resfriamento lento e eletrocristalização não foi possível.

Este trabalho teve como fator, preponderante durante seu planejamento e execução, o domínio das técnicas de crescimento de cristais que não exijam equipamentos caros e sofisticados, para podermos dar continuidade a essas pesquisas de carater tão relevantes na Universidade "Júlio de Mesquita Filho", Unesp, Campus de Ilha Solteira.

APÊNDICE

1 .Difração por Cristais

Em 1913, William e Lawrence Bragg, mostraram que a difração dos raios-x deve ocorrer como se eles fossem refletidos pelas camadas de átomos de um cristal, assim como a luz é refletida por um espelho plano.

Apesar da difração de raios-x ser muito mais complicada do que uma simples reflexão por espelho, William Bragg demonstrou que existe uma relação muito simples entre a distância entre as camadas, o comprimento de onda da radiação-x e o ângulo de difração.

Na figura 37 são vistas várias camadas de átomos situadas a distância d uma das outras, verificou-se que, quando um cristal difrata raios-x, as ondas eletromagnéticas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras. Para os raios mergirem em fase e assim poderem reforçar uns aos outros, a distância suplementar a ser percorrida pelo raio 2 deve corresponder a um número inteiro de comprimento de onda. Como esta distância suplementar é 2l, podemos escrever.

$$n\lambda = 2l \qquad (35)$$

onde n é um número inteiro positivo. Obtemos da figura 37.

$$l = d \text{ sen } \theta \qquad (36)$$

substituindo (36) em (35) temos a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2 \text{ d sen } \theta \qquad (37)$$

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

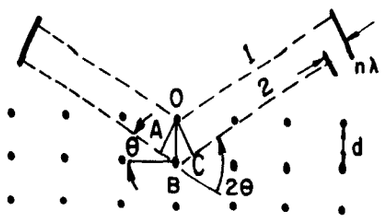

Fig.37.Difração de Raios-x por Camadas Sucessivas de Átomos em um Cristal.

As dificuldades técnicas encontradas no uso de redes de difração da óptica comum para os raios-x são devidas, principalmente, a pequenez dos comprimentos de onda. Em 1912 Max von Laue[27] sugeriu que um cristal natural deveria servir como uma rede tridimensional para a radiação x. Sua idéia foi posta a verificação por Friedrich e Knipping, com um aparelho cujo esquema está apresentado na figura 38, onde T é o ânodo de um tubo de raios-x, S_1 e S_2 são pequenos orifícios circulares, C é uma lâmina de cristal e P uma chapa fotográfica. A experiência leva a obtenção sobre a chapa de uma configuração regular de manchas, devidas a difração constituindo o chamado diagrama de Laue.

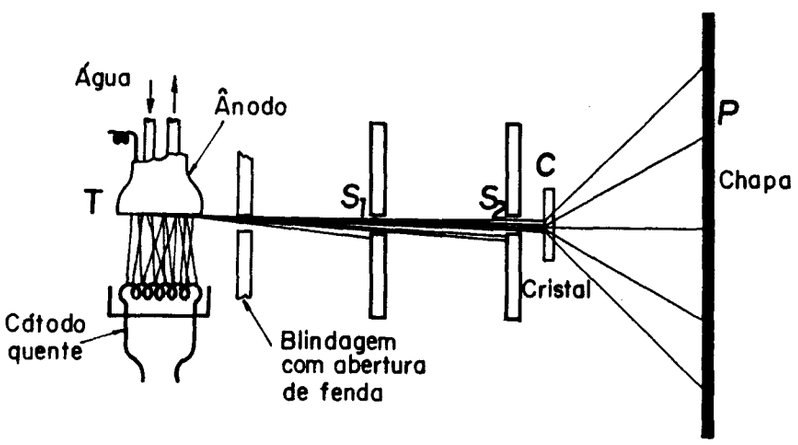

Fig.38.Esquema do Aparelho para Obtenção do Diagrama de Laue

No método dos pós de difração de raios-x, o instrumento utilizado é um difratômetro de raios-x com goniômetro. Este emprega a amostra de pó compactada em forma de placa, juntamente com um aparato focalizador usado para aumentar a intensidade da difração e um contador de raios-x em lugar de um filme.

O esquema do difratômetro é mostrado na figura 18. A amostra colocada em C, apoiada sobre a mesa H, a qual pode girar em torno de um eixo O perpendicular ao plano do desenho. A fonte de raios-x é S, que é também normal ao plano do desenho é portanto paralelo ao eixo O. Os raios-x divergem à partir da fonte e são difratados pela a mostra formando um feixe difratado convergente que após focalizado na fenda F, penetra no contador G. A e B são fendas especiais que colimam os feixes incidentes e refratados.

A fenda B e o contador (detector de raios-x) estão colocados sobre o suporte E, que pode girar em torno do eixo O e sua posição angular 2θ pode ser lida na escala graduada K. Os suportes E e H são acoplados mecanicamente de maneira que para uma rotação do contador de 2X graus seja automaticamente acompanhada pela rotação da amostra de X graus. Dessa maneira é assegurado que o ângulo de incidência e reflexão são iguais e coincidentes com a metade do ângulo de difração total. 2θ

Um sistema eletrônico digital permite registrar as intensidades das reflexões em função do ângulo θ de reflexão necessária para calcular o espaçamento d.

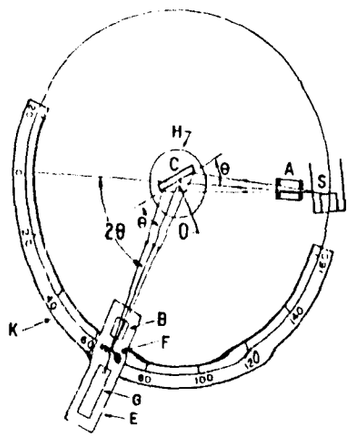

Fig.18.Difratômetro de Raios-x

Os picos observados são indexados expressando-se d, distâncias interplanares na equação de Bragg, em termos dos índices de Miller dos planos refletores, e o parâmetro de rede a_0

$$d^2 = \frac{a_0^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \qquad (38)$$

Combinando a equação acima com equação de Bragg, temos:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Como λ e a_0 são constantes, θ depende apenas de h, k, l e podem ser escritos os índices.

$$\text{sen}^2\theta = C\,(h^2 + k^2 + l^2)$$

onde C é uma constante, $\frac{\lambda^2}{4a_0^2}$. Procuram-se, então, os valores inteiros de h, k, l que satisfaçam a equação acima para os ângulos de todos os picos de difração observados. A partir do valor de C e do comprimento de onda λ, calcula-se então o parâmetro de rede.

BIBLIOGRAFIA

(1) Seifert,H. Z. Krist.76,455 (1931)

(2) Miller,C.R. and Gutowsky,H.S.J. Chem.Phys.39,1983(1963)

(3) Neemela.L. and Tuohi.J. Ann.Acad.Sci.Fennicae 388A, 10 (1972)

(4) Finbak, C. and Hassel,O.Z.Phys. Chem.32B.433 (1936)

(5) Hassel, O and Holding, J. A. Arch. Math Naturavidenski,45 2 (1941).

(6) Bode, H. and Clausen, H. Z. Anorg. Allgem . Chem. 265, 229 (1951)

(7) Staveley, L.A.K. Grey,N.R. and Layzell,M.J. Z. Naturforsch. 18A,148 (1963)

(8) Delfino, M. Journal of Crystal Growth. 32.378-380 (1976)

(9) Heyns, A. and Pistorius, C. Spectrochimica Acta, 30,A 99-116 (1974)

(10) Gutowsky, H.S. and Shmuel, A. The Journal of Chemical Physics, 58, 546 (1973)

(11) Bode, H. and Feufer. G. Z. Anorg. Allg. Chem.226, 20 (1952)

(12) Hveding, J. A. and Hassel, O. Arch.Math. Naturvidensk. 45, 2 (1941)

(13) Kolditz. Z. Anorg. Allg. Chem. 284,144 (1956)

(14) Wulff ,L. Z . Krystallogr. 11, 120 (1885)

(15) Elweel.D and Scheel,H.J. " Crystal Growth - From High - Temperature Solutions ", Academic Press, London-New York (1975).

(16) Noyes,A.A. and Whitney, W.R. Z. Phycs. Chem. 23, 689 (1897)

(17) Nernst, W. Z. Phys. Chem 47,52 (1904)

(18) Marcs, K, Z. Phys. Chem. 61.385 (1908)

(19) Maurício,P. Sodificação e fundição de metais e suas Ligas Editora São Paulo -USP (1978)

(20) Tarjan, I. and Matrai, M. Laboratory Manual on Crystal Growth. Akademai Kiadó. Budapest (1972)

(21) Andreeta,J.P. Tese Doutoramento IFQSC - USP (1984)

(22) Russel, B . Química Geral. McGraw - Hill do Brasil (1981)

(23) Weertan, J. and Weertamn, J.R. Elementary Deslocation Theory, The mac Millan Companhy, New·York (1967)

(24) Gallo,N.J.H. Dissertação de Mestrado IFQSC (1979)

(25) Derker, A. J. Solid State Physics,Prentice -Hall,(1961)

(26) Pizani, P. S. Tese Doutoramento IFQSC-USP (1982)

(27) Blackwood, H. O. Introdução a Física Atômica.
Editora Globo S.A (1960)

(28) Cullity, B. D. Elements of X- Ray Diffraction. Addison-
Wesley Publishing Company Inc (1956)

(29) Ziemath, C. E Dissertação de Mestrado IFQSC -USP (1985)

(30) Kriger, Y.G. and Gabuda, S.P. Sov. Phys. Solid State
28,2 (1986)

(31) James H.Crawford Jr. Point Defects in Solids -Plenum
Press,New York - 1975