**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Ressonância Magnética Nuclear em
Condutores Superiônicos de
Estrutura Fluorita**

Sergio Paulo Amaral Souto

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

Orientador: Prof.Dr.José Pedro Donoso Golzalez

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**São Carlos – São Paulo
1990**

165

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Sergio Paulo Amaral Souto APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE janeiro DE 19 90.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José P. Donoso Gonzalez Orientador

Dr. Gaston Eduardo Barberis

Dr. ~~Maximo~~ Siu Li

**" Aos meus pais
Aos meus irmãos
e à Yara Gobato "**

AGRADECIMENTOS

Ao prof.Dr. José Pedro Donoso pela sua orientação, paciência e dedicação à este trabalho de mestrado e pela sua amizade.

Ao prof.Dr. Cláudio Magon pelas discussões e pela convivência sempre cordial no laboratório.

Aos profs. Doutores Horácio Panepucci, Alberto Tannús e Tito Bonagamba pelo incentivo ao trabalho que desenvolvi no grupo.

À Yara Gobato pela amizade, o carinho, o companheirismo e o incentivo de sempre continuar lutando.

Aos meus grandes amigos Pedro Frare, Luiz Telmo e Braz Bello Junior que sempre me deram "a maior força" para que pudesse chegar ao final deste trabalho. E também ao Luiz Sampaio que mesmo de longe me ajudou muito.

À Gorette, Gilberto e Ricardo pela amizade e coleguismo.

Aos técnicos: Andre, Mateus, Odir, Joãozinho e Carlinhos que sempre deram "uma mãozinha" quando foi preciso. E também à Cristina, secretária do grupo.

Às oficinas mecânica, eletrônica e de vidros, em especial ao Hércio pela sua dedicação ao trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para que fosse possível a elaboração desta dissertação.

À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Introdução.....	iii

CAPÍTULO I SUPERIÔNICOS DO TIPO FLUORITA

I.1) DEFEITOS PONTUAIS.....	1
I.1.a) <u>Concentração de Defeitos Pontuais</u>	3
I.1.b) <u>Não Estequiometria</u>	6
I.2) DIFUSÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA.....	13
I.2.a) <u>Frequência de Saltos</u>	15
I.2.b) <u>Difusão em Sólidos</u>	17
I.2.c) <u>Condutividade Iônica</u>	19
I.3) SUPERIÔNICOS.....	24
I.3.a) <u>Classificação dos Condutores Superiônicos</u>	26
I.3.b) <u>Características Gerais dos Superiônicos</u>	28
I.3.c) <u>Superiônicos de Estrutura Fluorita</u>	30
REFERÊNCIAS.....	33

CAPÍTULO II

RMN EM CONDUTORES IÔNICOS

II.1) CONCEITOS BÁSICOS DE RMN.....	38
II.2) INTERAÇÃO DIPOLAR.....	42
II.3) REGIME DE REDE RÍGIDA.....	44
II.4) INFLUÊNCIA DO MOVIMENTO EM RMN.....	45
II.4.a) <u>Sistema Sujeito a Uma Perturbação Aleatória no Tempo</u>	46
II.4.b) <u>Tempos de Relaxação Magnética Nuclear</u>	48
II.5) FUNÇÕES DENSIDADES ESPECTRAIS.....	51
II.5.a) <u>Distribuição dos Tempos de Correlação</u>	52
II.5.b) <u>Movimento Termicamente Ativado</u>	53
II.5.c) <u>As Densidades Espectrais</u>	53
II.6) RMN EM CONDUTORES SUPERIÔNICOS.....	62
II.6.a) <u>Energia de Ativação</u>	64
II.6.b) <u>Frequência de Tentativas</u>	64
II.7) IMPUREZAS MAGNÉTICAS.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

CAPÍTULO III

A TÉCNICA EXPERIMENTAL

III.1) TÉCNICAS DE MEDIDAS EM RMN.....	69
III.2) SEQUÊNCIA DE PULSOS.....	73
III.2.a) T_2	73
III.2.b) T_1	74
III.3) ESPECTRÔMETRO.....	75
III.4) RESSONADOR DE RMN PARA ALTAS TEMPERATURAS.....	77
III.4.a) <u>Sistema de Aquecimento</u>	77
III.4.b) <u>Rádio Freqüência</u>	81
III.5) ENCAPSULAMENTO DAS AMOSTRAS.....	82
REFERÊNCIAS.....	84

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1) O SISTEMA $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	85
IV.2) O SISTEMA $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$	93
IV.3) O SISTEMA $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$: 2% PbF_2	97

REFERÊNCIAS.....	106
-------------------------	------------

CONCLUSÕES.....	107
------------------------	------------

APÊNDICE A – APLICAÇÕES DOS SUPERIÔNICOS DE TIPO FLUORITA.....	109
APÊNDICE B – CALCULO DAS CONCENTRAÇÕES DE DEFEITOS.....	113
APÊNDICE C – MATRIZ DENSIDADE.....	118
APÊNDICE D – MEDIDAS E ERROS.....	120

RESUMO

Neste trabalho, foram realizadas medidas dos tempos de relaxação nuclear do ^{19}F , em três amostras ternárias, não estequiométricas e que apresentam estrutura fluorita.

Na amostra $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ foram medidos o tempo de relaxação spin-spin (T_2) em função da temperatura nas fases onde sua estrutura não é fluorita (600 K à 900 K), e o tempo de relaxação spin-rede (T_1), no mesmo intervalo de temperaturas, nas frequências de Larmor: 20.42 MHz e 34.24 MHz. Obtivemos, para as medidas de T_1 , um comportamento similar ao observado em sistemas com dois sítios inequivalentes.

Na amostra $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ foram feitas medidas de T_2 no intervalo de temperaturas 300 K à 830 K, dentro de um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento, afim de se obter a energia de formação de defeitos. Porém a diferença de energia obtida, de 0.08 eV, entre a energia obtida durante o aquecimento e o resfriamento, parece estar associada a mudanças estruturais nos "clusters".

Na amostra $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$: 2% PbF_2 foram realizadas medidas de T_2 em um intervalo de temperaturas de 300 K à 800 K, dentro de um ciclo térmico. Não se observou mudança na energia de ativação durante o ciclo. Mediu-se também, no mesmo intervalo de temperaturas, T_1 nas frequências de Larmor: 11.71 MHz, 20.42 MHz e 34.24 MHz. A análise das curvas de T_1 parece indicar a existência de dois mecanismos de saltos no material.

ABSTRACT

The ^{19}F NMR relaxation times T_1 and T_2 were measured in ternary and nonstoichiometric compounds with the fluorite-type structure

We have studied the $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ crystal in the temperature range 600K to 900K, where the crystal has not the fluorite structure. The T_1 values were measured in 2 Larmor frequencies: 20.42 MHz and 34.24 MHz. The results for T_1 were seen to be qualitatively similar to those measured in the system with two inequivalent sublattices.

The T_2 measurements, in the $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ crystal, were made during temperature cycles in the range of 300K to 830K. The difference in activation energy between cooling and heating half cycles, found to be approximately 0.08 eV, appear to be associated with the change in the clusters structure and not to the energy of defect formation.

Finally, similar T_2 measurements during temperature cycling was made in $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2} : 2\% \text{PbF}_2$ crystal, in the temperature range 300K to 800K, but in this case no difference in the cooling and heating results was observed. We also measured, in the same temperature range, the T_1 relaxation time in 3 Larmor frequencies: 11.71 MHz, 20.42 MHz and 34.24 MHz. This results appear to indicate the existence of two hopping mechanism.

INTRODUÇÃO

As propriedades dos condutores superiônicos são conhecidas a mais de 100 anos, porém somente nas últimas décadas, estudos sistemáticos começaram a ser feitos com o objetivo de se entender o seu comportamento, bem como suas aplicações práticas. Os superiônicos são materiais que apresentam uma alta condutividade iônica, comparável aos sais fundidos e soluções eletrolíticas. Isto implica em um estado da matéria, onde muitos átomos tem uma mobilidade próxima das encontradas em líquidos. Este comportamento geralmente é observado somente para uma das subredes do cristal, ficando as outras "fixas" em suas posições de equilíbrio. Esta dualidade sólido-líquido tem um grande interesse teórico em física da matéria condensada. Existe também um grande interesse tecnológico nestes materiais, devido a várias aplicações que se podem destinar a estes materiais [Apêndice A]. Porém o interesse por estes materiais, só tornou-se efetivo com a descoberta de materiais que possuem altas condutividades iônicas a temperaturas próximas da ambiente. A descoberta do sódio β -alumina e dos condutores de Prata MAg_4I_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) deram um grande impulso na área de superiônicos. Vários trabalhos teóricos tentando explicar os mecanismos de condução nestes materiais, surgiram. Também abriu-se caminho para as aplicações destes materiais. Este interesse se reflete na grande quantidade de artigos de revisão e livros sobre o assunto [1-10]. A partir deste fato fizeram-se vários esforços no sentido de se obter condutores iônicos com altas condutividades. Assim surgiram vários outros materiais, entre eles os de estrutura fluorita.

Os condutores superiônicos de estrutura fluorita, apresentam grande interesse, tanto em aplicações [Apêndice A], como em teoria, pois apresentam uma estrutura simples (figura I). No comércio foram estudados principalmente os compostos binários bivalentes (PbF_2 e CaF_2). Porém verificou-se que os compostos ternários não estequiométricos, apresentavam valores mais altos de condutividade, devido a sua grande desordem. Ainda hoje se realizam estudos nestes compostos ternários que apresentam bons resultados em termos de aplicações, e bastante interesse teórico, pois o nível de defeitos pode ser controlado pela variação da sua não estequiometria.

Figura I— Estrutura fluorita. Os O são fluor
os ● são os cátions e os x são vacâncias

Dentre as várias técnicas utilizadas para o estudo de condutores superiônicos, podemos destacar a de RMN, pois possibilita um estudo da dinâmica dos movimentos a nível microscópico. A técnica de RMN tem várias vantagens, entre elas: Permite fazer medidas em condutores superiônicos que apresentem condutividade eletrônica, medindo somente a contribuição dos íons; A técnica de RMN monitora todos os íons de uma mesma espécie, possibilitando assim distinguir qual é o íon condutor em um cristal; Podemos observar uma ampla faixa de frequências de movimentos ($10 - 10^{12}$ Hz) dependendo da taxa de relaxação medida; Esta técnica não requer nenhum tratamento prévio (como aquecer a amostra para fazer contatos, no caso da condutividade) e a forma da amostra pode ser monocristal, pó, pastilha, etc.

RMN do ^{19}F tem sido muito utilizada nos estudos de compostos de estrutura fluorita. O núcleo de fluor apresenta uma alta sensibilidade, dando uma boa relação sinal ruído e não apresenta interação de quadrupolo o que facilita bastante a interpretação dos dados.

Nesta dissertação apresentamos os resultados obtidos por RMN para três compostos ternários, não estequiométricos, de estrutura fluorita.

No capítulo I apresentamos os principais conceitos a respeito dos superiônicos, dando ênfase aos compostos não estequiométricos de estrutura fluorita.

No capítulo II abordamos os conceitos gerais sobre RMN e a sua aplicação ao estudo de condutores superiônicos.

INTRODUÇÃO

v

No capítulo III descrevemos o método experimental e os equipamentos utilizados.

No capítulo IV apresentamos os resultados e os discutimos , para finalmente chegarmos as conclusões finais.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA
v

REFERÊNCIAS

- 1) P.Hagenmuller e W.Gool; "Solid Electrolytes" - Academic Press - London - (1978)
- 2) P.Vashishta, J.N.Mundy e G.K.Shenoy; "Fast Ion Transport in Solids" - North-Holland - Amsterdam - (1979)
- 3) E.C.Subbarao; "Solid Electrolytes and the Applications" - Plenum - New York - (1980)
- 4) J.B.Bates e G.C.Farrington; "Fast Ionic Transport in Solids" - North-Holland - Amsterdam - (1981).
- 5) M.O'keeffe; Comments in Solid State Phys. 7, 163 (1977)
- 6) J.B.Boyce e B.A.Huberman; Phys. Rep. 51, 189 (1979)
- 7) M.B.Salamon; "Superionic Conductors" - Springer-Verlag - Berlin - (1979).
- 8) S.Chandra; "Superionic Solids" - North-Holland - Amsterdam - (1981).
- 9) S.Geller; "Solid Electrolytes" - Springer-Verlag - Berlin - (1977).
- 10) A.Laskar e S.Chandra; "Superionic Solids and Solid electrolytes - recent trends" - Academic Press - London - (1987).

CAPÍTULO I

SUPERIÔNICOS DO TIPO FLUORITA

Neste capítulo apresentamos as noções básicas para o entendimento das propriedades de transporte iônico em eletrólitos sólidos¹, dando ênfase aos cristais iônicos de tipo fluorita. Muitas das seções aqui apresentadas não estão diretamente relacionadas com as análises dos nossos dados experimentais, mesmo porque não tivemos a pretensão de fazer, com este trabalho, um estudo que levasse a um entendimento dos mecanismos de transporte dos materiais estudados, porém achamos importante a fixação de alguns conceitos, que ao menos qualitativamente, sejam úteis nas discussões apresentadas.

1.1) DEFEITOS PONTUAIS

O processo de transporte em sólidos difere de líquidos e gases pelo fato de que os átomos em um sólido estão "fixos". A temperatura de zero absoluto, os átomos somente se movimentam em torno de suas posições de equilíbrio, com a energia vibracional de ponto zero. Com o aumento da temperatura a vibração térmica aumenta em amplitude, mas somente poucos átomos teram, em um dado instante de tempo, a capacidade de trocar suas posições de equilíbrio, os quais resultam em defeitos no cristal. Estes defeitos são essenciais para os processos de transporte. Como veremos na próxima seção o transporte, de massa ou carga, é realizado através do deslocamento destes defeitos.

Os principais defeitos pontuais em um cristal, são:

1) Defeito Frenkel — são vacâncias e interstícios de mesma espécie em equilíbrio. Este tipo de desordem ocorre frequentemente nos materiais de estrutura fluorita como o CaF_2 onde encontramos vacâncias de F^- e íons F^- intersticiais. (figura I)

2) Defeito Schottky — somente vacâncias ocorrem no interior do cristal, os átomos

¹ Também chamados de superiônicos ou condutores superiônicos.

que originaram as vacâncias estão na superfície do cristal. Este tipo de desordem é típico de cristais com estrutura de empacotamento fechado, onde a energia necessária para se alojar um átomo intersticial é alta (alguns eletrons volts). Em cristais iônicos as vacâncias de anions devem ser acompanhadas de vacâncias de cátions, para manter a neutralidade na superfície do cristal. (figura II)

Figura I— Defeito Frenkel.
Os □ são vacâncias e os ● são interstícios.

Figura II— Defeito Schottky.
Os □ são vacâncias.

Nós geralmente encontraremos para um dado cristal, que a energia de formação dos defeitos Schottky e Frenkel são suficientemente diferentes para que um tipo de defeito seja dominante. Esta energia de formação pode ser conhecida através da medida de condutividade iônica.

Além dos defeitos gerados termicamente (intrínsecos) como mencionados acima, existem defeitos gerados pela presença de impurezas aliovalentes, estas impurezas podem estar presentes ocasionalmente, e geralmente a encontramos mesmo em cristais "puros". Neste processo a impureza entra no cristal substitucionalmente à um átomo que tem valência maior ou menor que este (figura III). Criam-se assim, dois ou mais defeitos. Um é a própria impureza, o outro é uma ou mais vacâncias ou interstícios para balancear a carga extra da impureza. Assim, se o Ca^{2+} no CaF_2 é substituído pelo Y^{3+} ou outra terra rara trivalente (Re^{3+}), a carga positiva extra pode ser balanceada por um fluor intersticial (F_i^-).

Os defeitos podem apresentar-se de várias maneiras. Eles podem estar isolados, associados a outros defeitos ou impurezas de sinal contrário, compartilhando o seu sítio com outro defeito de mesma espécie, ou pertencendo a um arranjo de defeitos

("clusters"). (figura IV)

Figura III— Impureza aliovalente (M^{2+}) em um cristal A^+B^- .

Figura IV— a) Vários tipos de defeitos em um cristal A^+B^- . b) Dois átomos intersticiais compartilhando o mesmo sítio.

A)

A concentração de defeitos, em equilíbrio térmico, de cada tipo de defeito, tem um papel fundamental para o compreensão dos processos de transporte em sólidos. A seguir calcularemos algumas destas concentrações.

I.1.a) Concentração de Defeitos Pontuais

A introdução de um defeito em um cristal sempre aumenta sua energia, entretanto, este efeito é contrabalançado pela mudança na entropia do cristal, originária da produção deste defeito. Assim, um cristal em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura finita sempre conterá uma concentração de defeitos.

Nós podemos definir o trabalho necessário para criar um defeito, de várias maneiras [1], dependendo de quais variáveis termodinâmicas serão mantidas constantes (pressão P , temperatura T , Volume V , entropia S). Porém na maioria das experiências são mantidas a temperatura e a pressão constantes. Assim, a energia livre de Gibbs é a

indicada para representar a energia do sistema.

A energia livre de Gibbs do cristal relativo ao cristal no estado padrão, é frequentemente dividida em:

$$G = g_t + T \cdot S_c \quad (1)$$

onde T é a temperatura absoluta

$g_t = h_t - T \cdot S_p$ e S_c é a entropia configuracional

h_t é a entalpia total

S_p é a entropia devido à variação na frequência de vibração na vizinhança de um defeito [2].

A mais provável configuração ou configuração de equilíbrio, é encontrada minimizando-se a energia livre de Gibbs do sistema [3]. Desta configuração as concentrações de defeitos são encontradas.

Calculando-se as concentrações dos vários tipos de defeitos (defeitos Schottky, complexos impureza-vacância e pares de vacâncias), em um cristal dopado com impurezas aliovalentes [Apêndice B], obtemos:

$$\frac{x_k}{x_c \cdot (c - x_k)} = Z_k \cdot \exp\left[\frac{g_k}{k \cdot T}\right] \quad (2)$$

$$x_o x_c = \exp\left[\frac{-g_s}{k \cdot T}\right] \quad (3)$$

$$x_p = Z_p \cdot x_o \cdot x_c \cdot \exp\left[\frac{g_p}{k \cdot T}\right] = Z_p \cdot \exp\left[\frac{-(g_s - g_p)}{k \cdot T}\right] \quad (4)$$

onde Z_k e Z_p são os números de orientações possíveis para os complexos e pares, respectivamente; g_k , g_s e g_p são as energias livres de Gibbs para formação de complexos, defeitos Schottky e pares, respectivamente; x_o , x_c , x_k , x_p e c são as frações molares de vacância de anion isolada, vacância de cátion isolada, complexo impureza-vacância, pares de vacâncias e íons de impureza, respectivamente, que são definidas como:

$$x_o = \frac{(n_s - n_p)}{N} \quad (5)$$

$$x_c = \frac{(N_i + n_s - n_k - n_p)}{N} \quad (6)$$

$$x_k = \frac{n_k}{N} \quad (7)$$

$$x_p = \frac{n_p}{N} \quad (8)$$

$$c = \frac{N_i}{N} \quad (9)$$

onde n_s , n_p , n_k e N_i são os números de defeitos Schottky, pares, complexos e impurezas, respectivamente; e $N = N_+ + 2 \cdot N_i + n_s$, onde N_+ é o de cátions.

Assim temos três equações (2, 3, 4) e quatro incógnita. A quarta equação é a neutralidade de carga no cristal:

$$x_c = x_o + c - x_k \quad (10)$$

e com isto podemos calcular todas as concentrações x_o , x_c , x_k e x_p , como função da temperatura e da concentração de impurezas.

A teoria discutida no apêndice B, trata apenas da interação entre defeitos que formam complexos ou pares, e trata os defeitos isolados como não interagentes. Porém existe uma interação coulombiana de longo alcance entre estes defeitos. Este problema foi tratado por Lidiard [4] em 1954, utilizando-se do tratamento feito para líquidos por Debye-Hückel [5]. Neste tratamento adiciona-se a energia livre de Gibbs devido à interação elétrica mútua, G_{el} , à energia livre total, equação 1, desta forma obtem-se os resultados abaixo[6]:

$$\frac{x_k}{x_c \cdot (c - x_k)} = Z_k \cdot \exp \left[\frac{(\epsilon_k - \gamma)}{k \cdot T} \right] \quad (11)$$

$$x_o x_c = \exp \left[\frac{-(\epsilon_s - \gamma)}{k \cdot T} \right] \quad (12)$$

$$x_p = Z_p \cdot x_o \cdot x_c \cdot \exp \left[\frac{(\epsilon_p - \gamma)}{k \cdot T} \right] = Z_p \cdot \exp \left[\frac{-(\epsilon_s - \epsilon_p)}{k \cdot T} \right] \quad (13)$$

$$\text{onde } \gamma = \frac{e^2 \cdot \chi}{\epsilon \cdot (1 + \chi \cdot d)} \quad \text{e} \quad \chi^2 = \frac{(4 \cdot \pi \cdot \sum M_i^2 \cdot z_i^2 \cdot e^2)}{\epsilon \cdot V \cdot k \cdot T}$$

onde:

M_i é o número de defeitos do tipo "i"; z_i é a valência do defeito do tipo "i"; e é a carga eletrônica; ϵ é a constante dielétrica do meio; V é o volume do cristal; d é a distância de

menor separação entre dois defeitos (ou um defeito e uma impureza) na qual este defeito é considerado isolado.

Vemos das equações 11, 12 e 13 que a interação coulombiana diminui a energia de formação dos defeitos, aumentando assim o número de defeitos em uma dada temperatura.

I.1.b) Não Estequiometria

Os compostos ditos não estequiométricos são aqueles que possuem uma única fase dentro de uma faixa de composição química continuamente variável, ao contrário dos compostos estequiométricos que possuem uma fase bem definida para uma composição química perfeitamente invariável, ou seja, os compostos não estequiométricos são aqueles que não obedecem a lei de Dalton [7] das proporções múltiplas. Nestes compostos sempre há um excesso ou uma deficiência de um dos componentes em relação aos compostos estequiométricos de mesma estrutura. Um exemplo disto é o Fe_{1-x}O , $0 > x \geq 0.25$ [8], onde há deficiência de cátions em relação ao óxido FeO . O fato importante a ser ressaltado é que há uma variação contínua na composição química sem uma mudança apreciável em sua estrutura.

O excesso ou deficiência de um dos componentes aparece sobre a forma de defeitos na rede. Tais defeitos originam-se, principalmente, de um destes dois fatores:

— Um dos componentes, apresenta duas, ou mais, valências, o que acarreta em uma compensação de carga através de vacâncias ou interstícios na rede. No caso do Fe_{1-x}O , o ferro apresenta-se nas valências Fe^{2+} e Fe^{3+} . As vacâncias em sítios de Fe^{2+} é compensada pela substituição do Fe^{2+} por Fe^{3+} .

— O segundo tipo origina-se pela substituição de um elemento por outro de valência diferente, do mesmo modo que as impurezas aliovalêntes, porém neste caso as concentrações são bastante altas e os íons substitucionais não são mais considerados impurezas. Exemplo disto são todos os compostos ternários que serão tratados nesta dissertação. Outros exemplos são $\text{Ln}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$, $\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, $\text{Ce}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$, $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$, $\text{Pb}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}_y\text{F}_{2-y}$, etc... A possibilidade de substituição de um íon está mais relacionada com os tamanhos relativos dos íons do que com sua carga.

Vemos assim que a diferença entre um cristal estequiométrico com impurezas aliovalentes e um cristal não estequiométrico, deste último tipo, é apenas uma questão quantitativa, que depende da concentração de "impurezas". Estas concentrações são mostradas esquematicamente na figura V

Figura V— Concentração de defeitos em equilíbrio térmico.
Valores típicos para um cristal iônico

Uma das principais características dos compostos não estequiométricos é a baixa entalpia de formação necessária para a obtenção de altas concentrações de defeitos. Esta baixa entalpia é, geralmente, decorrente da formação de "clusters", que são defeitos agregados em forma de blocos ou planos que definem uma nova estrutura local, que facilita a criação de defeitos. É justamente esta nova estrutura local que faz com que haja um limite nas composições não estequiométricas. Este limite é alcançado quando o número de "clusters" se torna tão grande que ocorre a formação de uma nova fase, estendida a todo o cristal.

A seguir discutiremos os "clusters" e outras características de materiais não estequiométricos com estrutura fluorita.

— Estrutura Fluorita: Podemos separá-los em dois tipos:

– Deficiência de anions : Apresentam uma grande quantidade de vacâncias em suas estruturas. Um bom exemplo desses compostos com estrutura fluorita, são alguns óxidos de terras raras, ReO_{2-x} , onde geralmente as terras raras são estáveis, em certas condições, nas valências +4 (Ce^{4+} , Tb^{4+} , Pr^{4+}) e também na valência +3. O óxido de Cério, para temperaturas maiores que 700°C , apresenta a forma não estequiométrica deficiente de anions, CeO_{2-x} , $0 > x \geq 0.28$, [9]. Nesta estrutura uma vacância de oxigênio é compensada por duas "substituições" de Ce^{4+} por Ce^{3+} .

– Excesso de anions : Os compostos com excesso de anions, de estrutura fluorita, foram os estudados nesta dissertação, e por isso receberão uma maior atenção. Tais compostos são soluções sólidas de dois fluoretos. Tomaremos como exemplo a solução sólida entre um fluoreto alcalino terroso e um fluoreto de terra rara. O cátion de terra rara entra na estrutura substitucionalmente, no sítio do cátion. O equilíbrio de cargas é mantido pela criação de um anion intersticial.

Figura VI— "cluster" simples. O é o íon intersticial, ● é o íon dopante.
a) Vizinho adjacente. b) Próximo vizinho adjacente.

Para baixas concentrações de "dopante"² ($< 1\%$ mol) a estrutura formada pelos defeitos parece ser simples. Estudos de ressonância de spin eletrônico [10], mostrou que apenas um tipo de "cluster", muito simples (figura VI), era formado. Um íon está em um sítio intersticial próximo do dopante, tal sítio é o centro de um cubo formado por anions. Desta forma o íon intersticial forma um complexo com o íon dopante. As soluções

² O soluto, das soluções sólidas, será chamado de dopante para baixas concentrações. No texto, quando nos referirmos a dopante estamos associando a idéia de soluto (fluoreto de terra rara) sendo cristal hospedeiro o solvente (fluoreto de alcalino terroso).

mais concentradas ($> 5\%$ mol) foram investigadas por técnicas de difração, as quais revelaram uma estrutura bem diferente. Dados de difração de neutrons [11] revelam a presença de íons intersticiais em posições bastantes deslocadas da posição de corpo centrado, a qual são ocupadas na região de baixa concentração. Dois tipos de deslocamentos são notados: O primeiro é ao longo da direção $[110]$, e o segundo ao longo da direção $[111]$, como se pode ver na figura VII. Este estudo também permitiu mostrar a existência de vacâncias.

Figura VII— Posições intersticiais $[110]$ e $[111]$.

Cheetham et. al. [12] argumentaram que seus resultados de difração de neutrons, em CaF_2 — dopado com Y^{3+} , poderiam ser explicados em termos da existência de "clusters". Os modelos propostos são ilustrados na figura VIII. O menor deles (VIII.a) é chamado de "cluster" 2:2:2 e já havia sido sugerido [13] anteriormente, ao se estudar as fases isoestruturais não estequiométricas do UO_{2+x} . O "cluster" inclui os dois tipos de íon intersticial observados, $[110]$ e $[111]$, bem como as vacâncias e pode explicar os resultados obtidos pelas experiências de espalhamento. As razões entre as várias espécies de defeitos encontradas no "cluster" 2:2:2, são compatíveis com os resultados de espalhamento de neutrons no cristal de CaF_2 dopado com 5% molar de Y^{3+} , enquanto que o "cluster" 4:3:2 parece explicar os resultados obtidos para uma dopagem de 10% molar de Y^{3+} . Porém não se sabe se algum modelo simples de "cluster" poderia explicar os resultados para altas concentrações de dopante.

Figura VIII— "Clusters" intersticiais. a) 2:2:2 e b) 4:3:2

Calculos feitos posteriormente [14], mostraram-se favoráveis a proposição de Cheetham et. al. Estes estudos mostraram que os "clusters" estão fortemente ligados quando o íon dopante está no sítio de cátion mais próximo possível do "cluster". Este trabalho também explica a estrutura destes "clusters". Assim, o "cluster" 2:2:2 é essencialmente um dímero de um "cluster" simples (figura VI). A estrutura mais óbvia para este dímero é mostrada na figura IX. Calculos mostram que este "cluster" é instável, e que esta estrutura relaxa de modo a gerar o "cluster" 2:2:2, que é altamente favorável energeticamente. Argumentos similares podem ser aplicados para se explicar a estrutura do "cluster" 4:3:2.

Figura IX— Dímero planar : dopante—interstício.

Outros trabalhos [15], utilizando a técnica de raios-X, em cristais de CaF_2

altamente dopados, sugeriram "clusters" com estruturas maiores e mais complexos, como a estrutura cubo-octahedral, que é formada por seis íons dopantes agrupados em torno de um sítio intersticial central. Os sítios de ânions em torno da posição intersticial são vacâtes, e os ânions estão situados fora das bordas do cubo (figura X). Outras observações [16] são também favoráveis a este modelo.

Figura X— "Cluster" cubo-octahedral.
 □ é a vacância de ânion, ● é o íon dopante e • é o sítio intersticial.

A estabilidade da estrutura cubo-octahedral foi mostrada através de cálculos teóricos [17]. Este trabalho também mostrou que a estabilidade do "cluster" cubo-octahedral relativo ao "cluster" 2:2:2 e 4:3:2 é criticamente dependente do tamanho do íon dopante relativo ao íon da rede hospedeira. Para cátions grandes (por exemplo La^{3+}) o "cluster" 2:2:2 é o mais favorável, enquanto para cátions pequenos o "cluster" cubo-octahedral é o mais estável. Estudo de difração de neutrons [11, 18] nos cristais de CaF_2 dopado com La^{3+} e Er^{3+} estão de acordo com as conclusões acima, embora o modelo proposto para o CaF_2 dopado com La^{3+} envolva a captura de um interstício adicional pelo "cluster" 2:2:2.

Vemos então que há um grande número de possibilidades de estrutura para "clusters" em estruturas fluoritas não estequiométrica. O tipo de estrutura assumida pelos defeitos depende do tamanho dos íons dopantes e outros fatores, como, por exemplo, o tratamento térmico, durante a preparação da amostra.[19]

Schoonman [20] fez um extenso estudo em solução sólida de estrutura

fluorita e observou uma diminuição da energia de ativação com o aumento do soluto, dentro de uma certa faixa, o que indica uma relação entre a condução iônica e os "clusters", possivelmente pela criação de um "caminho fácil" para condução através dos "clusters".

Observou-se também [21] que a presença de um dopante³ pode influenciar a estrutura dos "clusters", através da polarizabilidade do íon dopante. Assim, a energia de ativação para migração dos defeitos é influenciada pela polarizabilidade do íon dopante (figura XI). O sistema dopado com chumbo tem particular interesse, pois foi um dos cristais estudados por nós nesta dissertação.

Figura XI— Condutividade em função da temperatura para amostras dopadas com íons bivalentes de diferentes polarizabilidade. a) Tabela da energia de ativação, o íon dopante e a polarizabilidade.

³ Neste caso a palavra dopante tem o seu sentido usual.

1.2) DIFUSÃO E CONDUTIVIDADE IÔNICA

A condutividade de certos materiais e a difusão em sólidos, só podem ser entendidas se assumirmos que os átomos da rede do cristal, podem se deslocar de uma posição de equilíbrio (sítio) para outra.

Para uma rede ideal, sem defeitos, poderíamos pensar, por exemplo, no processo de "saltos"⁴ conhecido como mecanismo de troca (figura XII). Este mecanismo, da troca direta entre dois átomos, que talvez fosse o mais simples de se imaginar, tem uma probabilidade muito baixa de ocorrer [22] e não explicaria os valores de difusão e condução iônica encontrados nos materiais, e a energia envolvida neste processo (da ordem de 15 eV) é muito maior que as observadas para o processo de condução iônica e difusão (alguns eV).

Figura XII— Mecanismo de troca.

Porém se levarmos em conta a existência de defeitos, seção I.1, podemos explicar o transporte atômico nos materiais através do deslocamento destes. Os mecanismos deste tipo tem uma probabilidade bem maior de ocorrer, e as energias envolvidas no processo são bem menores, compatíveis com os dados experimentais. Os principais mecanismos de difusão e condução iônica nos cristais são apresentados abaixo:

1) Mecanismo intersticial direto :

Pode ocorrer quando existem defeitos intersticiais. O átomo intersticial move-se através do cristal por saltos, diretamente de um sítio intersticial para outro (figura XIII). Este mecanismo é favorável no caso de átomos pequenos, os quais durante o salto não provocam grandes perturbações aos átomos da rede.

⁴ Usaremos este termo para designar o deslocamento de um átomo de uma posição de equilíbrio para outra.

Figura XIII— Mecanismo intersticial direto.

2) Mecanismo intersticial indireto:

Quando o átomo intersticial tem um tamanho próximo do átomo da rede, o processo de difusão ocorre mais facilmente pelo mecanismo intersticial indireto, onde um átomo intersticial não se move diretamente para outro interstício. Ao invés disto ele salta para uma posição normal da rede e o átomo desta posição é "empurrado" para uma posição intersticial (figura XIV). Existem outros processos que envolvem tal mecanismo. Um deles é o processo pelo qual através de dois saltos intersticiais indiretos se desloca um átomo de um sítio da rede a outro (figura XV).

Figura XIV— Mecanismo intersticial indireto.

Linha sólida: salto colinear, linha pontilhada: salto não-colinear

Figura XV— Em um primeiro instante o átomo A desloca B para uma posição intersticial (linha cheia) em seguida B desloca C para uma posição intersticial (linha pontilhada). Como resultado final B desloca-se uma posição na rede.

3) Mecanismo por vacância:

Pode ocorrer quando existe uma vacância em um sítio próximo de um átomo da rede. A vacância move-se pela rede através de saltos de átomos vizinhos para o sítio vacante, e o sítio previamente ocupado torna-se vacante. Assim, efetivamente, a vacância se desloca uma posição (figura XVI)

Figura XVI— Mecanismo por vacância.

A probabilidade de um destes mecanismos ocorrer dependerá basicamente [23]:

- Da probabilidade de que o defeito exista, o que está relacionado com a fração molar de defeitos (secção I.1.a);
- Da probabilidade do defeito saltar⁵ de uma posição a outra por unidade de tempo.

I.2.a) Frequência de Saltos

Para um átomo poder saltar, uma certa quantidade de energia térmica é necessária. Por exemplo, quando um átomo salta para uma vacância, ele passa de um sítio favorável a ocupação para outro sítio que também o é. Porém as regiões entre os sítios da rede não são favoráveis a ocupação, um átomo nesta região deve estar em um estado de energia maior. Quando fazemos um gráfico da energia potencial de um átomo em um cristal, na direção do salto, em função da posição (figura XVII), vemos que um mínimo ocorre em cada sítio da rede, e entre estes sítios existe um ponto de máxima energia pelo qual o átomo deve passar.

⁵ Na realidade nos processos com vacâncias quem salta é o átomo.

Figura XVII— Energia ao longo da direção de salto.

A diferença entre a energia livre de Gibbs do cristal quando o átomo está no ponto de energia máxima e quando está em um sítio da rede, será chamada de g_m . Pode-se demonstrar, por várias maneiras [24], que a frequência com que um defeito se desloca na rede é [24]:

$$\omega = \omega'_0 \cdot \exp \left[\frac{-g_m}{k \cdot T} \right] \quad (14)$$

onde ω'_0 é a frequência de oscilação do átomo dentro do poço (da ordem de frequência de um fonon ótico).

Podemos separar g_m em:

$$g_m = h_m - T \cdot S_m \quad (15)$$

onde h_m e S_m são a entalpia e entropia de movimento, respectivamente. Assim de 14 e 15 temos:

$$\omega = \omega'_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_m}{k \cdot T} \right] \quad (16)$$

onde $\omega_0 = \omega'_0 \cdot \exp \left[\frac{S_m}{k} \right]$ e a energia de movimento, E_m , é igual à h_m .

A frequência com que um salto, dentro do cristal irá ocorrer é dada por:

$$\nu = \omega \cdot \chi \cdot z \quad (17)$$

onde ω é a frequência para um salto;

χ é a fração molar do defeito que difunde;

z é o número de posições equivalentes para a qual o defeito pode saltar.

Das equações 16 e 17 temos que para o caso simples onde a fração molar possa ser escrita como $\chi = \chi_0 \cdot \exp \left[\frac{-E_f}{k \cdot T} \right]$ (no caso de um único tipo de íon condutor e cristal livre de impurezas) temos que:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp \left[\frac{-E}{k \cdot T} \right] \quad (18)$$

onde $\nu_o = \omega_o \cdot \chi_o \cdot z$ e $E = E_m + E_f$ com E_f = energia de formação do defeito. A energia E é chamada de energia de ativação.

Na próxima seção começaremos a tratar o problema de transporte de massa com as equações fenomenológicas da difusão, pois o tratamento detalhado a nível microscópico nos levaria a uma complicação desnecessária ao nível desta dissertação.

I.2.b) Difusão em Sólidos

Quando se estabelece um gradiente de concentração de uma determinada substância em um sistema, este gradiente tende, na ausência de forças externas, a diminuir com o tempo. Em outras palavras, um fluxo médio de partículas — o fluxo de difusão — ocorre na direção da maior para menor concentração. Esta é a definição do fenômeno de difusão. O fluxo de difusão, $\vec{J}$, obedece a primeira lei de Fick:

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} n \quad (19)$$

onde D é o coeficiente de difusão, $n = N \cdot \chi$ é a concentração da substância. Da equação de conservação do número de partículas:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (20)$$

e assumindo que D é independente da posição e da concentração, podemos obter a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 n \quad (21)$$

Estas duas equações são fundamentais para os cálculos de difusão.

Podemos generalizar a equação 19, substituindo o gradiente da concentração pela força média atuando em cada átomo. Assim podemos escrever a equação 19, na direção $\hat{X}$, como:

$$J_x = n \cdot B_x \cdot F_x \quad (22)$$

sendo: $B_x = \frac{D_x}{k \cdot T} \quad (23)$

$$F_x = -k \cdot T \cdot \frac{\partial(\ln(n))}{\partial x} \quad (24)$$

O termo B_x é o fator de mobilidade e a força F_x pode ser reconhecida como o gradiente do potencial químico, sendo o potencial químico dado por [25]:

$$\mu = \mu_0 + k \cdot T \cdot \ln(n) \quad (25)$$

neste caso o gradiente do potencial químico é a força média atuando nos átomos.

A equação 22 pode ser utilizada para definir um "coeficiente de difusão" dependendo de quais forças ou gradientes estão presentes [26]. Nesta dissertação estaremos somente interessados no coeficiente de difusão devido a aplicação de um campo elétrico em um cristal iônico (D_ϕ), lembramos porém, que os coeficientes de difusão não são idênticos para os vários tipos.

Resolvendo-se a equação 21 para uma distribuição inicial ($t=0$), da espécie difusora, representada pela função delta em $\vec{R} = 0$, obtemos [26,27]:

$$n(\vec{r}, t) = \left[\frac{N}{8 \cdot (\pi \cdot D \cdot t)^{3/2}} \right] \cdot \exp \left[\frac{-(\vec{r})^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (26)$$

O deslocamento médio quadrático dos átomos em difusão, após um tempo t , é:

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} r^2 \cdot \left[\frac{N}{8 \cdot (\pi \cdot D \cdot t)^{3/2}} \right] \cdot \exp \left[\frac{-r^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] dr$$

resolvendo esta integral, obtemos:

$$\langle R^2(t) \rangle = 6 \cdot D \cdot t \quad (27)$$

O deslocamento médio dos átomos em difusão, também pode ser calculado da análise do movimento dos átomos individualmente. Digamos que após um tempo t o átomo execute s saltos de distância d_i e direção $\left[\frac{\vec{r}_i}{|\vec{r}_i|} \right]$. Assim a distância total percorrida é:

$$\vec{R}_s = \sum_{i=1}^s \vec{r}_i \quad (28)$$

e o deslocamento médio quadrático é:

$$\langle \vec{R}_s \cdot \vec{R}_s \rangle = \langle r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + \dots + r_s^2 + 2 \cdot \sum_i \sum_{j>0} (\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j}) \rangle \quad (29)$$

então:

$$\langle R_s^2 \rangle = \langle s \rangle \cdot d_i^2 + 2 \cdot d_i^2 \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{j=1}^{s-i} \cos \theta_{i,i+j} \right\rangle \quad (30)$$

onde $\theta_{i,i+j}$ é o ângulo formado entre os vetores i e $i+j$. Porém a média do segundo termo pode ser escrita, aproximadamente, como [28]:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{j=1}^{s-i} \cos \theta_{1,1+j} \right\rangle \approx \langle s \rangle \cdot \left(\left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \cos \theta_{1,1+j} \right\rangle \right) \quad (31)$$

onde no lado direito da igualdade a soma é independente de s . Das equações 30 e 31 temos que:

$$\langle R_s^2 \rangle = \langle s \rangle \cdot d_1^2 \cdot \left(1 + \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \cos \theta_{1,1+j} \right\rangle \right) \quad (32)$$

mas o número médio de saltos, $\langle s \rangle$, é igual a :

$$\langle s \rangle = \nu \cdot t \quad (33)$$

onde ν é a frequência de salto (equação 18). Substituindo a equação 33 na equação 32, temos:

$$\langle R_s^2 \rangle = \nu \cdot t \cdot d_1^2 \cdot f \quad (34)$$

onde $f = 1 + \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \cos \theta_{1,1+j} \right\rangle$ é o fator de correlação, que depende da estrutura do cristal e do tipo de mecanismo de difusão. Das equações 27 e 34, temos que:

$$D = \frac{1}{6} \cdot \nu \cdot f \cdot d_1^2 \quad (35)$$

Podemos obter o coeficiente de difusão como função da temperatura utilizando-se a equação 18, que relaciona ν com T , substituindo na equação 35:

$$D = \frac{1}{6} \cdot \nu_0 \cdot f \cdot d_1^2 \cdot \exp \left[\frac{-E}{k \cdot T} \right] \quad \text{ou}$$

$$D = D_0 \cdot \exp \left[\frac{-E}{k \cdot T} \right] \quad (36)$$

I.2.c) Condutividade Iônica

Como vimos a difusão em sólidos ocorre através do movimento de defeitos na rede cristalina. Muitos desses defeitos possuem uma carga elétrica resultante, principalmente em cristais iônicos. O movimento de defeitos carregados, induzidos pela presença de um campo elétrico, dá origem a condução iônica, a qual usualmente domina o comportamento elétrico dos cristais iônicos, visto que a condutividade eletrônica é ausente.

Podemos utilizar a equação 22 para calcular a condutividade de um cristal iônico sujeito a um campo elétrico E_x , e onde somente uma espécie iônica seja móvel possuindo uma carga efetiva q . Assim temos que a força que atua em cada íon é :

$$F_x = E_x \cdot q \quad (37)$$

Substituindo a equação 37 na 22, temos:

$$J_x = n \cdot B_x \cdot E_x \cdot q \quad (38)$$

mas como $J_x^{\sigma} = \sigma_x \cdot E_x$ onde J_x^{σ} é a densidade de corrente (igual à $J_x \cdot q$) e σ_x é a condutividade na direção $\hat{x}$. Então da equação 38, temos:

$$\frac{J_x \cdot q}{E_x} = \sigma_x = n \cdot B_x \cdot q^2 \quad (39)$$

porém $\sigma_x = \mu_x \cdot q \cdot n$ (39a) onde μ é a mobilidade do condutor. Assim da equação 39 podemos ver que:

$$\mu_x = B_x \cdot q = \frac{D_x \cdot q}{k \cdot T} \quad (40)^6$$

e substituindo B_x , na equação 39 por sua definição (equação 23), a equação de D_x com função da temperatura (equação 36) e $n = N \cdot \chi$, obtemos:

$$\sigma(T) = N \cdot \chi \cdot D_o \cdot \exp\left[\frac{-E}{k \cdot T}\right] \cdot \frac{q^2}{k \cdot T} \quad (41)$$

ou

$$\sigma(T) \cdot T = K_o \cdot \chi(T) \cdot \exp\left[\frac{-E}{k \cdot T}\right] \quad (42)$$

que é a expressão usual para condutividade em função da temperatura (onde K_o é uma constante). Deste modo, conhecendo-se $\chi(T)$, que é dado pelas equações 2, 3, 4 e 10 (secção I.1.a) podemos fazer o gráfico de σ em função da temperatura, T (figura XXIV), sendo este tipo de função, $\sigma(T)$, a mesma que é medida experimentalmente.

Da equação 42 e das equações 2, 3, 4 e 10 temos, para uma espécie condutora

(χ_c):

$$\sigma \cdot T = \sigma_o' \cdot \left[\frac{\chi_c}{\chi_o} \right] \cdot \exp\left[\frac{S_s}{2 \cdot k}\right] \cdot \exp\left[\frac{-(1/2 \cdot h_s + E)}{k \cdot T}\right] \quad (43)$$

onde: $g_s = S_s + h_s$

$$\chi_o^2 = \chi_o \cdot \chi_c$$

$$\left[\frac{\chi_c}{\chi_o}\right]^3 + \left[\frac{\chi_c}{\chi_o}\right]^2 \cdot \left[\frac{c}{\chi_o} + \chi_o \cdot K'\right] - \left[\frac{\chi_c}{\chi_o}\right] - \chi_o \cdot K' = 0$$

$$\text{e } K' = Z_k \cdot \exp\left[\frac{g_k}{k \cdot T}\right] = Z_k \cdot \exp\left[\frac{S_k}{k}\right] \cdot \exp\left[\frac{h_k}{k \cdot T}\right]$$

⁶ Esta equação deve ser corrigida pelo fator g , que é a correção devido a interação coulombiana.

Figura XVIII— Gráfico esquemático de $\sigma T \times 1/T$

Podemos ver da figura XVIII que existem quatro regiões distintas e que são identificadas como:

I — Região Intrínseca — Na região intrínseca a maior parte dos defeitos existentes no cristal são gerados termicamente e a condutividade depende das energias de formação e migração dos defeitos (altas temperaturas);

II — Região Extrínseca — Na região extrínseca a maioria dos defeitos são devidos a existência de impurezas aliovalêntes. A região extrínseca começa a se definir quando o número de defeitos gerados termicamente é menor que os gerados pelas impurezas. A condutividade depende apenas da energia de migração;

III — Região Associada — Na região associada a maioria dos defeitos estão formando complexos com os íons de impurezas. A condutividade depende das energias de associação dos complexos e de migração;

IV — Região de precipitação — A temperaturas mais baixas encontramos a região de precipitação, onde o dopante apresenta baixa solubilidade e precipita, fazendo com que a condutividade diminua bastante. As energias envolvidas são as de precipitação do dopante e de migração.

Existem porém, muitos fatores que podem influenciar a condutividade do material e assim desviar-se do comportamento geral esperado (figura XVIII). Podemos citar alguns dos fatores mais importantes, como:

- 1) Transição de fase, um exemplo disso é o composto $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1.2x}$ que apresenta três transições de fases entre as temperaturas de 20°C à 700°C [29] (figura XIX), este gráfico é particularmente importante, pois o $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1.2x}$ foi um dos cristais que foram estudados;
- 2) Transições superiônicas, que será discutida na seção I.3.a;
- 3) Mudanças no mecanismo de condução;
- 4) Dois tipos de íons realizando a condução iônica; etc;

que como vimos alteram significativamente os parâmetros que influenciam a condutividade do material.

Figura XIX— Gráfico $\sigma T \times 1/T$. Observamos 4 regiões distintas, regiões I, II, III e IV, com energia de ativação de 0.6, 1.04 5.32 e 0.3 ev, respectivamente.

Nos compostos não estequiométricos também ocorrem desvios, pois alguns fatores devem ser levados em consideração, devido a grande concentração de defeitos extrínsecos⁷ existentes nestes materiais, resultante da sua própria formação. Apresentamos

⁷ O termo extrínseco é usado com o sentido de que os defeitos decorrentes da não

como exemplo os dois cristais que foram estudados por nós na fase não estequiométrica, o $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ dopado com PbF_2 e o $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ (figuras XX e XXI).

Figura XX— Gráfico $\sigma T \times 1/T$ para o composto $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ dopado com PbF_2 , comparado com a amostra pura e com outras dopagens. A energia de ativação é de 0.369 eV para o cristal dopado com PbF_2 .

estequiometria são independentes explicitamente da temperatura e podem ser tratados como defeitos produzidos por impurezas aliovalentes.

Figura XXI— Gráfico $\sigma T \times 1/T$ para o cristal $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.
A energia de ativação é 0.45 eV para $x = 0.16$

Podemos destacar três fatores que diferem a condutividade dos materiais não estequiométricos:

- i) Os calculos de concentrações de defeitos apresentados na secção I.1.a, não são válidos para os compostos não estequiométricos. Neste caso os calculos tornam-se bem mais complexos [30];
- ii) A introdução de um pequeno número de ions aliovalentes (ppm) não afeta fortemente a condutividade do material;
- iii) Não há uma região intrínseca bem definida, pois o número de defeitos gerados termicamente nunca é muito maior do que os defeitos intrínsecos.

I.3) SUPERIÔNICOS

Existe um grupo de materiais iônicos nos quais o transporte de cargas ocorre com uma rapidez surpreendente. Tais materiais, chamados de superiônicos ou eletrólito sólido, apresentam uma condutividade iônica comparável a dos sais fundidos ($\sigma \approx 1$

$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$), em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão (T_m). Em geral os cristais iônicos apresentam uma condutividade iônica da ordem de 10^{-10} a $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, a condutividade aumenta bastante, pois estes materiais apresentam uma alta energia de ativação. Porém somente a temperaturas próximas de T_m , a condutividade apresentará valores comparáveis aos dos sais fundidos (figura XXII). No caso dos superiônicos observamos que o material atinge valores de condutividade da ordem de 10^{-1} a $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperaturas bem abaixo de T_m , e nesta faixa a condutividade é pouco dependente da temperatura, pois estes materiais apresentam uma energia de ativação baixa (figura XXII). Um exemplo é o cristal RbAg_4I_5 , que apresenta uma condutividade de $0.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente [31] que é um valor 13 ordens de grandeza maior que um halogeneto alcalino típico. Estes materiais que apresentam uma alta condutividade iônica possuem valores de coeficiente de difusão da ordem de $10^{-5} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ [32]. Pela equação 41 temos que, com os valores característicos de σ e D , a densidade de "portadores" é da ordem de $n \approx 10^{22}$ portadores/ cm^3 , o que envolve essencialmente, todos os íons de uma das subredes em qualquer um destes sólidos. Isto nos leva a imaginar os superiônicos como sistemas onde os íons de uma das subredes forme um líquido carregado (fusão de uma subrede) que difunde através do cristal [33]⁸.

Figura XXII— Gráfico $\sigma T \times 1/T$ para alguns superiônicos (—) e cristais iônicos normais (---).

⁸ Esta idéia tem sido muito contestada ultimamente. Ver secção I.3.c.

Porém, nem todos os superiônicos podem ser entendidos desta maneira. Na verdade não existe, ainda, uma teoria geral sobre superiônicos⁹, e somente algumas características são gerais. Estas dificuldades, de uma visão geral, faz com que se dividam os superiônicos em vários grupos. A seguir definiremos alguns destes grupos. Na secção posterior apresentaremos algumas características que são gerais aos superiônicos e finalmente discutiremos as principais características dos superiônicos do tipo fluorita.

I.3.a) Classificação dos Condutores Superiônicos

Podem ser definidos vários tipos de condutores superiônicos, dependendo dos aspectos a serem avaliados:

1- Comportamento da condutividade com a temperatura:

Observa-se que existem alguns tipos de condutores superiônicos que apresentam discontinuidades na curva de $\sigma \cdot T \propto \frac{1}{T}$ (figura XXIII), onde observam-se também anomalias no calor específico do material. Assim atribue-se estas discontinuidades à transições de fase (transição superiônica).

São observados três tipos de comportamentos:

Tipo I - É caracterizado por uma descontinuidade no valor da condutividade, de algumas ordens de grandeza. Geralmente esta transição é acompanhada de uma mudança na simetria da rede; (Exemplo AgI)

Tipo II - É caracterizado por uma mudança na inclinação da curva (energia de ativação); (Exemplo PbF₂)

Tipo III - Não apresenta nenhuma mudança na curva de condutividade. (Exemplo Na- β alumina)

Vários tipos de modelos [32,34] tem tido sucesso em reproduzir, ao menos qualitativamente, estes três tipos de comportamento.

⁹ Ultimamente tem-se obtido ótimos resultados através de calculos de dinâmica molecular (calculo numérico das equações de movimento). O modelo de saltos, o qual assume os íons localizados em sítios, também tem apresentados bons resultados. Dois excelentes "reviews" são [33A] e [33B].

Figura XXIII— Condutividade do AgI (tipo I), PbF_2 (tipo II),
e Na β -alumina (tipo III).

2) Carga do íon condutor:

Catiônico — São superiônicos onde o íon responsável pela condução é um cátion. A maior parte dos superiônicos se enquadram neste tipo, que foram os primeiros superiônicos descobertos e os mais estudados;

Aniônico — São superiônicos onde o íon responsável pela condução é um ânion. Os principais ânions condutores são o fluor (F^-) e o oxigênio (O^{2-}).

3) Condutividade eletrônica:

Superiônicos mistos — São superiônicos que apresentam uma condutividade, tanto iônica como eletrônica. Um exemplo deste tipo de superiônicos são Na_xWO_3 , Li_xTiS_2 , $Li_xV_2O_5$, etc [35];

Superiônicos isolantes (ou simples) — são superiônicos em que a condutividade é exclusivamente iônica.

4) Dimensionalidade da condutividade:

Tridimensional – O movimento iônico ocorre por todo o cristal, representa a maior parte dos superiônicos. Como exemplo podemos citar os cristais com estrutura fluorita, compostos de prata ou oxigênio como íons condutores [36];

Bidimensional – O movimento ocorre em planos. Geralmente tais planos são intercalados por blocos de átomos com ligações covalentes. O exemplo mais característico são as β s- aluminas [37];

Unidimensional – O movimento realiza-se através de tuneis ou passagens, que são políedros vazios, dentro dos quais os íons de uma subrede residem e se movimentam [38,39].

I.3.b) Características Gerais dos Superiônicos

A maior parte das características de um tipo de superiônico, são próprias desta espécie e não gerais. Porém existe uma propriedade, que alias é a que define um superiônico, que pode ser utilizada para se obter as principais características dos superiônicos em geral. Tal propriedade é a alta condutividade iônica observada. Podemos então, maximizar a condutividade iônica com relação aos parâmetros que a influenciam e assim obter características que todos os superiônico tendem a seguir.

Da equação 39a, temos que:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (44)$$

e considerando o caso de um composto binário MX onde somente a subrede de íons móveis, M, apresenta defeitos do tipo Frekel. Seja N_m e N_i o número de sítios normais e intersticiais, respectivamente, para esta subrede e n_m e n_i o número de átomos M que efetivamente ocupam tais sítios. Seja também, ΔG_f a diferença de energia entre os sítios da rede e os interstícios e ΔG_m a barreira de potencial entre os sítios intersticiais (figura XXIV). Pode-se facilmente, para este caso, mostrar que a condutividade, pelo mecanismo intersticial direto, é proporcional à [40]:

$$\sigma = \underbrace{\left[n_i + n_m \cdot \exp \left[\frac{-\Delta G_f}{k \cdot T} \right] \right] \cdot \left[\frac{N_i}{(N_i + N_m)} \right]}_A \cdot \underbrace{\left[\frac{\nu \cdot (z \cdot e \cdot a)^2}{k \cdot T} \right] \cdot \exp \left[\frac{-\Delta G_m}{k \cdot T} \right]}_B \quad (61)$$

onde ν é a frequência de salto; $z \cdot e$ é a carga do íon; a é a distância de um salto.

Figura XXIV — Modelo de condução iônica.

Analizando-se os termos **A** e **B**, detalhadamente, chegamos as seguintes características gerais [41]:

- 1) Em um cristal onde a espécie **M** é responsável pela condutividade iônica do material, o número de sítios idênticos, da rede ou intersticiais, ou com energia ligeiramente superior, é bem maior que o número de íons **M**;
- 2) Os íons condutores devem ter a menor carga possível, monovalêntes, afim de minimizar a energia de repulsão interiônicas;
- 3) Baixa energia de ativação, ΔG_m ;
- 4) O íon móvel deve possuir baixo número de coordenação (≤ 4);
- 5) O íon condutor deve possuir uma ligação química fraca, no cristal;
- 6) O íon da subrede "fixa" deve ter alta polarizabilidade;
- 7) O íon condutor deve ter um tamanho intermediário. Nem tão grande que cause uma grande distorção na rede quando salta de um sítio para outro, nem tão pequeno que forme uma ligação forte.

Aspectos macroscópicos:

Alguns aspectos macroscópicos podem também caracterizar os superiônicos, apresentaremos alguns deles:

- 1) Os condutores superiônicos apresentam uma baixa temperatura de fusão;
- 2) Apresentam também uma baixa entropia de fusão;

Apresentaremos agora as principais características de um grupo de superiônicos que estamos particularmente interessados, são os de estrutura fluorita. Eles podem ser classificados como: Tridimensionais, aniônicos e isolantes.

I.3.c) Superiônicos de Estrutura Fluorita

Existem numerosos materiais que apresentam a estrutura fluorita, na qual ocorre uma alta condutividade iônica, devido a difusão dos anions na rede. Todos estes materiais podem ser separados em duas classes gerais, as dos condutores por ions de oxigênio e os por ions de fluor. Estamos particularmente interessados nesta última classe. Existem vários textos de revisão, sobre os condutores por ions de oxigênio [42,43]. A condutividade destes condutores, tais como os derivados de ZrO_2 , é apreciável somente a altas temperaturas ($T > 600^\circ C$) [44], em contraste com os condutores por ions de fluor. Isto é consequência da alta mobilidade do ion de fluor, como resultado de seu pequeno tamanho, pequena carga elétrica e ligações pouco covalêntes, em comparação com o oxigênio. A seguir discutiremos mais detalhadamente os critérios de alta mobilidade em estruturas fluoritas.

Nem todos os compostos de fluor são bons condutores, certas condições, que são características gerais dos superiônicos, devem ser satisfeitas. Estas condições envolvem a estrutura do material e a natureza da subrede de cátions. Superiônicos resultam simultaneamente de propriedades microscópicas, relacionadas com o tipo de ligação química e fatores estruturais, e com propriedades macroscópicas relacionados com a termodinâmica desses materiais, como foi visto na secção anterior.

A análise da condutividade do ion F^- em um grande número de fluoretos mostrou que os compostos de estrutura fluorita tendem a satisfazer várias das condições de um bom condutor iônico, como:

- 1) Número de posições disponíveis é maior que o número de anions a ocupá-las. Vimos na introdução, que existem "sítios" vacantes localizados nos centros dos cubos formados de anions. Estas são posições intersticiais possíveis para a ocupação.
- 2) Baixo número de coordenação da espécie condutora. O ion condutor nesta

estrutura é o anion, que apresenta um número de coordenação baixo (igual a 4).

3) Alta polarizabilidade do cátion. A estrutura fluorita pode ser formada com cátions que apresentam alta polarizabilidade (com o Pb, por exemplo), ou, o que é mais importante, formar compostos ternários de estrutura fluorita, a partir da solvência de um composto (que eventualmente tem um cátion com alta polarizabilidade) de outra estrutura, principalmente em compostos de fluoretos alcalinos terrosos que podem dissolver grandes quantidades de fluoretos de terras raras [45,46].

4) Altas concentrações de defeitos. Esta alta capacidade de dissolver outros compostos, que podem apresentar cátions com valência diferente, faz com que a compensação local de carga, leve a uma grande desordem estrutural, gerando uma grande quantidade de defeitos..

5) Verifica-se que estes compostos apresentam uma baixa temperatura de fusão e também uma baixa entropia de fusão.

Apresentaremos, brevemente, alguns aspectos relacionados à composição dos compostos ternários de dois grupos de soluções sólidas com excesso de anions, as quais pertencem as amostras estudadas nesta dissertação.

Como vimos, uma forma eficiente de se aumentar a condutividade de um composto MF_2 , é o aumento da desordem estrutural na subrede de anions, pela presença de ions F^- extras. Conseqüentemente, bons condutores iônicos de estrutura fluorita são obtidos dos compostos ternários não estequiométricos com excesso de anions.

Uma propriedade importante das soluções sólidas é a variação das suas propriedades de condução iônica como função da concentração de excesso de anions. Alguns compostos, como o $Ba_{1-x}La_x F_{2+x}$ [47], $Ca_{1-x}Ln_x F_{2+x}$ [48] e $Sr_{1-x}La_x F_{2+x}$ [49]; apresentam um crescente aumento na condutividade em função da concentração. Em altas concentrações, onde a presença de "clusters" tem um papel fundamental, observa-se um aumento exponencial na condutividade e um decrescimento linear na energia de ativação com o aumento da concentração.

Um comportamento diferente é observado nos compostos de chumbo e

mercúrio, $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ [50], $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ [51], $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [52]¹⁰ e $\text{Hg}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [53], (figura XXV). Observa-se que existe um máximo de condutividade ligado a um mínimo na energia de ativação, quando $x = \frac{x_m}{2}$, onde x_m é o máximo de concentração. Este mesmo comportamento é observado no composto $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, onde a diferença de tamanho entre os cátions é alta. O decrescimento da condutividade com o aumento de x , é provavelmente devido ao fato dos "clusters" se tornarem mais fortemente ligados e maiores quando o tamanho do íon de terra rara diminua.

Figura XXV— Variação da energia de ativação com a composição

— $\text{A}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{1+2x}$ (A = cátion monovalente M' = cátion trivalente)

As propriedades elétricas do $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ [29] são da mesma ordem de grandeza das encontradas para o sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$. Em contraste, condutores iônicos com maior condutividade, são formados quando o íon trivalente é o Bi^{3+} , como no caso do $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [54] e $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [21].

Em todas as soluções sólidas do tipo $\text{A}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ o aumento da concentração faz com que a condutividade diminua, devido ao efeito de aprisionamento dos defeitos perto dos sítios de Bi^{3+} [55]. O mesmo não ocorre para o composto $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$, onde a condutividade apresenta um máximo em $x = 0,18$ [29].

¹⁰ Os compostos em negrito foram os estudados nesta dissertação.

REFERÊNCIAS

- 1) W.Hayes, A.M.Stoneham; "Defects and defect processes in nonmetallic solids" – J.Wiley & Sons – New York – 1985. (Capítulo 3)
- 2) A.J.Dekker; "Solid state physics" – Prentice-Hall – New Jersey – (1957)
- 3) C.Kittel; "Elementary statistical physics" – J.Wiley & Sons – New York – (1958)
- 4) A.B.Lidiard; Phys.Rev. 94, 29 (1954)
- 5) H.Falkenhagen; "Electrolytes" – Oxford University Press – (1934)
- 6) J.H.Crawford e L.M.Slifkin; "Point defect in solids" – Plenum Press – New York e London – (1972)
- 7) P.E.Caran Lima; "Química inorgânica" – Editora Ivan Rossi – São Paulo – (1975)
- 8) L.S.Darken e R.W.Gurry; J. Amer. Chem. Soc. 67, 1398 (1945).
- 9) M.Gouet, H.Delebarre e M.Guillon; High Temp. – High Pressure 13, 51 (1981)
- 10) J.M.Baker; "Crystals with the fluorite-structure" – ed. W.Hayes – Oxford University Press – London e New York – (1974)
- 11) C.R.A.Catlow, A.V.Chadwick e J.Corish; J. Solid State Chem. 48, 65 (1983)
- 12) A.K.Cheetham, M.J.Cooper e B.E.F.Fender; J. Phys. C 4, 3107 (1971)
- 13) B.T.M.Willis; Proc. Bri. Ceram. Soc. 1, 9 (1964)
- 14) C.R.A.Catlow; J. Phys. C 9, 1845 (1976)
- 15) P.Gettman e O.Greiss; J. Solid State Chem. 26, 255 (1978)
- 16) D.J.M.Devan, J.Strähle e O.Greiss; J. Solid State Chem. 11, 1637 (1978)
- 17) C.R.A.Catlow, J.Corish e R.W.M.Jacobs; J. Solid State Chem. 51, 159 (1984)
- 18) C.R.A.Catlow, A.V.Chadwick e J.Corish; Radiat. Eff. 75, 61 (1983)
- 19) C.R.A.Catlow; "Inorganic solid fluorides" – ed. P.Hagenmuller – Academic Press – London e New York – (1985)
- 20) J.Shoomman; Solid State ionics 1, 123 (1980)

- 21) A.Cassanho; Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, 1981
- 22) A.B.Lidiard; "Handbuch der physik" – ed. S.Flügge – Springer-Verlag – Berlin – (1957)
- 23) F.Beniere "Physics of electrolytes" – ed. J.Hladik – Academic Press – London e New York – (1972)
- 24) H.P.Glyde; Rev. Mod. Phys. 39, 373 (1967)
- 25) H.B.Callen; "Thermodynamics" – J.Wiley & Sons – New York – (1960)
- 26) J.R.Manning; "Diffusion kinetics for atoms in crystals" – D.Van Nostrand Company – New Jersey – (1968)
- 27) W.Jost; "Diffusion in solids, liquids and gases" – Academic Press – London e New York – (1952)
- 28) Y.Haven; "Solid electrolytes" – ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool – Academic Press – London e New York – (1978)
- 29) L.Pontonnier; Tese de doutorado, L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 1985
- 30) N.N.Greenwood; "Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry" – Butterworths – London – (1968)
- 31) D.O.Raleigh; J. Appl. Phys. 41, 1876 (1970)
- 32) J.B.Boyce e B.A.Huberman; Phys. Reports 51, 189 (1979)
- 33) W.Van Gool; "Solid electrolytes" – ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool – Academic Press – London e New York – (1978)
- 33a) M.A.Ratner e A.Nitzan; Solid State Ionics 28-30, 3 (1988)
- 33b) W.Dieterich, P.Fulde e I.Peschel; Adv. Phys. 29, 527 (1980)
- 34) S.Chandra; "Superionic solids" – North-Holland – Amsterdam – (1981).
(Capítulo 5)
- 35) M.S.Whittingham; "Solid electrolytes" – ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool – Academic Press – London e New York – (1978)
- 36) Referência 34 – Capítulo 2

- 37) Y.G.Gobato; Tese de mestrado, Instituto de Química e Física de São Carlos, USP, 1989.
- 38) J.M.Réau, C.Delmas e P.Hagenmuller, "Solid electrolytes" — ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool — Academic Press — London e New York — (1978).
- 39) J.B.Godenough; "Solid electrolytes" — ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool — Academic Press — London e New York — (1978).
- 40) R.J.Friauf; "Physics electrolytes" — ed. J.Hladik — Academic Press — London e New York — (1972)
- 41) M.Pouchard e P.Hagenmuller, "Solid electrolytes" — ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool — Academic Press — London e New York — (1978)
- 42) Referência 34 — Capítulo 1.
- 43) R.M.Dell e A.Hooper, "Solid electrolytes" — ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool — Academic Press — London New York — (1978).
- 44) D.Y.Wang, D.S.Park, J.Griffith e A.S.Nowick; Solid State Ionics 2, 95 (1981).
- 45) B.P.Sobolev e K.B.Seiranian; J. Solid State Chem. 39, 337 (1981).
- 46) B.P.Sobolev e N.L.Tkachenko; J.Less—common Met. 85, 155 (1982).
- 47) K.E.D.Wapenaar, J.L.Van Koesveld e J.Schoonman, Solid State Ionics 2, 145 (1981).
- 48) J.M.Réau, C.Lucat, G.Campet, J.Portier e A.Hammon; J. Solid State Chem. 17, 123 (1976).
- 49) A.K.Ivanov—Shitts, N.I.Sorokin, P.P.Fedorov e B.P.Sobolev; Solid State Phys. 25, 1748 (1983).
- 50) J.M.Réau, S.Matar, S.Kacim, J.C.Champarnand—Mesjard e B.Frit; Solid State Ionics 7, 165 (1982).
- 51) P.Darbon, J.M.Réau, P.Hagenmuller, C.Depierrefixe, J.P.Laval e B.Frit; Mater. Res. Bull. 16, 389 (1981).
- 52) C.Lucat, G.Campet, J.Claverie, J.Portier, J.M.Réau e P.Hagenmuller; Mater. Res. Bull. 11, 167 (1976).

- 53) C.Chartier, J.Grannec, J.M.Réau e P.Hagenmuller; Mater. Res. Bull. 17, 1283 (1982).
- 54) C.Chartier, J.Grannec, J.Portier, J.M.Réau e P.Hagenmuller; Mater. Res. Bull. 16, 1159 (1981).
- 55) J.M.Réau e J.Grannec; "Inorganic solid fluorides" - ed P.Hagenmuller - Academic Press - London e New York - (1985).

CAPÍTULO II

RMN EM CONDUTORES IÔNICOS

Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre os princípios básicos da teoria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), desenvolvendo as expressões para as taxas de relaxação nuclear como função das densidades espectrais. A dependência em frequência da função densidade espectral constitui uma descrição direta das propriedades mecânico-estatísticas básicas, associadas aos movimentos microscópicos dos spins. Vamos discutir sucintamente as principais funções utilizadas na interpretação de resultados de relaxação nuclear, em condutores iônicos sólidos, bem como a influência de impurezas magnéticas nas taxas de relaxação nuclear.

Os experimentos de relaxação de spin nuclear em matéria condensada dão informações relacionadas a processos dinâmicos, como por exemplo os movimentos translacionais e rotacionais. O domínio de frequência disponível é bastante amplo, indo dos movimentos muito lentos (≈ 10 Hz), até os movimentos relativamente rápidos ($\approx 10^{12}$ Hz), dependendo, como veremos mais tarde, da taxa de relaxação que seja medida.

Em geral, as taxas de relaxação do spin nuclear (R) podem ser expressas como a soma de funções densidades espectrais, calculadas com frequências específicas:

$$R = \sum J(\omega_i) \quad (1)$$

Estas densidades espectrais são a transformada de Fourier das funções de correlação temporal. O número de termos da soma mencionada acima e as frequências ω_i , dependem dos detalhes do movimento, das interações que estiverem sendo moduladas e das taxas de relaxação que estiverem sendo medidas (secção II.4.b).

Determinar a forma desta função densidade espectral é o objetivo fundamental em muitos dos estudos em condutores superiônicos [1]. É através dela que podemos determinar a função de correlação do movimento e assim, ganhar informações sobre os processos dinâmicos a nível microscópico. Determinar a forma da função densidade espectral é, para as experiências de relaxação, o equivalente dinâmico da determinação da

forma de linha em experiências de espectroscopia.

II.1) CONCEITOS BÁSICOS DE RMN

Nesta secção, discutiremos a teoria básica de RMN. Um estudo mais completo pode ser encontrado nas referências [2-4].

Considere um sistema onde os núcleos possuam momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular de spin $\vec{I} \cdot \hbar$, relacionados da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I} \quad (2)$$

onde γ é a razão giromagnética.

O momento total do sistema é dado por:

$$\vec{M} = \sum_k \vec{\mu}_k \quad (3)$$

onde μ_k designa o momento magnético do k-ésimo spin.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}$, cada núcleo tem a seguinte hamiltoniana de interação Zeeman:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (4)$$

Para $\vec{H} = H_0 \cdot \vec{k}$, temos:

$$\mathcal{H} = -\gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot I_z \quad (5)$$

Desta forma os níveis de energia do núcleo são dados por (figura I):

$$E = -\gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot m \quad (6)$$

onde $m = I, I-1, \dots, -I$.

Figura I— Níveis de energia para um núcleo de spin I igual a $1/2$ na presença de um campo H_0 .

Um campo magnético oscilante, perpendicular ao campo H_0 , poderá induzir transições entre os níveis de energia. De acordo com a teoria de perturbação [5], as

transições permitidas correspondem àquelas entre níveis de energia adjacente ($\Delta m = \pm 1$), ou seja, as transições ocorrem quando:

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (7)$$

onde ω é a frequência do campo alternado.

Este fenômeno é usualmente conhecido como Ressonância Magnética Nuclear.

A frequência $\omega = \gamma \cdot H_0$, dada pela equação 7, é denominada de frequência de Larmor.

Além da interação Zeeman, o sistema interage com a rede, ou seja, temos uma transferência de energia entre os núcleos e o reservatório. Em um sistema de spins $I = \frac{1}{2}$, os núcleos se distribuem nos dois estados, de forma que a razão entre eles seja $\exp\left[\frac{-\Delta E}{k \cdot T}\right]$. Assim, resultando em uma magnetização efetiva da amostra.

Pode-se mostrar que tanto o tratamento quântico quanto o tratamento clássico, para a descrição da magnetização, levam as mesmas equações de movimento [6]. Faremos um resumo do tratamento clássico do problema.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}$, um núcleo com momento magnético $\vec{\mu}$ sofre um torque dado por [6]

$$\vec{\mu} \times (\gamma \cdot \vec{H}) = \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad (8)$$

Quando o campo magnético $\vec{H} = H_0 \cdot \hat{k}$, obtemos, através da equação 8, que o momento magnético precessiona em torno de H_0 com velocidade angular $\omega = -\gamma \cdot H_0$.

Para discutirmos o efeito de um campo magnético oscilante $\vec{H}(t) = H_1 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \hat{i}$, podemos escrever:

$$\vec{H}(t) = \vec{H}_r + \vec{H}_1 \quad (9)$$

onde:

$$H_r = H_1 \cdot (\cos(\omega \cdot t) \cdot \hat{i} + \sin(\omega \cdot t) \cdot \hat{j}) \quad (10)$$

$$H_1 = H_1 \cdot (\cos(\omega \cdot t) \cdot \hat{i} - \sin(\omega \cdot t) \cdot \hat{j}) \quad (11)$$

Se $H_1 \ll H_0$ o efeito de um campo oscilante sobre o momento magnético é desprezível, a menos que sua frequência de oscilação esteja próxima da frequência de Larmor. Desta forma, podemos tratar o problema [6], considerando apenas o campo $\vec{H}_1 = \vec{H}_r$, pois o efeito da componente com frequência $-\omega$ ($\vec{H}_1$), fora da ressonância por $2 \cdot \omega$, é

muito pequeno, podendo assim ser desprezado. Escrevendo a equação 8 em um sistema de referencial girante $(\hat{i}', \hat{j}', \hat{k}')$, em relação ao referencial do laboratório, que gira em torno de $\hat{k}$ com uma velocidade angular ω , que é a mesma frequência que a do campo oscilante, temos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times (\gamma \cdot \vec{H} - \omega \cdot \hat{k}) \quad (12)$$

mas $\vec{H} = H_0 \cdot \hat{k} + \vec{H}_1$, e assim temos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times [(\gamma \cdot H_0 - \omega) \cdot \hat{k}' + \gamma \cdot H_1 \cdot \hat{i}'] \quad (13)$$

Definindo-se $\vec{H}_{ef} = (H_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \cdot \hat{k}' + H_1 \cdot \hat{i}'$, temos:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \vec{\mu} \times \vec{H}_{ef} \quad (14)$$

Desta forma, no sistema girante, o momento magnético precessionará entorno de um campo efetivo $\vec{H}_{ef}$. Na condição de ressonância temos que $\omega = \gamma \cdot H_0$, e $\vec{H}_{ef} = H_1 \cdot \hat{i}'$, assim, o momento magnético, que no início era paralelo ao campo $H_0 \cdot \hat{k}'$, precessionará no plano $y' - z'$.

Quando o campo oscilante $\vec{H}(t)$ é aplicado por um período de tempo curto Δt , o momento magnético irá deslocar-se de um ângulo $\theta = \gamma \cdot H_1 \cdot \Delta t$, com relação a direção $\hat{k}'$. Se Δt for tal que $\theta = \pi$, o pulso inverterá o momento magnético, e será chamado de pulso π . Analogamente, se $\theta = \frac{\pi}{2}$ (pulso de $\pi/2$), o momento magnético irá apontar na direção $\hat{j}'$ (figura II).

Figura II— Rotação da magnetização em torno do campo efetivo H_1 . a) pulso de $\pi/2$. b) pulso de π .

A equação (8) não descreve a magnetização de equilíbrio $M_0 = \chi_0 \cdot H_0$, resultante da aplicação de um campo magnético estático $\vec{H} = H_0 \cdot \hat{k}$, no sistema de spins. Este fenômeno pode ser descrito através das equações de Bloch [7]. Essas equações são derivadas de argumentos fenomenológicos e descrevem a evolução da magnetização, sendo dadas por:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \cdot (\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (15)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \cdot (\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (16)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \cdot (\vec{M} \times \vec{H})_z - \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (17)$$

De acordo com essas equações, na presença de um campo magnético estático $\vec{H} = H_0 \cdot \hat{k}$, a magnetização transversal decresce com um tempo característico T_2 e a magnetização longitudinal cresce com um tempo característico T_1 , até atingir o valor de equilíbrio termodinâmico, M_0 . Este fenômeno é conhecido como relaxação nuclear.

O tempo T_1 é usualmente denominado de tempo de relaxação spin-rede¹ e está associado com a evolução da magnetização para o valor de equilíbrio térmico.

O tempo T_2 está relacionado com os campos locais, que são dependentes do sítio que o núcleo ocupa. Tais campos são originários das interações entre os núcleos, e resultam no anulamento da magnetização transversal. Por esta razão, T_2 é frequentemente chamado de tempo de relaxação spin-spin.

Tanto a relaxação longitudinal quanto a transversal, são conseqüências das interações entre spins ou do spin com a rede. Até agora, tratamos os spins isoladamente, e os tempos de relaxação T_1 e T_2 "colocados" nas equações de Bloch. A seguir trataremos do caso onde há uma interação dipolar entre os spins.

II.2) INTERAÇÃO DIPOLAR

Na ausência de acoplamento quadripolar², o hamiltoniano de spin nuclear se reduz à soma dos hamiltonianos Zeeman e dipolar:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_d \quad (18)$$

onde:

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \gamma_i \hbar \cdot H_0 \cdot I_z^i \quad (19)$$

e i representa cada spin nuclear de mesma espécie.

O hamiltoniano dipolar $\mathcal{H}_d$ intervém como uma perturbação e envolve a interação entre dois spins³. Este termo segue da teoria eletromagnética clássica [8]:

$$\mathcal{H}_d = \sum_i \sum_j \hbar^2 \cdot \gamma^2 \cdot \left[\frac{\vec{I}^i \cdot \vec{I}^j}{r_{ij}^3} - \frac{(\vec{I}^i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{I}^j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (20)$$

onde $\vec{r}_{ij}$ é o vetor que dá a posição do spin j em relação ao spin i .

A equação 20, pode ser escrita em coordenadas esféricas, da seguinte forma:

¹Também denominado de longitudinal.

²O que é sempre o caso para núcleos com spin $I = 1/2$.

³Neste caso em particular, estamos tratando spins de mesma espécie, mesmo γ .

$$\mathcal{H}_d = \sum_i \sum_j \left[\frac{\hbar^2 \cdot \gamma^2}{r_{ij}^3} \right] \cdot (A + B + C + D + E + F) \quad (21)$$

onde:

$$A = \mathbf{I}_z^i \cdot \mathbf{I}_z^j \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \theta_{ij})$$

$$B = -\frac{1}{4} \cdot (\mathbf{I}_+^i \cdot \mathbf{I}_-^j + \mathbf{I}_-^i \cdot \mathbf{I}_+^j) \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \theta_{ij})$$

$$C = -\frac{3}{2} \cdot (\mathbf{I}_+^i \cdot \mathbf{I}_z^j + \mathbf{I}_z^i \cdot \mathbf{I}_+^j) \cdot \sin \theta_{ij} \cdot \cos \theta_{ij} \cdot \exp(-i \cdot \phi_{ij})$$

$$D = -\frac{3}{2} \cdot (\mathbf{I}_+^i \cdot \mathbf{I}_z^j + \mathbf{I}_z^i \cdot \mathbf{I}_+^j) \cdot \sin \theta_{ij} \cdot \cos \theta_{ij} \cdot \exp(i \cdot \phi_{ij})$$

$$E = -\frac{3}{4} \cdot \mathbf{I}_+^i \cdot \mathbf{I}_+^j \cdot \sin^2 \theta_{ij} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \phi_{ij})$$

$$F = -\frac{3}{4} \cdot \mathbf{I}_-^i \cdot \mathbf{I}_-^j \cdot \sin^2 \theta_{ij} \cdot \exp(2 \cdot i \cdot \phi_{ij})$$

Podemos reagrupar estes termos, de forma que a equação 21 assuma a seguinte forma:

$$\hbar \cdot \mathcal{H}_d = \sum_i \sum_j \sum_q F^q \cdot A^q \quad (22)$$

onde:

$q = -2, -1, 0, 1, 2$; F^q são funções das posições relativas dos spins e A^q são operadores de spin.

$$F^0 = \frac{(1 - 3 \cdot \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} \quad (23)$$

$$F^1 = \frac{[\sin \theta_{ij} \cdot \cos \theta_{ij} \cdot \exp(-i \cdot \phi_{ij})]}{r_{ij}^3} \quad (24)$$

$$F^2 = \frac{[\sin^2 \theta_{ij} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \phi_{ij})]}{r_{ij}^3} \quad (25)$$

F^{-q} é o conjugado de F^q .

$$A^0 = \alpha \cdot \left[\left[-\frac{2}{3} \right] \cdot \mathbf{I}_z^i \cdot \mathbf{I}_z^j + \left[\frac{1}{6} \right] \cdot (\mathbf{I}_+^i \cdot \mathbf{I}_-^j + \mathbf{I}_-^i \cdot \mathbf{I}_+^j) \right] \quad (26)$$

$$A^1 = \alpha \cdot (I_z^1 \cdot I_z^2 + I_z^1 \cdot I_z^2) \quad (27)$$

$$A^2 = \left[\frac{1}{2} \right] \cdot \alpha \cdot I_z^1 \cdot I_z^2 \quad (28)$$

$$\alpha = \left[-\frac{3}{2} \right] \cdot \hbar \cdot \gamma^2 \text{ e } A^{-q} \text{ é o complexo conjugado de } A^q.$$

A interação dipolar é geralmente, o mecanismo de relaxação nuclear dominante em sólidos para $I = 1/2$. Em líquidos isotrópicos, esta interação é essencialmente nula, por causa do movimento aleatório, o campo local em média é zero. Assim, em fluidos isotrópicos, as interações dipolares não afetam as frequências ou intensidades dos espectros de RMN. Porém, no caso de haver orientações moleculares preferenciais, as interações dipolares são parcialmente anuladas.

A forma de linha e as taxas de relaxação podem ser calculadas a partir da evolução da matriz densidade, σ , do sistema de spins (Apêndice C).

A equação de evolução da matriz densidade é dada por:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -i \cdot [\mathcal{H}, \sigma(T)] \quad (29)$$

Se o sistema está em equilíbrio a temperatura T , o operador estatístico σ é dado por $\sigma_0 \approx \exp \left[\frac{-\hbar \cdot \mathcal{H}}{k \cdot T} \right]$ com $\mathcal{H}$ independente do tempo. Se $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$, os níveis de energia do sistema são os níveis Zeeman.

As aproximações utilizadas no tratamento desta equação diferem segundo a hamiltoniana dipolar ser dependente ou não do tempo. Ela pode ser dependente do tempo como resultado dos movimentos atômicos ou moleculares, que mudam suas posições relativas. Neste caso a interação será modulada pelo movimento, e ocorrerá a relaxação nuclear. A hamiltoniana dipolar independe do tempo na ausência de movimentos atômicos, regime chamado de rede rígida, que iremos mencionar a seguir.

II.3) REGIME DE REDE RÍGIDA

Quando se desce à temperaturas suficientemente baixas, todos os movimentos atômicos e moleculares ficam "congelados" na escala de tempo de RMN ($\approx 10^{-5}$ s). Este é o regime de "rede rígida" no qual a forma do espectro de ressonância é governado pela

grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin i e j do sistema de spin nucleares presentes na amostra. Esta interação depende da distância r_{ij} entre os spins e da orientação do vetor $\vec{r}_{ij}$ em relação ao campo magnético externo. Graças a esta dependência em $\vec{r}$, a análise quantitativa do espectro experimental é de grande importância nos estudos estruturais em sólidos.

II.4) INFLUÊNCIA DO MOVIMENTO NA RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR

Em líquidos ou gases, as moléculas possuem um grau de liberdade bastante alto, podendo assim efetuar vários tipos de movimentos. Em superiônicos os íons do cristal também possuem uma grande liberdade de movimento de translação.

Como vimos, os núcleos são influenciados por campos locais que acoplam com seus momentos magnéticos ou quadripolares. Estes movimentos mudam os campos locais, fazendo com que os núcleos experimentem flutuações nas interações magnéticas e/ou quadripolares. Os processos de relaxação dependem destas flutuações e, como consequência, podemos obter informações a respeito desses movimentos através de medidas dos tempos de relaxação longitudinal e transversal.

O efeito do movimento na largura de linha de RMN e nas taxas de relaxação foi primeiramente estudado por Bloembergen, Pound e Purcell [9] em 1948. Neste trabalho os autores elaboraram um modelo para explicar o comportamento dos tempos de relaxação e largura de linha em líquidos, soluções paramagnéticas e gelo.

O formalismo para o cálculo dos tempos de relaxação é apresentado em detalhes na referência [3]. Estes cálculos são realizados através da expansão, em segunda ordem, da equação de evolução da matriz densidade, equação 29.

Nesta secção mostraremos os principais resultados referentes a este formalismo. Entretanto não temos a intenção de mostrá-lo em detalhes.

Podemos considerar as interações entre os spins, como uma perturbação ao

sistema de spins isolados (seção II.1). Sendo esta perturbação dependente do tempo, devido aos movimentos atômicos. Assim podemos calcular a probabilidade de transição entre os níveis do sistema, utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo [5], que como veremos está relacionada com as taxas de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2).

II.4.a) Sistema Sujeito a Uma Perturbação Aleatória no Tempo

Considere um sistema S, possuindo autoestados $|\alpha\rangle, \dots, |\beta\rangle$; com energias $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$, etc; e sujeito a uma perturbação dependente do tempo $\hbar \mathcal{H}(t)$. Neste caso, o estado do sistema pode ser representado por:

$$|A\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) \cdot \exp(-i \cdot \alpha \cdot t) \cdot |\alpha\rangle \quad (30)$$

$$\text{onde } i \cdot \frac{dc_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \langle \alpha | \mathcal{H}(t) | \beta \rangle \cdot \exp(i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot t) \cdot c_{\beta}$$

$$\text{e } \omega_{\alpha\beta} = \alpha - \beta$$

Assim a probabilidade de transição entre os níveis do sistema é dada por [5]:

$$W_{\alpha\beta} = \int_0^t \langle \beta | \mathcal{H}(t) | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha | \mathcal{H}(t') | \beta \rangle \cdot \exp[i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot (t' - t)] dt' + \text{c.c.}^4 \quad (31)$$

Suponha que $\mathcal{H}(t)$ seja um operador aleatório, isto é, seus elementos de matriz são funções aleatórias no tempo. Isto ocorre, por exemplo, no acoplamento dipolar entre dois spins em movimento relativo browniano. Neste caso, $W_{\alpha\beta}$ é também uma função aleatória. Tomando o valor médio de $W_{\alpha\beta}$ em um "ensemble" estatístico, temos:

$$\overline{W}_{\alpha\beta} = \int_0^t \overline{\langle \beta | \mathcal{H}(t) | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha | \mathcal{H}(t') | \beta \rangle} \cdot \exp[i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot (t' - t)] dt' + \text{c.c.} \quad (32)$$

A quantidade $\overline{\langle \beta | \mathcal{H}(t) | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha | \mathcal{H}(t') | \beta \rangle}$ é definida como a função de correlação, $G_{\alpha\beta}$, da função aleatória $\langle \alpha | \mathcal{H}(t) | \beta \rangle$. Assim:

$$G_{\alpha\beta} \equiv \overline{\langle \beta | \mathcal{H}(t) | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha | \mathcal{H}(t') | \beta \rangle} \quad (33)$$

Esta função de correlação é considerada uma função de memória, pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema, persiste até ser anulada pelo movimento microscópico dos átomos do sistema. Esta função tem valor elevado para tempos curtos, e decai para zero, à medida que t aumenta. Como o espectro de frequência de

⁴ complexo conjugado.

$G_{\alpha\beta}(t)$ é uma quantidade mensurável, ou seja, ela é real, a parte real de $G_{\alpha\beta}(t)$ é invariante a inversão temporal. $G_{\alpha\beta}(t)$ é invariante também em relação a escolha do tempo de referência τ ($t' = t - \tau$), e a derivada em relação ao tempo de $G_{\alpha\beta}(t)$ na origem ($t = 0$) é nula [10]. Assim podemos escrever a equação 33 como:

$$G_{\alpha\beta}(\tau) = G_{\alpha\beta}(-\tau) = \overline{\langle \beta | \mathcal{H}_1(t) | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha | \mathcal{H}_1(t - \tau) | \beta \rangle} \quad (34)$$

para qualquer t .

Se τ_c é o tempo característico do movimento, por exemplo, o tempo médio de salto entre dois sítios, no caso de uma difusão, $G_{\alpha\beta}(\tau)$ varia como mostra a figura III [11].

Figura III— Comportamento da função de correlação das flutuações do campo local durante um movimento de difusão.

Para tempos menores que τ_c , o movimento pode ser considerado desprezível, assim $\mathcal{H}_1(t) \approx \mathcal{H}_1(t - \tau)$. Para $\tau > \tau_c$ os valores de $\mathcal{H}_1(t - \tau)$ tornam-se progressivamente menos correlacionados com os valores de $\mathcal{H}_1(t)$, à medida que τ aumenta. O tempo τ_c é usualmente denominado de tempo de correlação.

Substituindo 34 em 32 e fazendo a mudança de variável $t' = t - \tau$, temos:

$$\begin{aligned} W_{\alpha\beta} &= \int_0^t G_{\alpha\beta}(\tau) \cdot \exp[-i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot \tau] d\tau + \text{c.c.} = \\ &= \int_{-t}^t G_{\alpha\beta}(\tau) \cdot \exp[-i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot \tau] d\tau \quad (35) \end{aligned}$$

Considerando $t \gg \frac{1}{\omega_{\alpha\beta}}$ temos:

$$W_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha\beta}(\tau) \cdot \exp[-i \cdot \omega_{\alpha\beta} \cdot \tau] d\tau \quad (36)$$

Observamos que $W_{\alpha\beta}$ é a transformada de Fourier de $G_{\alpha\beta}(\tau)$.

Geralmente utiliza-se:

$$W_{\alpha\beta} \equiv J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta}) \quad (37)$$

que é usualmente chamado de densidade espectral.

II.4.b) Tempos de Relaxação Magnética Nuclear

As expressões gerais de T_1 e T_2 podem ser obtidas como função da densidade espectral, através do formalismo de matriz densidade, considerando-se o efeito de uma perturbação aleatória [11].

Da equação 29, $\frac{d\sigma(t)}{dt} = -i \cdot [\mathcal{H}, \sigma(t)]$, podemos mostrar que [Apêndice C]:

$$\frac{d\sigma^{\pm}(t)}{dt} = -\int_0^{\infty} [\mathcal{H}_1^{\pm}(t), [\mathcal{H}_1^{\pm}(t-\tau), (\sigma^{\pm}(t) - \sigma_0^{\pm})]] d\tau \quad (36)$$

$$\text{onde } \sigma_0^{\pm} = \sigma_0 = \frac{\exp(-\hbar \cdot \mathcal{H}_0 / k \cdot T)}{\text{Tr}\{\exp(-\hbar \cdot \mathcal{H}_0 / k \cdot T)\}} e$$

qualquer que seja o operador A: $A^{\pm}(t) = \exp(i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \cdot A^{\pm}(t) \cdot \exp(-i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t)$

Multiplicando-se ambos os lados da equação 36 por um operador Q, e tomando-se o traço, temos:

$$\frac{d(\text{Tr}\{Q \cdot \sigma^{\pm}(t)\})}{dt} = (\text{Tr}\{\mathcal{A} \cdot \sigma^{\pm}(t)\} - \text{Tr}\{\mathcal{A} \cdot \sigma_0^{\pm}\}) \quad (37)$$

$$\text{onde } \mathcal{A} = \int_0^{\infty} [\mathcal{H}_1^{\pm}(t), [\mathcal{H}_1^{\pm}(t-\tau), Q]] d\tau$$

Podemos identificar $\text{Tr}\{Q \cdot \sigma^{\pm}(t)\} = \langle Q \rangle^{\pm} \equiv q(t)$, que é o observável do operador quântico Q [Apêndice C]. Assim:

$$\frac{dq^{\pm}(t)}{dt} = \{a^{\pm} - a_0\} \quad (38)$$

$$\text{onde } a^{\pm} = \langle \mathcal{A} \rangle^{\pm} = \text{Tr}\{\mathcal{A} \cdot \sigma^{\pm}\} \text{ e } a_0 = \text{Tr}\{\mathcal{A} \cdot \sigma_0^{\pm}\}$$

Em nosso tratamento utilizaremos a interação dipolar ($\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_d$), e então da equação 22 podemos escrever [12]:

$$\mathcal{H}_d^{\pm}(t) = \exp(i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \cdot \mathcal{H}_d^{\pm}(t) \cdot \exp(-i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) = \sum_p \sum_q F_p^q \cdot A_p^q \cdot \exp(i \cdot \omega_p^q \cdot t) \quad (39)$$

e disto temos que:

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q J_q(\omega_p^q) \cdot [A_p^q, [A_p^{-q}, Q]] \quad (40)$$

onde:

$$J_q(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_q(\tau) \cdot \exp(-i \cdot \omega \cdot \tau) \cdot d\tau \quad \text{é a função densidade espectral reduzida}$$

$$G_q(\tau) = \overline{F^q(t) \cdot F^{q*}(t - \tau)} \quad \text{é a função de correlação reduzida.}$$

$$\text{e } \sum_p A_p^q \exp(i \cdot \omega_p^q \cdot t) = \exp(i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \cdot A^q \cdot \exp(-i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t)$$

No caso de um sistema com uma única espécie de spin, podemos fazer $Q = I_z$, ou $Q = I_x$ (onde $a_0 = 0$), e utilizando-se os operadores A^q , equações 26, 27 e 28, calcular as expressões de T_1^{-1} e T_2^{-1} , definidas por:

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2} \cdot \langle I_x \rangle \quad (41)$$

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \cdot (\langle I_z \rangle - I_0) \quad (42)$$

onde I_0 é o valor médio de I_z em $t = 0$. Com isto obtemos as equações:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \cdot \hbar^2 \cdot I \cdot (I + 1) \cdot [J_1(\omega_0) + J_2(2 \cdot \omega_0)] \quad (43)$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \cdot \hbar^2 \cdot I \cdot (I + 1) \cdot \left[\frac{3}{8} \cdot J_0(0) + \frac{15}{4} \cdot J_1(\omega_0) + \frac{3}{8} \cdot J_2(2 \cdot \omega_0) \right] \quad (44)$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor. A equação 44 vale somente no regime de "motional narrowing", onde $J_0(0) \cdot \tau_c \ll 1$ ou $G_0(0) \cdot \tau_c^2 \ll 1$. Esta condição é violada para baixas temperaturas. Neste limite $G_0(0) \cdot \tau_c^2 \gg 1$, obtemos o resultado de rede rígida:

$$\frac{1}{T_2} = [G_0(0)]^{1/2} = [\Delta\omega^2]^{1/2} \quad (45)$$

onde trocamos $G_0(0)$, por uma notação mais familiar do segundo momento da linha de ressonância, $\langle \Delta\omega \rangle^2$.

Estes resultados podem ser generalizados para o caso em que existam outros spins de espécies diferentes.

Assim, podemos ver que o estudo da dependência com a temperatura e, eventualmente com a frequência, de T_1 e T_2 , permite, através das equações acima, conhecermos propriedades sobre as densidades espectrais associadas aos movimentos atômicos. Existem, como veremos a seguir, muitos modelos propostos, que explicam

resultados, tanto de relaxação de spin nuclear, como relaxação dielétrica [13], sendo alguns deles de natureza simplesmente empírica.

Em geral, o comportamento de T_1 e T_2 como função da temperatura que se observa em sistemas cujas interações dipolares são moduladas pelos movimentos atômicos no cristal, apresentam-se da seguinte forma: Com o aumento da temperatura os processos de relaxação spin-rede começam a ficar mais eficiente, o que faz com que o valor de T_1 diminua. Esta eficiência chega a um máximo em uma determinada taxa de movimento dos átomos, e depois começa a perder a eficiência ao atingir um movimento mais rápido com o aumento da temperatura. Assim, o valor de T_1 atinge um mínimo e depois começa a crescer. O comportamento de T_2 a baixas temperaturas é constante e igual ao valor de rede rígida (secção II.3). Porém com o aumento da temperatura os átomos começam a se movimentar mais rapidamente, o que faz com que os campos locais fiquem mais homogêneos, e assim o valor de T_2 aumenta com o aumento da temperatura. Porém os detalhes deste comportamento geral (se o crescimento de T_1 e T_2 são monótonos, se o mínimo é estreito, a que temperatura ocorre, etc) só podem ser obtidos sabendo-se a densidade espectral associada aos movimentos dos átomos neste sistema. Existem também desvios deste comportamento causado por outras interações dipolares, como por exemplo com impurezas magnéticas (que são as mais comuns), ou com os elétrons em um sistema condutor, etc.

As vezes observam-se grandes desvios entre o comportamento predito por modelos teóricos e o comportamento observado experimentalmente. Isto ocorre com certa frequência nos estudos de RMN em condutores superiônicos. Provavelmente estas anomalias se expliquem pela grande simplicidade dos modelos utilizados, frente a considerável complexidade estrutural dos materiais estudados, já que não são considerados parâmetros como a baixa dimensionalidade dos movimentos, ou a forte correlação no movimento dos íons, ou a distribuição de barreiras de energia devido à desordem estrutural, etc. Reduzindo-se a dimensionalidade do movimento, por exemplo, as densidades espectrais $J(\omega \cdot \tau)$ divergem para $\omega \cdot \tau$ tendendo a zero. Isto é uma consequência do fato de que a probabilidade para um átomo retornar ao seu ponto de partida num tempo t , ou ainda, a

probabilidade de encontrá-lo a uma distância r da origem, varia com $t^{-d/2}$ para tempos longos. Este comportamento assintótico se encontra depois, nas funções de correlação das funções $F_n(\vec{r}_{ij})$, levando à divergências em $J(\omega)$, na origem. No caso de uma difusão unidimensional de átomos em um conjunto de sítios idênticos, esta divergência está no termo $\omega^{-1/2}$ (para baixas concentrações) [14].

Estas e outras anomalias observadas quando o movimento iônico está confinado a uma ou duas dimensões, tem sido discutidas em detalhe por Richards [15,16].

A seguir, iremos discutir as principais funções densidades espectrais utilizadas para ajustar resultados de relaxação nuclear. Muitas destas funções tem uma origem empírica e são utilizadas com frequência com o simples propósito de parametrizar o problema.

Mas, é possível fazer-se uma avaliação direta da função densidade espectral, a partir dos dados experimentais, através de uma análise das taxas de relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência. Vamos discutir também, este procedimento que se aplica quando existe um único tempo de correlação e conseqüentemente a um único processo de relaxação.

II.5) FUNÇÕES DENSIDADES ESPECTRAIS

A função densidade espectral mais simples é aquela resultante de um movimento aleatório simples, caracterizado por um único tempo de correlação, τ . Pode-se mostrar que em um movimento aleatório, que obedece a estatística de Poisson, a função reduzida de auto correlação é dada por [3]:

$$G(t) = \exp\left[-\frac{|t|}{\tau}\right] \quad (46)$$

e isto nos leva a uma densidade espectral (equação 36):

$$J(\omega) = \frac{2 \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (47)$$

Esta aproximação foi primeiramente utilizada no trabalho sobre relaxação magnética nuclear em líquidos, por Bloembergen, Purcell e Pound (BPP) [9].

O modelo de BPP não se verifica na prática para a maioria dos sólidos, e não é sempre claro, como um processo termicamente ativado pode resultar em um processo não aleatório (não Poisson). Existem várias funções densidades espectrais que são utilizadas para se ajustar os dados experimentais a teoria, algumas das quais apresentaremos a seguir.

Existem duas razões básicas para explicar o porque das observações da densidade espectral distinta da BPP. Primeiro, o movimento pode ser inerentemente não-aleatório, que é o caso de movimentos correlacionados, ou seja, o movimento de um átomo na rede é influenciado pelo movimento do outro. Segundo, dentro de um conjunto, podem haver sub-conjuntos onde em cada um destes haja um movimento aleatório característico, com densidade espectral $J_{BPP}^i(\omega, \tau_i)$, onde cada sub-conjunto é caracterizado pelo tempo de correlação τ_i . A soma das densidades espectrais, não dará uma densidade espectral do tipo BPP. O mesmo acontece com a função de auto correlação, que não será exponencial, apenas uma combinação linear de equações exponenciais.

II.5.a) Distribuição dos Tempos de Correlação

Do ponto de vista formal, o caso da distribuição dos tempos de correlação, não pode ser distinguido do caso do movimento correlacionado, assim podemos escrever:

$$J(\omega, X_1, X_2, \dots) = \int_0^\infty \Lambda(\xi, X_1, X_2, \dots) \cdot \frac{2 \cdot \xi}{1 + \omega^2 \cdot \xi^2} \cdot d\xi \quad (48)$$

onde $\Lambda(\xi, X_1, X_2, \dots)$ é a distribuição dos tempos de correlação, e $\{X_i\}$ é o conjunto de parâmetros que caracterizam a distribuição. Λ é normalizado a unidade:

$$\int_0^\infty \Lambda(\xi, X_1, X_2, \dots) \cdot d\xi = 1 \quad (49)$$

Desde que a transformada de Fourier é uma operação linear, a distribuição Λ , também nos dará a função de correlação reduzida:

$$g(t, X_1, X_2, \dots) = \int_0^\infty \Lambda(\xi, X_1, X_2, \dots) \cdot \exp\left[\frac{-|t|}{\xi}\right] \cdot d\xi \quad (50)$$

Nem todas as densidades espectrais que serem apresentadas, são derivadas de uma distribuição de tempos de correlação, algumas são simplesmente de natureza fenomenológica.

II.5.b) Movimento Termicamente Ativado

Associa-se, geralmente no caso em que os movimentos dos átomos são quem modulam a interação dipolar, o tempo de correlação τ com a frequência de saltos (secção I.2.a) do átomo na rede, como $\tau = \omega^{-1}$, onde ω é definido pela equação 30 capítulo I. Podemos então escrever:

$$\tau = \tau_{\omega} \cdot \exp\left[\frac{E}{k \cdot T}\right] \quad (51)$$

Esta equação tem origem na teoria dos processos termicamente ativados [17] e a validade desta expressão para sólidos tem sido bastante discutida [18–20]. O parâmetro τ_{ω} é associado a frequência do fonon ótico na rede, como discutido no secção I.2.a. O parâmetro E é a energia de ativação "efetiva" ou "aparente" e pode ser associada com a barreira de potencial entre sítios, a energia de formação de defeitos, etc.

II.5.c) As Densidades Espectrais

Vamos apresentar agora algumas das densidades espectrais mais utilizadas no processo de análise dos dados experimentais do tempo de relaxação T_1 . É importante salientar que existem muitas características que são comuns a muitas das densidades espectrais e portanto para distingui-las é desejável que se realizem medidas em várias frequências diferentes⁵, de forma a obter o regime de tempos de correlação, curtos ($\omega\tau \ll 1$) e longos ($\omega\tau \gg 1$). Nos gráficos apresentaremos a função ($J(\omega, \tau, X_L, \dots)$) contra τ , que está diretamente relacionado com as medidas realizadas⁶.

BPP

A distribuição $\Lambda(\xi)$, para este modelo, é:

$$\Lambda_{\text{BPP}}(\xi, \tau) = \delta(\xi - \tau) \quad (52)$$

onde $\delta(x)$ é a delta de Dirac. Pelas equações 48 e 52, encontramos a densidade espectral $J_{\text{BPP}}(\omega, \tau)$, equação 47. Os valores limites são:

⁵ Recomenda-se ao menos três frequências distintas.

⁶ O gráfico $\log \langle J \rangle \times \log \langle \tau \rangle$ tem a forma idêntica ao $\log \langle T_1^{-1} \rangle \times \frac{1}{T}$.

$$J_{\text{BPP}}(\omega, \tau) = 2 \cdot \tau, \quad \omega\tau \ll 1 \quad (53)$$

$$J_{\text{BPP}}(\omega, \tau) = 2 \cdot \tau^{-1} \cdot \omega^{-2}, \quad \omega\tau \gg 1 \quad (54)$$

e o valor máximo:

$$J_{\text{BPP}}^{\text{max}}(\omega, \tau) = \omega^{-1} \quad \text{quando } \omega\tau = 1 \quad (55)$$

Vemos que esta curva é simétrica, com inclinações $+1$ e -1 nas regiões de baixas ($\omega\tau \gg 1$) e altas ($\omega\tau \ll 1$) temperaturas, respectivamente. Na região de altas temperaturas não há dependência com a frequência, enquanto que a baixas temperaturas há uma dependência com ω^2 (figura IV).

Figura IV— Densidade espectral do modelo BPP, nas frequências de 8, 40 e 200 MHz. O fator a é escolhido para que todos os gráficos das funções densidades espectrais estejam na mesma escala.

Havriliak—Negami (HN)

Dissado e Hill (DH) desenvolveram uma densidade espectral para relaxação dielétrica (RD) [21,22] a qual obteve sucesso na interpretação de vários resultados de RD, bem como na interpretação de dados de relaxação magnética nuclear [23,24]. O modelo dinâmico [21,22,25] no qual a densidade espectral de DH é baseada, apresenta uma distribuição de barreiras de potencial e a presença de movimento correlacionado. A distribuição é caracterizada por um fator n ($0 < n < 1$), onde $n = 0$ corresponde a um único

tipo de barreira e $n = 1$ a maior distribuição de barreiras permitida (por exemplo, um amorfo). A correlação do movimento é caracterizada pelo fator m ($0 < m < 1$), onde $m = 1$ corresponde ao movimento não correlacionado e $m = 0$ ao movimento perfeitamente correlacionado.

As densidades espectrais de DH são difíceis de serem calculadas, e devem ser feitas numericamente [21,22]. É preferível tratar com funções algébricas fenomenológicas, se possível, como a de HN [26], que tem muitas das propriedades das densidades espectrais de DH, porém são diferentes em vários aspectos [27]. A densidade espectral de HN é dada por:

$$J_{\text{HN}}(\omega, \tau, \epsilon, \delta) = \frac{2}{\omega} \cdot \text{sen} \left[\epsilon \cdot \arctan \left[\frac{(\omega \cdot \tau)^\delta \cdot \text{sen}(\delta \cdot \pi/2)}{1 + (\omega \cdot \tau)^\delta \cdot \cos(\delta \cdot \pi/2)} \right] \right] \cdot \left[1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^\delta \cdot \cos(\delta \cdot \pi/2) + (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot \delta} \right]^{-\frac{\epsilon}{2}} \quad (56)$$

Figura V— Densidade espectral do modelo HN, em função da frequência, para $\delta = 0.5$ e $\epsilon = 0.5$.

onde $0 < \delta < 1$ e $\epsilon < \delta^{-1}$. Esta expressão se reduz a $J_{\text{BPP}}(\omega, \tau)$ quando $\epsilon = \delta = 1$. Não existe uma relação teórica entre os parâmetros microscópicos m e n e os parâmetros fenomenológicos ϵ e δ . Elas podem ser relacionados pelo ajuste dos mesmos dados

experimentais, e isto nos leva a relação: $m = \delta$ e $n = 1 - \delta \cdot \epsilon$. Assim, δ é a medida da correlação do movimento e o produto $\delta \cdot \epsilon$ é a medida do espalhamento das alturas das barreiras de potencial. Vemos que a função densidade espectral depende de três fatores distintos, que são ϵ (figura VI), δ (figura VII) e ω (figura V).

Figura VI— Densidade espectral do modelo HN, em função de ϵ , na frequência de 40 MHz e $\delta = 0.5$

Figura VII— Densidade espectral do modelo HN, em função de δ , na frequência de 40 MHz e $\epsilon = 0.2$

Os valores limites para a função são:

$$J_{HN}(\omega, \tau, \epsilon, \delta) = 2 \cdot \epsilon \cdot \left[\sin \left[\frac{\delta \cdot \pi}{2} \right] \right] \cdot \tau^{\delta} \cdot \omega^{-(1-\delta)}, \quad \omega \cdot \tau \ll 1 \quad (57)$$

$$J_{HN}(\omega, \tau, \epsilon, \delta) = 2 \cdot \left[\sin \left[\frac{\epsilon \cdot \delta \cdot \pi}{2} \right] \right] \cdot \tau^{-\epsilon \cdot \delta} \cdot \omega^{-(1+\epsilon \cdot \delta)}, \quad \omega \cdot \tau \gg 1 \quad (58)$$

A densidade espectral HN tem como casos especiais a densidade espectral Cole–Cole (CC), para $\epsilon = 1$, e a densidade espectral Davidson–Cole (DC), para $\delta = 1$.

A densidade espectral CC é obtida da equação 56, fazendo-se $\epsilon = 1$, assim:

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = \frac{2}{\omega} \cdot \sin \left[\frac{\delta \cdot \pi}{2} \right] \cdot \left[\frac{(\omega \cdot \tau)^{\delta}}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^{\delta} \cdot \cos(\delta \cdot \pi/2) + (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot \delta}} \right] \quad (59)$$

que depende de ω (figura VIII) e δ (figura IX). Os limites são:

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = 2 \cdot \left[\sin \left[\frac{\delta \cdot \pi}{2} \right] \right] \cdot \tau^{\delta} \cdot \omega^{-(1-\delta)}, \quad \omega \cdot \tau \ll 1 \quad (60)$$

$$J_{CC}(\omega, \tau, \delta) = 2 \cdot \left[\sin \left[\frac{\delta \cdot \pi}{2} \right] \right] \cdot \tau^{-\delta} \cdot \omega^{-(1+\delta)}, \quad \omega \cdot \tau \gg 1 \quad (61)$$

e o valor máximo:

$$J_{CC}^{\max} = \frac{1}{\omega} \cdot \left[\frac{\sin(\delta \cdot \pi/2)}{1 + \cos(\delta \cdot \pi/2)} \right] \quad \text{quando } \omega \cdot \tau = 1 \quad (62)$$

Figura VIII— Densidade espectral do modelo CC, em função da frequência, com $\delta = 0.5$.

Vemos que estas curvas são simétricas em relação ao máximo, com inclinação $+\delta$ e $-\delta$ nas regiões de baixas e altas temperaturas, respectivamente. A dependência com a frequência ocorre em todas as regiões.

Figura IX— Densidade espectral do modelo CC, em função de δ , para frequência de 40 MHz.

A densidade espectral DC é obtida da equação 56, fazendo-se $\delta = 1$, assim:

$$J_{DC}(\omega, \tau, \epsilon) = \frac{2}{\omega} \cdot \text{sen} \left[\epsilon \cdot \arctan(\omega \cdot \tau) \right] \cdot \left[1 + (\omega \cdot \tau)^2 \right]^{-\frac{\epsilon}{2}} \quad (63)$$

Esta é uma das densidades espectrais que mais tem obtido sucesso na interpretação dos dados de relaxação magnética nuclear, em sólidos. Vemos que $\delta = 1$, representa uma situação em que $\delta = m = 1$ e $\epsilon = 1 - n \neq 1$, o que implica em movimento não correlacionado, mas com uma distribuição de energias de ativação e conseqüentemente de uma distribuição de tempos de correlação. Vemos então, que a densidade espectral DC depende de ω (figura X) e de ϵ (figura XI). Os limites desta função são:

$$J_{DC}(\omega, \tau, \epsilon) = 2 \cdot \epsilon \cdot \tau \quad , \quad \omega \cdot \tau \ll 1 \quad (64)$$

$$J_{DC}(\omega, \tau, \epsilon) = 2 \cdot \left[\text{sen} \left[\frac{\epsilon \cdot \pi}{2} \right] \right] \cdot \tau^{-\epsilon} \cdot \omega^{-(1+\epsilon)} \quad , \quad \omega \cdot \tau \gg 1 \quad (65)$$

e o valor máximo, $J_{DC}^{\max}(\omega, \tau, \epsilon)$, é satisfeito para a condição:

$$(\omega \cdot \tau) \cdot \tan(\epsilon \cdot \arctan(\omega \cdot \tau)) = 1 \quad (66)$$

Vemos que as curvas são assimétricas com relação ao máximo, com inclinação

1 e $-\epsilon$ para altas e baixas temperaturas, respectivamente. Na região de altas temperaturas a função é independente da frequência.

Figura X—Densidade espectral do modelo DC em função da frequência, $\epsilon = 0.5$.

Figura XI—Densidade espectral do modelo DC em função de ϵ , frequência = 40 MHz

Método Gráfico (MG)

Finalmente, vamos discutir um procedimento desenvolvido por Donoso et. al. [28], que permite determinar a densidade espectral e a função de correlação a partir das medidas da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura e da frequência. Este procedimento se aplica quando existe um único tempo de correlação (e não uma distribuição) e um único mecanismo de relaxação. Esta condição tem a vantagem de distinguir a interação dipolar de outras fontes extrínsecas de relaxação e constitui o fundamento do método gráfico alternativo desenvolvido por Halstead et. al. [29]

Substituímos a dependência exponencial da função de correlação do modelo BPP por uma função $f\left[\frac{t}{\tau}\right]$, ou seja, estamos supondo que a função de correlação de spin depende somente do movimento de um dado núcleo, que se ajusta proporcionalmente com o tempo τ . A densidade espectral é proporcional à transformada de Fourier da função de correlação, equação 36, assim:

$$\begin{aligned} J(\omega) &= C \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f\left[\frac{t}{\tau}\right] \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) \cdot dt = \\ &= C \cdot \tau \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(z) \cdot \exp(i \cdot \Omega \cdot z) \cdot dz \quad (67) \end{aligned}$$

onde $\Omega = \omega \cdot \tau$ e $z = \frac{t}{\tau}$. Da equação 43 obtemos:

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) \cdot [C_1 \cdot \exp(i \cdot \Omega \cdot z) + C_2 \cdot \exp(2 \cdot i \cdot \Omega \cdot z)] \cdot dz \quad (68)$$

Analisando os limites para grandes e pequenos valores de Ω para determinar as formas assintóticas da densidade espectral, $J(\omega \rightarrow \infty)$ e $J(\omega \rightarrow 0)$, obtem-se [28]:

a) $\Omega \ll 1$.

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) \cdot \exp(i \cdot \Omega \cdot z) \cdot dz \quad (69)$$

b) $\Omega \gg 1$.

$$\frac{1}{T_1} \approx \tau \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(z=0) \cdot \exp(i \cdot \Omega \cdot z) \cdot dz \quad (70)$$

Comparando a equação 67 com 69 e 70 temos que nos limites $\Omega \ll 1$ e $\Omega \gg 1$, o produto $(T_1 \cdot \tau)^{-1}$ é a densidade espectral $J(\omega)$ dividida por τ .

Este procedimento foi aplicado ao estudo de relaxação do ^{19}F no condutor superiônico $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, o qual exibe mínimos fortemente assimétricos de T_1 em função do inverso da temperatura [30]. A título ilustrativo, vamos repetir aqui esta análise.

Para graficar T_1^{-1} como função de Ω precisamos primeiro a energia de ativação, a qual foi extraída da região onde ocorre o regime de "motional narrowing": $U = 0.34 \text{ eV} = 4000 \text{ K}$. A seguir escolhemos uma temperatura arbitrária, $\bar{T}_0 = \frac{4000}{2.1} \text{ K}$, e uma frequência de larmor $\bar{\omega}_0 = 23.6 \text{ MHz}$, graficamos:

$$\log \frac{T_1 \cdot \tau}{\tau_0 \cdot \exp(U/k \cdot \bar{T}_0)} \quad \text{vs} \quad \frac{1000}{U} \cdot \ln \frac{\omega \cdot \tau}{\bar{\omega}_0 \cdot \tau_0}$$

onde:

$$\frac{1000}{U} \cdot \ln \frac{\omega \cdot \tau}{\bar{\omega}_0 \cdot \tau_0} = \frac{1000}{U} \cdot \ln \left[\frac{\omega}{\bar{\omega}_0} \right] + \frac{1000}{k \cdot T}$$

$$\log \frac{T_1 \cdot \tau}{\tau_0 \cdot \exp(U/k \cdot T_0)} = \log \frac{T_1 \cdot \exp(U/k \cdot T)}{\exp(U/k \cdot T_0)}$$

Como mostra a figura XII, o gráfico di-log de $\frac{\bar{\tau}}{T_1 \cdot \tau}$ em função de $\frac{\omega_0 \cdot \tau}{\bar{\omega}_0 \cdot \tau_0}$

$\bar{\tau} = \tau_0 \cdot \exp(U/k \cdot T_0)$

para as três frequências de Larmor medidas, dão a mesma curva. Obtemos assim, as seguintes expressões assintóticas para a densidade espectral:

$$J(\omega) \approx \tau \quad \omega \cdot \tau \ll 1$$

$$J(\omega) \approx \tau \cdot (\omega \cdot \tau)^{-1.06} \quad \omega \cdot \tau \gg 1$$

combinando-as, temos :

$$J(\omega) \approx \frac{C \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^{1.06}} \quad (71)$$

A função de correlação $f\left[\frac{t}{\tau}\right]$, que é igual a transformada de Fourier de $J(\omega)$, pode agora ser avaliada numericamente, determinando-se a constante C , pela condição $f(t = 0) = 1$. O resultado é apresentado na figura XII.

Figura XII— Gráfico obtido pelo método de Donoso et al. para a amostra de $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$, comparada com o modelo BPP.

II.6) RMN EM CONDUTORES SUPERIÔNICOS

Como vimos neste capítulo, o movimento atômico tem uma grande influência nos processos de relaxação nuclear. Assim, a técnica de RMN é um poderoso instrumento para

o estudo do movimento iônico em condutores superiônicos. Nesta secção discutiremos quais os parâmetros que podem ser obtidos diretamente pela técnica de RMN.

A mais importante propriedade dos condutores superiônicos, ao menos para aplicações, é a condutividade iônica DC (σ), que pode ser expressa como (equação 41, capítulo I):

$$\sigma = \frac{\nu}{6} \cdot \left[\frac{N}{V} \right] \cdot \frac{e^2 \cdot l^2}{k \cdot T} = \left[\frac{N}{V} \right] \cdot \frac{e^2 \cdot D}{k \cdot T} \quad (72)$$

onde N é o número de ions móveis contidos em um volume V , T é a temperatura, ν é a frequência de saltos e l é a distância média de cada salto. Se o número de ions condutores é conhecido, então a medida da condutividade a uma certa temperatura, nos fornece o valor de $\nu \cdot l^2$ e assim, somente podemos saber ν se o mecanismo de saltos for conhecido, a ponto de podermos conhecer a distância média de salto, l .

A vantagem da técnica de RMN é de podermos ter uma estimativa direta do valor de ν . A razão é que os processos de relaxação de RMN são governados pelas taxas com que as interações (dipolar, quadripolar, etc) flutuam, como vimos na secção II.4. Estas flutuações geralmente dependem de quanto tempo o núcleo permanece em um determinado sítio, e não da distância do salto executado.

Para processos termicamente ativados (que obedecem a lei de Arrhenius, equação 51), a energia de ativação E , para o processo, e a frequência de tentativa ν_0 , podem ser extraídos dos dados de relaxação magnética nuclear. Em um caso simples, de saltos discretos e para sítios vizinhos, a energia de ativação e a frequência de tentativa, obtidas dos dados de condutividade e RMN, são esperados terem os mesmos valores. Porém, geralmente, observam-se discrepâncias entre os valores obtidos destas duas técnicas. Isto não é estranho, pois as técnicas são de naturezas distintas, sendo a técnica de RMN sensível a informações a nível microscópico, enquanto que a técnica de condutividade é mais influenciada por fatores macroscópicos. Por esta razão, um movimento local pode ser importante para o processo de relaxação, porém não contribuirá para a condução iônica do material.

II.6.a) Energia de Ativação

Provavelmente o principal parâmetro obtido pelas medidas de RMN, é a energia de ativação do processo. Como discutido na seção anterior, esperamos sempre que $T_1 \propto (\tau_c)^r$ no limite de baixas temperaturas ($\omega_0 \cdot \tau_c \gg 1$), onde r dependerá da função densidade espectral. Em um processo termicamente ativado, teremos $T_1 \propto \exp\left[\frac{-r \cdot E}{k \cdot T}\right]$, e desta forma podemos conhecer $\frac{r \cdot E}{k}$, através da inclinação da reta na região de baixas temperaturas, e assim obter E , conhecendo-se a forma da densidade espectral.

O estudo do tempo de relaxação T_2 também fornece o valor da energia de ativação do processo. Como vimos, após o regime de rede rígida, observa-se um regime de "motional narrowing", em tal caso pode-se mostrar [31] que a taxa de relaxação spin-spin, T_2 , é proporcional à τ_c . Utilizando argumentos simples, Slichter [31], mostrou que:

$$\frac{1}{T_2} = (\delta\omega)^2 \cdot \tau_c \quad (73)$$

onde $\delta\omega$ é a largura da linha de ressonância devido a distribuição do campo local dipolar. Desde que τ_c segue a lei de Arrhenius, a energia de ativação pode ser determinada da inclinação do gráfico mono-log, $T_2 \propto \frac{1}{T}$. Assim, o valor de E é obtido mais facilmente por T_2 .

II.6.b) Frequência de Tentativas

Para obter-se a frequência de tentativas pela técnica de RMN, necessitamos conhecer o valor da frequência de saltos ν , em uma determinada temperatura, o que é mais complexo do que se obter a energia de ativação. Geralmente podemos conhecer o valor de ν da condição de mínimo de T_1 como função de $1/T$, que depende da função densidade espectral. Porém geralmente atribui-se à condição de mínimo $\nu^{-1}(T_{\min}) \cdot \omega_0 = k$, onde k é uma constante da ordem de grandeza da unidade, e como $\nu(T_{\min}) = \nu_0 \cdot \exp\left[\frac{-E}{k \cdot T_{\min}}\right]$, temos que:

$$\nu_0 \cdot \exp\left[\frac{-E}{k \cdot T_{\min}}\right] \cdot \omega_0 = k \quad (74)$$

e assim podemos obter ν_0 . A frequência de tentativas obtida por RMN para alguns compostos, apresentam grandes discrepâncias dos valores obtidos por outros métodos⁸,

⁸ Espalhamento Raman, condutividade, ITC, etc.

chamadas de anomalia do prefator. J.L.Bjorkstam et.al [32] mostraram que muitas destas anomalias se devem do fato de se assumir uma densidade espectral errada, o que levaria a uma condição de mínimo equivocada, como assumir válida a equação 74 sem conhecer a forma da densidade espectral.

II.7) IMPUREZAS MAGNÉTICAS

As impurezas magnéticas, desempenham um papel fundamental para a compreensão dos processos de relaxação nuclear em condutores superiônicos, pois até mesmo em cristais "puros" (que geralmente apresentam dezenas de ppm de impurezas magnéticas) a quantidade de impurezas é suficiente para modificar o comportamento das curvas de T_1 e T_2 com a temperatura.

Uma das indicações de processo de relaxação por impurezas magnéticas, é um mínimo em T_2 (Figura XIII) como podemos observar em todas as nossas amostras, e muitos outros exemplos. Este comportamento ocorre, porque a contribuição da relaxação por impurezas magnéticas na região de baixas temperaturas é limitado pela taxa de saltos $\frac{1}{\tau_c}$, que faz com que o encontro com uma impureza magnética tenha pouca probabilidade de ocorrer. Em altas temperaturas, quando o átomo pode se encontrar várias vezes com as impurezas antes de relaxar, o fator limite é o tempo τ_c que o átomo permanece próximo da impureza. Hogg et. al [33] demonstraram estes fatos, medindo a relaxação do ^{19}F em amostras de PbF_2 dopadas com impurezas, controladas, de Mn. É interessante observar que a ressonância do ^{207}Pb não é afetada pela presença das impurezas. A interpretação deste fato, é que as impurezas só provém um mecanismo de relaxação eficiente, se o núcleo puder difundir-se para suas proximidades. Isto é um importante instrumento para se verificar a espécie móvel em um cristal ("magnetic tagging").

Figura XIII— Desvio do comportamento de "motional narrowing" causado pela presença de impurezas magnéticas.

As impurezas magnéticas também causam outras alterações, como por exemplo em T_1 a baixas temperaturas (difusão de spin [34]) e a altas temperaturas [33].

Não vamos nos estender neste problema, pois não é objetivo desta dissertação o estudo das influências de impurezas magnéticas nos tempos de relaxação dos materiais. Mesmo porque o único efeito observado foi um mínimo em T_2 , desviando-se do comportamento de "motional narrowing". Porém basta sabermos que estes desvios são causados pelas impurezas magnéticas, sem nos aprofundarmos na discussão. Os artigos citados nesta seção [33,34] apresentam o problema de forma detalhado.

REFERÊNCIAS

- 1) D.Brinkmann; Mag. Res. Rev. 14, 101 (1989).
- 2) C.P.Slichter, "Principles of magnetic resonance" - Springer-Verlag - Berlin - (1978).
- 3) A.Abragam; "The principles of nuclear magnetism" - Oxford University Press - London - (1961).
- 4) V.M.S.Gil, C.F.G.E.Geraldes; "Ressonância magnética nuclear" - Fundação Calouste Gulbenkian - Lisboa - (1987).
- 5) L.Landau, E.Lifshitz; "Mecânica quântica" - Mir - Moscou - (1985).
- 6) Referência 2 - capítulo 2.
- 7) R.Shumacher; "Introduction to magnetic resonance" - Benjamin - (1970)
- 8) J.D.Jackson; "Eletrodinâmica Clássica" - Guanabara Dois - Rio de Janeiro - (1983)
- 9) N.Bloemberger, E.M.Purcell, R.V. Pound; Phys.Rev. 73, 676 (1948).
- 10) J.L.Bjorkstan, M.Villa; Solid State Ionics, 18/19, 117 (1986).
- 11) Referência 2 - capítulo 3.
- 12) Referência 3 - capítulo VIII.
- 13) W.Hayes e A.M.Stoneham; "Defects and defect processes in nonmetallic solids" - J.Wiley & Sons - New York - (1985) capítulo 3.
- 14) R.Kohlrausch; Ann. Phys. (Leipzig), 12, 393 (1847).
- 15) P.M.Richards; "Superionic conductors" - ed. M.B.Salamon - Springer-Verlag - Berlin - (1979).
- 16) P.M.Richards; Solid St. Comm. 25, 1019 (1978).
- 17) S.Glasstone, K.J.Laidler e H.Eyring; "The theory of rate processes" - McGraw-Hill - New York - (1941).
- 18) K.Kanzmann; Rev. Mod. Phys. 14, 12 (1942).
- 19) H.Deken; Phys. Lett. A 113, 193 (1985).
- 20) C.Brot; Chem. Phys. Lett. 3, 319 (1969).

- 21) L.A.Dissado e R.M.Hill; Philos. Mag. **B41**, 625 (1980).
- 22) L.A.Dissado e R.M.Hill; Nature **279**, 685 (1979).
- 23) R.M.Hill; J. Mater. Sci. **16**, 118 (1981).
- 24) R.M.Hill; J. Mater. Sci. **17**, 3630 (1982).
- 25) A.L.Ngai, A.K.Jonscher e C.T.White; Nature **277**, 185 (1979).
- 26) S.Havriliak e S.Negami; J. Polym. Sci. **C14**, 99 (1966).
- 27) L.A.Dissado, R.R.Nigmatullin e R.M.Hill; Adv. Chem. Phys. **63**, 253 (1985).
- 28) J.P.Donosó, L.N.Oliveira, H.Panepucci, A.Cassanho e H.Guggenheim; J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 963 (1986).
- 29) T.K.Halstead, K.Metcalfe e T.C.Jones; J. Mag. Res. **47**, 292 (1982).
- 30) J.P.Donosó, H.Panepucci, A.Cassanho e H.Guggenheim; Solid St. Comm. **48**, 95 (1983).
- 31) Referência 2 — capítulo 5.
- 32) J.L.Bjorkstan, J.Listerud e M.Villa; Solid State Ionics **18/19**, 117 (1986).
- 33) R.D.Hogg, S.P.Vernon e V.Jaccarino; Phys. Rev. Lett. **39**, 481 (1977).
- 34) P.M.Richards; Phys. Rev. **B18**, 6358 (1978).

CAPÍTULO III

A TÉCNICA EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os métodos de medidas dos tempos de relaxação, o espectrômetro de RMN pulsado, o ressonador e o encapsulamento das amostras.

III.1) TÉCNICAS DE MEDIDAS EM RMN

Existem dois tipos principais de experiências em RMN. Uma é realizada no espaço das frequências, conhecida como RMN-CW (onda contínua), e outra no espaço dos tempos, RMN pulsada. A transformada de Fourier relaciona a representação nestes dois espaços. Assim, podemos relacionar o espectro de uma experiência CW com o sinal no domínio dos tempos, FID ("Free Induction Decay").

Para podermos entender estes dois tipos de experiências, vamos imaginar um sólido na presença de um campo magnético estático $H_0 \hat{k}$. Como vimos, seção II.1, isto quebra a degenerescência de spin, desdobrando-se em dois níveis (no caso de spin 1/2) com energias distintas, e com um "gap" entre os níveis (equação 5, capítulo II):

$$E = -\gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \quad (1)$$

Isto faz com que este sistema possa absorver radiação com energia igual à ΔE , ou seja, com frequência $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma \cdot H_0$ (esta energia está na faixa de rádio frequência). Porém, o campo que atua sobre cada spin não é exatamente H_0 , devemos somar a este campo, o campo local em cada spin, que é devido as interações com os outros spins. Assim podemos escrever:

$$\Delta E_i = -\gamma \cdot \hbar \cdot (H_0 + H_i) \quad (2)$$

onde H_i é a parte estática do campo local e i representa cada spin. Desta maneira o sistema irá absorver nas frequências $\omega_i = \gamma \cdot (H_0 + H_i)$, porém a intensidade de absorção é diferente

para cada frequência¹.

A experiência de CW consiste em medir-se a diferença de potência que é fornecida ao sistema, através da rádio frequência, e que retorna deste, em uma determinada frequência. Desta maneira, variando-se a frequência é possível obter o espectro de frequência do sistema (figura I).

Figura I— Espectro obtido por RMN—CW, variando-se o campo H_0 .

Para entendermos a experiência de RMN pulsada, é preferível pensarmos em termos da magnetização resultante, ao invés de níveis de energia. Vamos considerar um sistema com 10^{23} spins (por exemplo 1 grama de água) na presença de um campo magnético estático. A temperatura de zero absoluto, todos os spins estariam no nível de menor energia, ou seja, paralelos com o campo externo. Porém, a uma temperatura finita, T , a razão entre as populações dos dois níveis é igual ao fator de Boltzmann, $\exp\left[\frac{-\mu \cdot H_0}{k \cdot T}\right]$, onde μ é o momento magnético do núcleo. Para uma experiência de RMN a temperatura ambiente, este fator difere da unidade por 10^{-5} ou 10^{-6} , assim a maior parte dos spins são distribuídos aleatoriamente (paralelo e anti-paralelo ao campo externo) e cancelam seus efeitos. Porém, 10^{17} a 10^{18} spins na direção do campo não serão cancelados, e resultarão em uma magnetização macroscópica efetiva, M . Na verdade esta magnetização não está na direção do

¹ O número de núcleos que sentem um determinado campo H_i , depende do valor deste campo. Este número deve se distribuir em torno de $H_i = 0$, e vão a zero rapidamente com o aumento de H_i .

campo, porém podemos tomar a sua componente M_z , que é a sua principal componente. Esta magnetização obedece as leis de Bloch, equações 15, 16 e 17, capítulo II, que mostram que esta magnetização está precessionando em torno do campo externo (figura II), com a frequência de Larmor, $\gamma \cdot H_0$.

Figura II— Magnetização precessionando em torno de H_0 .

Como vimos no capítulo II, é mais conveniente tratarmos este problema no referencial girante, onde o vetor magnetização $\vec{M}$ está em repouso. Vimos também que a aplicação de um campo de rádio frequência (RF) no plano XY que tenha frequência igual a frequência de Larmor, faz com que a magnetização $\vec{M}$ precesse em torno da direção deste campo de RF (figura III). Se a aplicação deste campo de RF for por um tempo limitado (um pulso), temos que a magnetização irá se deslocar um certo ângulo θ (pulso θ) com relação a direção $\hat{z}$, saindo da sua condição de equilíbrio.

Figura III— Magnetização precessionando em torno de H_{ef}

A técnica de RMN pulsada consiste na aplicação de um pulso, ou uma sequência de pulsos, afim de tirar a magnetização de sua posição de equilíbrio e medir a sua relaxação de volta a esta posição.

Daremos uma descrição concreta da aplicação desta técnica. O sistema está dentro de um imã e de uma bobina que serve tanto para aplicarmos o campo de RF como captarmos o sinal de resposta do sistema (figura IV). O campo magnético estático faz com que os momentos magnéticos dos núcleos se alinhem, fazendo com que a magnetização aponte na direção do campo. Após um pulso de $\pi/2$ na direção $\hat{X}'$ temos que a magnetização, M_z , estará na direção $-\hat{Y}'$ (figura III). Esta magnetização irá precessionar no plano XY em torno do campo magnético $H_0 \hat{Z}$, no referencial do laboratório, porém como a frequência de precessão, $\omega = \gamma \cdot H_0$, depende do campo em cada spin e este campo local não é igual para todos, temos que haverá uma perda de coerência da magnetização no plano XY, fazendo com que a magnetização resultante no plano XY decaia a zero.

Figura IV— Arranjo esquemático de uma experiência de RMN—pulsada

Na bobina que tem seu eixo perpendicular ao campo estático, a precessão da magnetização irá induzir uma corrente alternada, com a frequência de Larmor, que é proporcional ao seu módulo, em completa analogia com um gerador elétrico (figura Va). Assim podemos estudar o decaimento da magnetização no plano XY, observando a diferença de potencial na saída da bobina como função do tempo (figura Vb), que geralmente tem como envolvente (linha pontilhada) a função $\exp\left[-\frac{t}{T_2}\right]$, e desta maneira podemos obter o tempo de relaxação spin-spin T_2 .

Figura V— a) Magnetização precessionando no plano da bobina.
b) Sinal induzido na bobina (FID).

Além de perder coerência no plano XY , a magnetização também tende a retornar a sua posição de equilíbrio, ou seja, a magnetização M_z começa a crescer seguindo a equação $M_z(t) = M_z^0 \cdot \{1 - \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right]\}$. Este processo em sólidos é bem mais lento que o descrito anteriormente.

III.2) SEQUÊNCIA DE PULSOS

Nossas experiências neste trabalho consistiam em medir os tempos de relaxação T_1 e T_2 como função da temperatura, e para tanto utilizamos um espectrômetro de RMN pulsada (seção III.3). As sequências de pulsos utilizadas para estas medidas serão discutidas a seguir.

III.2.a) T_2

A sequência mais simples é a de um pulso $\pi/2$, após o qual se obtém o FID. Posteriormente se ajusta uma função $\exp\left[-\frac{t}{T_2}\right]$ para a sua envoltória, afim de se calcular T_2 , como descrito na seção anterior. Porém para T_2 longos², este método passa a ser limitado pela presença da inhomogeneidade do campo magnético estático. Na verdade o que se mede após um pulso de $\pi/2$ é T_2^* , que é dado por:

$$(T_2^*)^{-1} = (T_2)^{-1} - \gamma \cdot \Delta H \quad (3)$$

² T_2^{-1} da ordem de grandeza de, ou menor, que $\gamma \cdot \Delta H$.

onde ΔH é a inhomogeneidade do campo magnético estático H_0 . Assim quando T_2 é pequeno, temos $T_2^+ \approx T_2$, porém para T_2 longos, este método não fornece o valor intrínseco do tempo de relaxação. Para se medir o verdadeiro T_2 (o valor em um campo perfeitamente homogêneo) utiliza-se a sequência de pulso chamada de Spin-eco [1-3]. Nesta técnica, a sequência de pulso $\pi/2$ seguida de um pulso π (figura VI) é usada para reverter a defasagem causada pela inhomogeneidade do campo estático, mas não aquela causada pela interação dipolar que é dependente do tempo. Consideremos o caso de spins não interagentes, na presença de um campo magnético estático e inhomogêneo. O pulso de $\pi/2$ colocará a magnetização M_z no plano XY, onde ela irá defasar. A aplicação de um pulso π após um tempo τ , irá reverter o sentido de defasagem, o que resultará em uma refocalização da magnetização para formar um eco após um tempo adicional τ . Se a defasagem foi originada da inhomogeneidade do campo, o qual se manteve constante durante todo o intervalo de tempo $2 \cdot \tau$, então o defasamento será inteiramente revertido pelo pulso π , e o eco terá a mesma amplitude máxima que o FID original. Porém se algum campo inhomogêneo dependente do tempo (como o campo local) estiver presente, nem toda a magnetização será recuperada, e o eco terá uma amplitude máxima menor que a FID. Repetindo-se esta sequência de pulsos para diferentes valores de τ e fizermos o gráfico da amplitude máxima do eco como função de τ , podemos determinar o verdadeiro valor de T_2 , sabendo-se que a amplitude do eco é proporcional à $\exp\left[\frac{-2 \cdot \tau}{T_2}\right]$ [2,3].

Figura VI— a) Sequência $\pi - \pi/2$ (spin eco).
 b) Evolução da magnetização transversal.

III.2.b) T_1

Utilizamos uma variação da sequência, $\pi/2 - \pi/2$. Nesta sequência o primeiro pulso $\pi/2$, preparação, coloca a magnetização no plano XY. Após um tempo τ , aplicamos

um outro pulso $\pi/2$, monitor, que coloca no plano XY o quanto de magnetização foi recuperada na direção Z. Assim, se fizermos o gráfico da amplitude do FID após o pulso monitor como função de τ , podemos calcular T_1 . Consideremos agora o caso limite, onde a sequência é uma quantidade muito grande de pulsos $\pi/2$ (figura VII), separados por uma distância τ . Depois de poucos pulsos, não é possível reconhecer um pulso como preparação ou monitor, e atinge-se o estado estacionário onde a amplitude do sinal após cada pulso é dada por [1]:

$$\frac{M(\tau)}{M_0} = 1 - \exp\left[-\frac{\tau}{T_1}\right] \quad (4)$$

Assim fazendo-se o gráfico $\frac{M(\tau)}{M_0} \times \tau$, podemos calcular T_1 .

Figura VII— Sequência de estado estacionário (T_1).

A maneira de como os calculos de T_1 e T_2 eram feitos na prática, estão ilustrados no Apêndice D.

III.3) ESPECTRÔMETRO

A figura VIII ilustra de forma esquemática o espectrômetro de RMN pulsado. Ele é constituído basicamente de um eletroimã, um gerador de rádio frequência, um gerador e amplificador de pulsos, o ressonador e um receptor.

O eletroimã utilizado foi frabricado pela Varian, modelo V-7200 equipado com uma fonte de alimentação V-7700.

O gerador de rádio frequência, modelo 8640B da Hewlet Packard, foi utilizado como fonte CW.

76

76

Figura VIII - Esquema de um espectrômetro de RMN

A rádio frequência é amplificada e modulada na forma de pulsos por um modulador Matec, modelo 5100 equipado com os módulos 515A (0.5–25MHz) e 525A (25–150MHz).

A sequência de pulsos é enviada para a bobina de rádio frequência, que envolve a amostra. O sinal gerado na bobina, após cada pulso, é amplificado e detectado em um receptor da Matec modelo 615.

Finalmente, utilizamos uma unidade de processamento de dados "Signal Averager" da Princeton Applied Research Corporation, modelo 4002, com uma resolução de $5\mu s$, onde eram realizadas médias, para melhorar a razão sinal/ruído.

O ressonador de RMN utilizado em nosso estudo será descrito na próxima seção.

III.4) RESSONADOR DE RMN PARA ALTAS TEMPERATURAS³

O ressonador é uma das partes mais importantes de um espectrômetro de RMN. Ele determina basicamente a sensibilidade do sistema e como consequência a qualidade dos resultados obtidos. Em recente trabalho [4], nós⁴ discutimos vários parâmetros que são importantes para se obter uma boa sensibilidade no sistema. Fatores como a relação sinal-ruído, intervalo de frequência de funcionamento, acoplamento do sistema, fator de qualidade, etc, estão detalhadamente discutidos neste artigo.

Apresentaremos, brevemente, nesta seção, o sistema de aquecimento da amostra e os componentes utilizados para o acoplamento e direcionamento da rádio frequência do ressonador desenvolvido por nosso grupo de pesquisa.

III.4.a) Sistema de Aquecimento

Nosso sistema de aquecimento opera em uma faixa de temperatura desde

³ Temperaturas maiores que 500 K.

⁴ J.P.Donosó, S.Souto e A.Tannus.

temperatura ambiente (300 K) até aproximadamente 630°C (900 K). Este intervalo de temperatura é apropriado para o estudo de condutores superiônicos por RMN.

Figura IX— Detalhes do sistema de aquecimento.

Em princípio existem três tipos básicos de sistemas de aquecimento para ressonadores de altas temperaturas. A diferença principal entre estes sistemas são:

1) No primeiro tipo, o sistema de aquecimento está entorno da amostra e dentro da bobina de RF, isolada termicamente desta [5—7]. Desta forma a temperatura da bobina é constante e próxima da temperatura ambiente. Esta é a grande vantagem deste sistema, o aquecimento da bobina é muito prejudicial, pois altera as características desta, diminuindo o fator de qualidade e desacoplando o sistema. Porém este sistema apresenta a grande desvantagem de ter um baixo fator de preenchimento⁵, pois grande parte do interior da bobina será ocupada pelo sistema de aquecimento, isolante, etc. O fator de preenchimento está diretamente relacionado com a sensibilidade do ressonador.

⁵ O fator de preenchimento é a relação entre o volume interno da bobina e o volume da amostra.

2) Em um segundo tipo, o sistema de aquecimento está entorno tanto da amostra como da bobina [8-10]. As vantagens e desvantagens deste sistema são opostas as discutidas acima. Neste sistema existe um ganho no fator de preenchimento bastante apreciável, aumentando muito a amplitude do sinal. Porém o aquecimento da bobina faz com que o ressonador perca a qualidade com o aumento da temperatura.

3) O terceiro tipo foi publicado recentemente [11]: a bobina (mantida resfriada) está localizada abaixo do sistema de aquecimento e a amostra é deslocada rapidamente entre o forno (na fase de aquecimento) e a bobina (na fase de medidas), sem que a temperatura da amostra varie apreciavelmente, segundo o autor.

Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada na referência 6.

A escolha de um destes sistemas depende muito das características de cada experiência e do espectrômetro utilizado. Em nosso caso em particular, optamos pelo segundo tipo, pois, entre outros motivos, tínhamos pouco espaço útil entre as peças polares do ímã e necessitávamos de um bom fator de preenchimento para melhorar a nossa relação sinal-ruído.

Figura X— O ressonador de RMN para altas Temperaturas..

O aquecimento da amostra é feita por uma resistência que envolve a bobina e a amostra (figura IX). A resistência é colocada perpendicularmente à bobina para evitar ao

máximo o acoplamento entre elas, o que acarretaria em uma queda do fator de qualidade da bobina e um maior nível de ruído. Separando a resistência da bobina existem uma camada de cimento e uma folha de mica para o isolamento elétrico. A resistência é fixada com uma segunda camada de cimento. Todo este sistema é montado sobre um tubo de quartzo, no qual se insere a amostra previamente selada (veja secção III.5). Os contatos da extremidade da bobina (A) e da resistência (B) são deixados para fora do cimento para futuros contatos (figura IX). Este sistema fica isolado termicamente, dentro de uma caixa com isolante térmico (figura X), cujas paredes são resfriadas por uma circulação de água para não aquecer as peças polares do eletroímã (figura XIA). A figura XI mostra o sistema de aquecimento, que é alimentado por uma fonte de corrente contínua, que somente pode ser acionada quando existe um fluxo de água resfriando as paredes do ressonador. Este controle é realizado por uma chave que é ligada pela pressão da água (figura XIB).

Figura XI— Sistema de refrigeração e alimentação.

A amostra era aquecida por aproximadamente 15 minutos, para que a temperatura estabilizar-se. Geralmente após este tempo obtínhamos uma estabilidade em temperatura melhor que 2 K, para altas temperaturas (> 450 K) e de 1 K, para baixas temperaturas (< 450 K). Obtivemos também, uma boa homogeneidade espacial da temperatura (Figura XII), a aproximadamente 800 K foi observado uma variação de 3 K na região da bobina.

Figura XII— Homogeneidade espacial da temperatura.

III.4.b) Rádio Frequência

Em nosso ressonador utilizamos a bobina tanto para excitar a amostra como para captar o sinal proveniente da mesma.

Um pulso de rádio frequência é enviado pelo amplificador, o qual passa pelo divisor de potência e vai excitar a amostra. A amostra depois de excitada relaxa longitudinalmente para uma situação de magnetização zero no plano da bobina, e assim induz um sinal de rádio frequência na bobina, e desta volta para o divisor de potência, é dividida nas portas A e B e finalmente o sinal é receptado na porta B (figura XIII).

O capacitor variável 1 (CV 1) é utilizado para mudar a frequência de ressonância da bobina. O capacitor variável 2 (CV 2) é utilizado para "casar" as impedâncias do ressonador com o sistema externo (50 Ω).

Para variar a frequência de maneira apreciável é necessário colocar capacitores em paralelo a CV 1 (pontos A e B), para aumentar a capacitância, pois os capacitores variáveis tem um intervalo de variação muito pequeno. Da mesma forma é necessário colocar-se um capacitor em paralelo ao CV 2 (pontos B e C) pois este sozinho não consegue "casar" as impedâncias.

Figura XIII— Circuito de RF no ressonador.

III.5) ENCAPSULAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho, foram

- 1) $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$
- 2) $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.14}$
- 3) $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$: 2% de PbF_2

Estes monocristais foram crescidos pela professora doutora Arlete Cassanhos (MIT, USA) a partir do material fundido, utilizando o método de Bridgman e a técnica de refino horizontal [12].

Ao trabalhar com altas temperaturas devemos tomar cuidados especiais, para diminuir o efeito de oxidação das amostras durante a experiência, o que poderia influenciar os resultados obtidos. Por esta razão encapsulamos as amostras em vácuo (figura XIV), e procuramos trabalhar com cristais de maior dimensão possível. Assim evitamos uma grande presença de oxigênio na atmosfera em que se encontra o cristal e diminuimos a área passível de oxidação. A encapsulação à vácuo também é conveniente, pois estes cristais são um pouco higroscópicos.

Figura XIV— Processo de encapsulação. a) amostra no tubo de quartzo; b) vácuo + temperatura de 70°C ; c) amostra lacrada.

REFERÊNCIAS

- 1) C.P.Slichter, "Principles of magnetic resonance" - Springer-Verlag - Berlin - (1978).
- 2) E.Fukushima e S.B.W.Roeder, "Experimental Pulse NMR" - Addison-Wesley Publishing - Massachusetts - (1981)
- 3) D.C.Ailion; "Methods of Experimental Physics" - ed. J.N.Mundy, S.J.Rothman, M.J.Fluss e L.C.Smedskjaer - Volume 21 - Academic Press - London - (1983).
- 4) J.P.Donoso, S.Souto e A.Tannus; "Variable temperature NMR probes" Revista de Física Aplicada e instrumentação (Submetido à publicação).
- 5) G.A. Styles e T.B.Sheffield; J. Phys. E: Sci. Instrum. 9, 223 (1976).
- 6) T.S.Aurora e M.S.Day; Rev. Sci. Instrum. 53, 1152 (1982).
- 7) S.Hafner e N.H.Nachtrieb; Rev. Sci. Instrum. 35, 680 (1964).
- 8) F.X.Soller, S.Sotier, H.Coufal e K.Hackstein; J. Phys. E: Sci. Instrum. 12, 577 (1979).
- 9) D.S.Webster, L.F.Cross e L.J.Lynch; Rev. Sci. Instrum. 50, 390 (1979).
- 10) D.R.Figueroa, A.V.Chadwick e J.H.Stronge; J. Phys. C11, 55 (1978).
- 11) J.F. Stebbins, E.Schneider, J.B.Murdoch, A.Pines e I.S.E.Carmichel; Rev. Sci. Instrum. 57, 39 (1986).
- 12) A.Cassanho, H.Guggenheim e R.Walstedt; Phys. Rev. B27, 65 (1983).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo discutiremos os resultados experimentais. Estes dados foram obtidos utilizando-se a técnica e os equipamentos descritos no capítulo III, nas amostras : $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ e $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2} : 2\% \text{PbF}_2$.

Na amostra $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ foram feitas medidas dos tempos de relaxação do ^{19}F em função da temperatura (600 K à 900 K) e da frequência (20 MHz e 34 MHz). Nas amostras $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ e $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2} : 2\% \text{PbF}_2$ medimos o tempo de relaxação T_2 como função da temperatura (300 K à 800 K), em um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento, afim de determinarmos a energia de formação de defeitos neste sistema. Finalmente, mediu-se o tempo de relaxação T_1 em função da frequência (11 MHz, 20MHz e 34MHz), para levantarmos a dependência em frequência da função densidade espectral, na amostra $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2} : 2\% \text{PbF}_2$.

A seguir apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos em cada cristal.

IV.1) O SISTEMA $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$

Este sistema é uma solução sólida que tem despertado grande atenção, devido a suas propriedades de condução [1] e também propriedades óticas [2] nos cristais estequiométricos dopados. Esta solução sólida possui uma estrutura fluorita com excesso de anions. Esta estrutura, porém, não é estável com o aumento da temperatura, ocorrendo algumas transições de fase:

- $T < 623 \text{ K}$: Estrutura fluorita;
- $623 \text{ K} < T < 803 \text{ K}$: Estrutura hexagonal + YF_3 ortorrombico;
- $803 \text{ K} < T < 963 \text{ K}$: Estrutura hexagonal + Limite de solução sólida;
- $T > 963 \text{ K}$: Estrutura fluorita.

Estas transições refletem-se na curva de condutividade (figura XIX,

capítulo I), através de descontinuidades. Na composição próxima de nossa amostra as transições são:

Em 588 K — Onde ocorre uma mudança no valor da condutividade e da energia de ativação, que passa de 0.06 eV (estrutura fluorita) para 1.04 eV (estrutura hexagonal + YF_3)

Em 840 K — Ocorre uma mudança na energia de ativação, que passa de 1.04 eV (estrutura hexagonal + YF_3) para 5.32 eV (estrutura hexagonal + limite sol.sólidas).

Em 1000 K — Mais uma vez ocorre uma mudança na energia de ativação que passa de 5.32 eV (estrutura hexagonal + limite sol.sólidas) para 0.3 eV (estrutura fluorita).

Os tempos de relaxação spin-rede e spin-spin do ^{19}F em função da temperatura neste sistema são mostrados na figura I.

Vamos discutir em primeiro lugar os resultados de T_2 . Observamos um comportamento típico de um sistema onde existe um processo de difusão iônica. A região de 600 K até 770 K apresenta um processo de "motional narrowing" de onde podemos extrair uma energia de ativação de $0.70 \pm 0.02^1 \text{ eV}$. Esta energia de ativação é menor que a observada por condutividade, 1.04 eV [1], na região da fase hexagonal + YF_3 , ou seja, região II da figura XIX capítulo I. Isto parece indicar a existência de movimentos localizados que não contribuem para a medida de condutividade do material. Esta mesma diferença de energia, entre os valores determinados por condutividade e RMN, de 0.3 eV, foi observada por Y.Chabre e C.Berthier [3], na fase fluorita deste mesmo sistema, onde as medidas de RMN, no intervalo de temperatura 293 K à 570 K, indicaram uma energia de 0.4 eV e as de condutividade 0.7 eV.

Na região de aproximadamente 770 K os valores de T_2 começam a se aproximar dos valores de T_1 . Este comportamento é coerente com o predito por vários modelos de relaxação, como por exemplo o modelo BPP (secção II.5) que prediz $T_1 = T_2$ na região $\omega \cdot \tau \ll 1$. Na região de temperaturas acima de 770 K a relaxação spin-spin começa a ser fortemente influenciada pelas interações com as impurezas magnéticas, que estão

¹ Ver apêndice D.

sempre presentes, em um nível de algumas ppm, mesmo em amostras "puras". A interação hiperfina com o spin eletrônico da impureza magnética se torna o processo de relaxação dominante, de forma que a curva de T_2 pára de crescer monotonicamente, e começa a diminuir até atingir um mínimo em aproximadamente 890 K. Nesta região de altas

Figura I— Tempos de relaxação T_1 e T_2 da amostra $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}$. As curvas não representam ajustes teóricos, apenas as retas de onde obtivemos as energias de ativação.

temperaturas a taxa de saltos τ^{-1} se aproxima da frequência de Larmor eletrônica para a impureza magnética. O rápido movimento dos núcleos de ^{19}F gera um campo hiperfino na faixa de frequência de microondas, capazes de provocar transições de spin eletrônico. Como foi indicado no trabalho de Vernon e Jacarino [4] é a componente diagonal A_{zz} que intervém neste processo de T_2 ($\tau^{-1} = \gamma \cdot A_{zz}/\hbar$, no mínimo).

Vamos discutir agora o comportamento da relaxação spin-rede (T_1). Observamos dos dados (figura I) a existência de três regiões : uma independente da frequência (de 600 K à 800 K), uma onde há uma descontinuidade na inclinação (energia de ativação) e que parece ser fracamente dependente da frequência (800 K à 850 K), onde T_1 atinge um valor mínimo, e finalmente uma região depois do mínimo, onde devemos esperar uma independência com a frequência (850 K à 900 K).

1) A primeira região apresenta uma energia de ativação aparente² de 0.64 ± 0.04 eV. O valor obtido para energia de ativação é bastante próximo do valor extraído por T_2 . Isto parece indicar que $T_1 \propto \tau_c$, dentro do erro experimental. Nesta região observa-se uma independência de T_1 com a frequência (ω_0), que é um resultado que merece ser discutido. Este mesmo comportamento foi observado em outros cristais condutores iônicos, como o LiAlSiO_4 [5], $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [6] e LaF_3 [7]. Follstaedt e Richards [5], realizaram medidas de relaxação spin-rede dos núcleos ^7Li e ^{27}Al (figura II) e ambos mostraram-se independentes da frequência em todo intervalo de temperatura medido. porém, o modelo proposto neste trabalho se aplica somente aos casos onde o movimento iônico é unidimensional, o que não é esperado para a estrutura de nossa amostra, apesar de nenhum estudo ter sido feito no sentido de determinar o caminho de condução para este sistema.

Aalders et.al [7] mediram os tempos de relaxação T_1 , $T_1\rho$ ³ e T_2 como função da temperatura e da frequência. Observou-se neste trabalho que o sinal de RMN (FID) era composto de dois decaimentos exponenciais. Um que decaía mais rapidamente, T_2 curto e outro mais longo. Estes sinais foram atribuídos a dois sítio diferentes de fluor na estrutura.

² Assumindo-se que $T_1 \propto \tau_c$.

³ é o tempo de relaxação spin-rede no referencial girante, ou seja, na presença do campo de rádio frequência.

Figura II— Tempo de relaxação T_1 do ^{27}Al e ^7Li .
As curvas representam ajustes do modelo proposto
por Pollstaedt e Richards

Aalders et.al estenderam o modelo de G.A.Jaroszkievicz e J.H.Strange [8] da relaxação do ^{19}F em LaF_3 , incluindo neste a interação com impurezas magnéticas. Este modelo modificado prediz (figura III) a existência de uma região de baixas temperaturas ($T < 250 \text{ K}$) onde T_1 apresenta uma dependência de $\omega^{0.5}$ e tem valor constante, que é um comportamento característico de processos dominados por difusão de spins. A mais altas temperaturas ($250 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$) aparece uma região de independência com a frequência. Nas proximidades do mínimo existe uma terceira região onde T_1 volta a ser dependente da frequência.

Este modelo requer a existência de dois sítios inequivalentes na estrutura do cristal. Para o nosso cristal a presença da fase YF_3 , que apesar de não ser isoestrutural ao LaF_3 , é bastante semelhante estruturalmente [9] e apresenta também sítios inequivalentes (figura IV). Estes fatos nos levaram a tentar ajustarmos este modelo aos dados obtidos.

Figura III— Tempo de relaxação T_1 do LaF_3 .
As curvas representam ajustes do modelo proposto
por Aalders et.al.

Porém o ajuste do modelo de sítios inequivalentes é bastante complexo, pois necessita de vários parâmetros de difícil avaliação. Por esta razão apenas os aspectos qualitativos do modelo serão analisados. Ao menos qualitativamente nossos dados podem ser explicados por este modelo, inclusive a segunda região que é dependente da frequência aparece naturalmente deste modelo, sem a necessidade de se atribuir a esta região uma outra fase da amostra, que pelos resultados de condutividade só apareceria em temperaturas mais altas (discutiremos a seguir). Porém existem vários fatores que devemos levar em conta ao discutirmos a aplicabilidade deste modelo aos nossos resultados. Não observamos, dentro da resolução do digitalizador utilizado ($5\mu s$ por canal), a presença de um sinal composto por dois decaimentos exponenciais, entretanto a componente mais curta pode ser tão rápida que não podemos observá-la. A região de altas temperaturas de T_2 , onde há um desvio do

comportamento de "motional narrowing", atribuído a presença de impurezas magnéticas,

Figura IV — Célula de Wigner-Seitz. A) LaF_3 B) YF_3 .

seria melhor interpretado por este modelo, como uma mudança no regime de condução, onde a frequência de saltos entre as duas subredes torna-se apreciável. Porém quando isto ocorre deveríamos observar uma descontinuidade na curva de condutividade, o que não se observa. Mas pode-se argumentar que a esta temperatura o sistema já poderia estar em outra fase.

Na verdade, nos faltam elementos para decidirmos sobre o assunto. Necessitaríamos ao menos de medidas com amostras dopadas, afim de se indentificar a origem do desvio de comportamento de "motional narrowing" em T_2 . Seria desejável também medidas do tempo de relaxação T_1 , o qual apresenta um comportamento característico para um sistema que obedeça este modelo.

2) A segunda região, de 800 K à 850 K, apresenta uma mudança na energia de ativação, e o tempo de relaxação parece torna-se dependente da frequência, porém a diferença entre os valores de cada frequência estão dentro do erro experimental. O que observamos é uma tendência de todos os dados obtidos à 34.3 MHz terem valores superiores aos obtidos em 20.4 MHz. O valor da energia de ativação extraído desta região é de aproximadamente 1.02 eV, claramente maior que na região 1 (0.65 eV). Como nesta região de temperatura o processo de relaxação spin-spin é dominado pelas interações com impurezas magnéticas, não observamos qualquer indicação de uma mudança de comportamento. Esta mudança de comportamento no tempo de relaxação T_1 , indica claramente uma mudança nos mecanismos de relaxação, provavelmente devido a mudanças no processo de difusão iônica. Próximo da temperatura onde começa esta região ($T \approx 800$ K) observamos uma transição de fase, que é acompanhada por uma mudança na energia de ativação da condutividade da amostra, indo de 1.04 eV para 5.32 eV [1]. Acreditamos que a

região 2 dos nossos resultados esteja associado a esta mudança de fase. A diferença entre as temperaturas de transição observadas por nós (≈ 800 K) e de condutividade (≈ 840 K), é compreensível devido a sua dependência com o excesso de anions, que não são iguais para as duas amostras, além dos cristais terem origens diferentes. Não foi possível explorarmos muito esta região, pois rapidamente atingimos um mínimo em 850 K, agravado pelo fato do erro experimental ser bastante grande pois o espectrômetro está no seu limite de medida de T_1 e a relação sinal-ruído a esta temperatura é baixa, pois a bobina perde fator de qualidade e o ruído aumenta, com o aumento da temperatura.

3) A terceira região, 850 K à 900 K, aparentemente é independente da frequência, como é de se esperar para regiões de altas temperaturas ($\omega_0 \tau_c \ll 1$). A energia de ativação obtida 0.85 ± 0.07 eV, é, dentro do erro experimental, aproximadamente igual a região 2. De acordo com este resultado, da energia de ativação abaixo e acima do mínimo, poderíamos considerar o mínimo como aproximadamente simétrico.

Qualitativamente observamos uma analogia entre os comportamentos de RMN e condutividade. De nossos dados e os obtidos por Y.Chabre e C.Berthier [3], vemos que ao passar da região fluorita para a hexagonal + YF_3 , observamos um aumento na energia de ativação de 0.3 eV, o mesmo valor que se observa por condutividade. Na transição hexagonal + YF_3 para hexagonal + limite de soluções sólidas, observamos um aumento na energia de ativação tanto por RMN como por condutividade, sendo que a variação desta é bem maior na condutividade. Dos dados de RMN, aparentemente não se observa nenhuma mudança apreciável da energia de ativação na transição de fase da hexagonal + limite de soluções sólidas para a estrutura fluorita. Porém isto não corresponde aos dados de condutividade, onde se observa uma forte mudança na energia de ativação nesta transição. Esta anomalia é bastante discutida por Y.Chabre e C.Berthier, que argumentaram sobre o domínio do movimento de saltos entre as duas subredes de fluor nos processos de relaxação a estas temperaturas, enquanto que a condução iônica era influenciada pelo movimento na subrede mais rápida.

IV.2) O SISTEMA $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$

Foi medido o tempo de relaxação spin-spin (T_2) durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento em uma amostra que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico depois de crescida. (figura V).

Podemos separar a discussão em duas partes. Uma para altas temperaturas ($T > 513 \text{ K}$), onde observa-se um desvio do comportamento de "motional narrowing", e outra para baixas temperaturas ($T < 513 \text{ K}$).

1) Altas temperaturas : Observamos que nesta região não existe uma mudança de comportamento, nem dos valores, do tempo de relaxação, quando a amostra está sendo aquecida ou resfriada. Esta região apresenta as características típicas do processo de relaxação dominado pelas interações com os spins eletrônicos das impurezas magnéticas (sempre presentes nestes cristais) como foi discutido para o caso do $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

2) Baixas temperaturas : Nesta região observamos uma mudança na energia de ativação, quando a amostra estava sendo resfriada ou aquecida. Durante o aquecimento foram feitas medidas do tempo de relaxação até uma temperatura de 830 K. Depois a amostra foi resfriada lentamente, e durante este processo mediu-se o tempo de relaxação, que começou a diferir dos resultados obtidos no aquecimento, a partir de 425 K. A energia de ativação obtida na fase de aquecimento é de 0.130 ± 0.016 e a obtida na fase de resfriamento $0.210\text{eV} \pm 0.018$. Após um novo aquecimento os tempos de relaxação crescem seguindo a curva de resfriamento. Os resultados para a energia de ativação são bem menores que o obtido por condutividade [10] 0.45 eV (figura XXI capítulo I), o que mais uma vez pode indicar movimentos rápidos e localizados. Na técnica de condutividade não se observou nenhum comportamento de variação da energia de ativação com o ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Porém nesta técnica a amostra deve ser aquecida no momento de se fazerem os contatos com os eletrodos, e assim as medidas são feitas em uma amostra que já foi aquecida previamente. Outras medidas de RMN também observaram uma mudança na energia de ativação durante um ciclo térmico. Donoso et.al [11] observaram

este mesmo comportamento em medidas do tempo de relaxação spin-spin do ^{19}F na amostra de $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$. Foram obtidas energias de ativação de 0.17eV durante o aquecimento e 0.3eV no resfriamento. Esta diferença de energia foi explicada em termos da energia de formação de defeitos. Quando se produz o cristal, "congelam-se" vários defeitos decorrentes de sua fabricação, assim a uma baixa temperatura haveram muitos mais defeitos do que os gerados termicamente, como no caso de amostras dopadas com impurezas aliovalentes. Neste caso a energia de ativação do processo corresponderá a energia da barreira de potencial entre os sítios onde ocorrem os saltos (ΔE_p). Porém se a amostra sofre um tratamento térmico lento, de modo que os excessos de defeitos desapareçam, e assim, como no caso de uma amostra não dopada a energia de ativação do processo corresponderá

Figura V—Relaxação spin—spin do $Pb_{0.84}Bi_{0.16}F_{2.16}$ durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. As retas não representam nenhum modelo, são apenas as curvas de onde obtivemos as energias de ativação.

a energia da barreira mais a energia de formação para os defeitos ($\Delta E_b + \Delta E_f$).

Entretanto, este argumento não é válido no caso de compostos não estequiométricos, que

possuem um grande número de defeitos em sua estrutura, independente da temperatura, que é muito maior do que o número de defeitos que venham a ser produzidos termicamente. Além disto, a energia obtida para $\Delta E_f = 0.13$ eV, é muito baixa se comparada com a energia de formação de defeitos normalmente encontradas (da ordem de alguns eV, no PbF_2 — 1.07eV [12]).

Como foi discutido no capítulo I, os "clusters" tem uma grande influência no processo de condução iônica em materiais não estequiométricos. A existência dos "clusters" facilita a condução iônica, diminuindo a energia necessária para criação de defeitos, e criando caminhos de condução com baixa energia de ativação. Estes "clusters", como também foi visto no capítulo I, apresentam uma forte dependência com a história térmica da amostra [13]. Uma amostra que sofreu, em sua fabricação, um choque térmico ("quenched"), ou outro processo, pode originar uma estrutura de "cluster" que resulte em uma energia de ativação menor para o processo de condução, do que aquele "cluster" que seria esperado quando a amostra está em equilíbrio termodinâmico. Portanto uma amostra que sofreu um processo de tratamento térmico de aquecimento e resfriamento lento, pode ter uma estrutura de "cluster" diferente de uma amostra que não teve um tratamento térmico análogo. Esta diferença de estrutura dos "clusters" também é observada com a dopagem do material por um elemento que possua alta polarizabilidade. A.Cassanho [14] fez um estudo da variação da energia de ativação obtida dos dados de condutividade, para a amostra de $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ dopada com diferentes íons: Ba, Ca, Sr, Pb; que possuem diferentes polarizabilidades : 2.1, 1.4, 0.6, 4.8⁴; respectivamente (figura XI capítulo I). Vemos que as diferentes estruturas dos "clusters", provocam variações na energia de ativação do material da ordem de aproximadamente 0.05 — 0.06 eV, que é próxima dos valores encontrados em nossas medidas 0.08 ± 0.03 eV e por Donoso et.al 0.12 eV.

Desta forma nos parece mais razoável que esta diferença de estrutura dos "clusters", poderia ser uma explicação para a diferença de energia de ativação obtidas do tempo de relaxação T_2 durante um ciclo térmico no composto $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, por nós

⁴ unidades arbitrárias. $F^{-1} = 1$.

estudado e no composto $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$ estudado por Donoso et.al..

IV.3) O SISTEMA $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$

Um mesmo procedimento de medida de T_2 , dentro de um ciclo térmico, foi realizado afim de se observar alguma diferença entre os processos de aquecimento e resfriamento da amostra (figura VI). Também foi medido o tempo de relaxação spin-rede (T_1) em função da temperatura e da frequência (figura VII)

Vamos discutir em primeiro lugar os resultados de T_2 . Podemos, como fizemos na seção anterior, dividi-lo em duas partes. Uma de altas temperaturas ($T > 480$ K), temperaturas onde observa-se um desvio do comportamento de "motional narrowing", e outra de baixas temperaturas ($T < 480$ K).

Na região de baixas temperaturas não observamos nenhuma mudança na energia de ativação do cristal durante o ciclo de aquecimento e resfriamento. Uma amostra sem tratamento térmico anterior, foi aquecida até uma temperatura de 800 K, durante este processo mediu-se o tempo de relaxação spin-spin (T_2). Depois resfriou-se a amostra lentamente e novamente foram feitas medidas de T_2 . Esta independência pode estar relacionada com o processo de crescimento do cristal, pois, como foi visto na seção anterior, um processo que origine uma estrutura de "cluster" igual a que o cristal teria quando está em equilíbrio térmico, não deveria apresentar mudanças em sua energia de ativação durante um ciclo térmico.

A energia de ativação obtida desta região é de 0.18 ± 0.02 eV. Esta energia é muito menor que a obtida por condutividade [14] 0.37 eV, como foi verificado também nas outras amostras. Porém este valor é menor do que o obtido por RMN para o composto $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$, 0.29 eV no trabalho de A.cassanhos [14], e 0.3 no trabalho de Donoso et.al [11]. Sendo a diferença entre as energias de ativações da amostra dopada (0.18 eV) e a amostra pura (0.29 – 0.30 eV) de aproximadamente 0.12 – 0.11 eV. Esta diferença não é comparável com as diferenças entre estas duas amostras obtida por condutividade, $\Delta E = 0.02 - 0.03$ eV [14], independentemente da concentração de dopagem (entre 0.4% até 2%).

Figura VI— Relaxação spin—spin do $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$ durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. A reta não representa nenhum modelo, é apenas a curva de onde obtivemos a energia de ativação.

Isto possivelmente indica uma grande variação no movimento local dos átomos, sem entretanto afetar apreciavelmente a condutividade macroscópica.

Na região de altas temperaturas, mais uma vez observamos o comportamento típico do processo de relaxação spin—spin, dominado pela interação com os spins eletrônicos das impurezas magnéticas, como foi discutido para os dois casos anteriores.

Discutiremos agora o comportamento da relaxação spin—rede (T_1). Nas três frequências estudadas encontramos o mesmo comportamento assimétrico da curva em relação ao seu mínimo. O tempo de relaxação T_1 diminui com o aumento da temperatura

Figura VII— Relaxação spin—rede do $Pb_{0.84}Bi_{0.16}F_{2.16}$ nas frequências de 11.71, 20.42 e 34.24 MHz. As retas não representam nenhum modelo, são apenas as curvas de onde obtivemos as energias de ativação.

em uma região onde existe uma dependência com a frequência que é de aproximadamente $\omega^{0.5}$, atinge um mínimo e vai para uma região, de altas temperaturas, onde não há dependência com a frequência. A região de baixas temperaturas apresenta uma energia de ativação, da ordem de 0.08 – 0.06, muito menor do que a obtida da região de altas temperaturas e de T_2 , 0.18 ± 0.03 eV. Parece haver uma dependência da energia de ativação

com a frequência, porém como o erro nas medidas na frequência de 11.7 MHz são grandes, e a dispersão dos dados nas outras frequências também são apreciáveis, não podemos tirar uma conclusão segura. O comportamento de assimetria nas curvas de T_1 , também foram observados por A.Cassanho [14] e Donoso et.al.[11] na amostra de $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$ puro. É interessante observar que nestes trabalhos citados, assim como no nosso caso, a energia de ativação obtida de T_2 e da região de altas temperaturas de T_1 , são bastante próximas, o que pode indicar que nesta região temos $T_1 \propto \tau_c$.

A seguir utilizaremos três funções densidades espectrais, descritas na seção II.5, na tentativa de ajustar uma curva teórica aos nossos dados.

1) BPP

Em primeiro lugar vamos tentar ajustar o modelo BPP aos nossos dados. Utilizando-se a função densidade espectral de BPP (seção II.5) e a energia de ativação obtida por T_2 , podemos ajustar o modelo BPP para reproduzir o mínimo da frequência central (20.42 MHz) (figura VIII).

Deste ajuste podemos ver vários desvios do modelo BPP, que verifica-se não ajustar bem os dados de sistemas complexos como é o caso dos sistemas ternários não estequiométricos. O primeiro desvio é devido a alta assimetria da curva ao contrário do modelo BPP. Vemos também que este modelo não reproduz a região de mínimo. Nem o valor de T_1 no mínimo, nem a temperatura em que ocorrem. Na região de baixas temperaturas a dependência em frequência e as energias de ativação são bastante diferentes.

Como foi discutido na seção II.5, estes desvios indicam que pode haver uma função de correlação diferente da BPP, ou haver uma distribuição de vários movimentos do tipo de BPP.

Figura VIII— Ajuste do modelo BPP aos dados do $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$. O ajuste foi obtido pelo mínimo da frequência central (20.42 MHz)

2) Método Gráfico

Através deste método podemos calcular a função de correlação, ao menos nos limites de baixas e altas temperaturas.

Utilizando-se o método apresentado na seção II.5, e a energia de ativação obtida de T_2 , obtivemos o gráfico mostrado na figura IX.

Vemos que não conseguimos um bom ajuste dos dados, quanto o esperado. Na figura IX, os dados se apresentam constantes no início do eixo X, como se prevê na teoria,

e depois começam a aumentar linearmente, mas não o fazem em uma única reta. Cada frequência fornece uma reta diferente, o que representa um grande desvio do modelo.

Este método foi utilizado com sucesso para o caso do $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$ puro, como foi mostrado na seção II.5. Isto nos mostra a grande influência que os "clusters" tem nos processos de condução iônica em cristais não estequiométricos, pois como já foi mencionado, o papel do chumbo na amostra $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$, é de modificar os "clusters" existentes, e como vemos, isto modifica o processo de condução.

O método gráfico é bastante geral para os casos em que temos um único tipo de movimento iônico, ou seja caracterizado por um único τ_c . Isto nos faz supor que nesta amostra existem dois ou mais tipos de movimentos iônicos, o que certamente levaria a uma impossibilidade de ajustes por este método.

A seguir tentaremos utilizar uma função densidade espectral empírica que reproduz uma distribuição de energias de ativação de movimentos não correlacionados.

Figura IX— Método gráfico. Dados do $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$.

3) Davidson—Cole

Utilizando-se a função densidade espectral de DC (secção II.5) e a energia de ativação obtida por T_2 , podemos ajustar o modelo DC para reproduzir o mínimo da frequência central (20.42 MHz) (figura X).

Vemos que podemos obter um bom ajuste da forma da curva por este modelo. Porém, não se reproduz a dependência em frequência na região de baixas temperaturas, e

nem as posições dos mínimos e seus valores. Podemos então concluir que o modelo utilizado, que supoe uma distribuição de energias de ativação, também não é adequado para reproduzir os dados obtidos. Assim, possivelmente existam dois, ou mais, movimentos com características próprias que contribuem para a modulação da interação dipolar no sistema. Isto também poderia explicar o fato de termos energias de ativação diferentes para cada frequência, pois se a dependência com a frequência de cada movimento for diferente, então a contribuição de cada uma delas para a relaxação será diferente em cada frequência. Assim, um mecanismo pode dominar para certas frequências ou ser dominado em outras.

Existem uma infinidade de composições entre funções que correspondam a um e a outro movimento, pode ser que até mesmo a função densidade espectral dependa de ambos os tempos de correlação do movimento e não apenas o produto ou soma de duas funções de τ_1 , τ_2 ... τ_n separadamente. Assim, a obtenção de uma função densidade espectral neste caso se torna muito mais complexo do que no caso simples de haver um único tipo de movimento ou uma distribuição contínua.

Figura X— Ajuste do modelo DC aos dados
do $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$. O ajuste foi obtido pelo
mínimo da frequência central (20.42 MHz)

REFERÊNCIAS

- 1) L.Pontonier, Tese de doutorado – L'université Scientifique et Médicale et L'institut National Polytechnique de Grenoble – 1985.
- 2) A.A.Kaminskū; "Laser crystal" – da série "Optical Sciences" volume 14 – Springer-Verlag – Berlin – (1981)
- 3) Y.Chabre e C.Berthier; Proc. of 19th Metallurgy colloquium – Saclay – Jun. 1976.
- 4) S.P.Vernon e V.Jaccarino; Phys.Rev. B 26, 6077 (1982).
- 5) D.M. Follstaedt e P.M.Richards; Phys. Rev. Lett. 37, 1571 (1976).
- 6) J.B.Boyce e J.C.Mikkelsen; Bull. Am. Phys. Soc. 21, 285 (1976).
- 7) A.F.Aalders, A.F.M.Arts e H.W. de Wijn; Phys. Rev. B 32, 5412 (1985).
- 8) G.A.Joroszkiewicz e J.H.Strange; J.Phys. C: Solid State Phys. 18, 2331 (1985).
- 9) M.O'Keeffe e B.G.Hyde; J. Solid State Chem. 13, 172 (1975).
- 10) C.Lucat, J.Portiner, J.M.Réau, P.Hagenmuller e J.L.Soubeyroux; J. Solid State Chem. 32, 279 (1980).
- 11) J.P.Donoso, L.N.Oliveira, H.Panepucci, A.Cassanho e H.Guggenheim; J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 936 (1986).
- 12) A.Azimi, V.M.Can, A.V.Chadwick, F.G.Kirkwood e R.Saghafian; J. Phys. Chem. Solids 45, 23 (1984).
- 13) C.R.A.Catlow; "Inorganic solid fluorides" – ed. P.Hagenmuller – Academic Press – London – (1985).
- 14) A.Cassanho; Tese de doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – 1981.

CONCLUSÕES

Os cristais de estrutura fluorita tem despertado bastante atenção nos últimos anos, devido as suas possibilidades de aplicações em dispositivos elétricos, como também em sistemas laser, nos cristais dopados. Há também um interesse teórico nos estudos de variações do comportamento do sistema em função da não estequiometria (x) do material.

O objetivo do nosso estudo foi de, através de medidas dos tempos de relaxação nuclear, obter informações sobre os processos de relaxação e assim, se possível, conseguir informações sobre os processos de condução iônica no material.

Em todos os sistemas estudados, observou-se a presença de impurezas magnéticas a níveis de alguns ppm, o que é natural, nesta faixa de concentração, mesmo em sistemas "puros".

No sistema $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ observamos um comportamento atípico na dependência de T_1 com a frequência. A independência de T_1 com a frequência propoe a existência de dois sítios inequivalentes, onde o processo de condução iônica ocorre preferencialmente em uma das subredes, como proposto no modelo de Aalders. Outra possibilidade seria um processo de condução de baixa dimensionalidade. Podemos observar também uma região onde ocorre uma mudança no comportamento de T_1 , que passa a depender da frequência e muda a energia de ativação. Esta mudança possivelmente está associada a uma transição de fase NaYF_4 hexagonal + $\text{YF}_3 \rightarrow \text{NaYF}_4$ hexagonal + limite de solução sólida.

No sistema $\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ observamos uma mudança na energia de ativação durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento, que foi atribuída à mudanças na estrutura do "cluster" durante o crescimento do cristal. Este mesmo comportamento foi observado por Donoso et.al., e os valores obtidos em ambos os trabalhos são da mesma ordem de grandeza.

Finalmente o sistema $\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2} : 2\% \text{PbF}_2$ que apresenta uma forte assimetria no comportamento de T_1 com a temperatura, como também foi observado no

sistema $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2}$ "puro". Porém o método gráfico de Donoso et.al. (secção II.5) que é bastante geral e deveria ajustar os dados de qualquer sistema com somente um processo de salto, ou seja, um único τ_c ; não fornece um bom ajuste para os dados obtidos. A função densidade espectral DC, que é equivalente a uma distribuição de energias de ativação, também não foi capaz de reproduzir os dados. Isto nos levou a conclusão de um possível processo com dois ou mais processos de saltos.

Como vemos vários aspectos ainda estão em aberto, e seria desejável que houvesse uma continuidade deste trabalho. Como sugestão no sistema $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}$, poderíamos fazer medidas de T_2 em uma amostra dopada com impurezas magnéticas, para verificarmos se o desvio do comportamento de "motional narrowing" é realmente devido as impurezas, ou se é devido a existência de sítios inequivalentes, cujo modelo também prediz um desvio deste tipo. Poderíamos também medir o tempo de relaxação $T_{1\rho}$, que é bastante característico para sistemas que obedecem este modelo.

Para o sistema $Pb_{0.84}Bi_{0.16}F_{2.16}$ seria interessante fazer as medidas de T_2 , em um ciclo térmico, em um cristal que tenha sofrido um choque térmico. Seria também interessante a medida da energia de formação de defeitos por alguma técnica apropriada.

Finalmente uma continuação natural para o estudo do comportamento de $K_{0.4}Bi_{0.6}F_{2.2} : 2\% PbF_2$, seria a tentativa de ajuste dos dados experimentais a um modelo com dois tempos de correlação (a princípio), τ_1 e τ_2 .

APÊNDICE A

APLICAÇÕES DE SUPERIÔNICOS DE TIPO FLUORITA

Vamos apresentar neste apêndice, algumas aplicações de compostos superiônicos de estrutura fluorita. Outras aplicações podem ser encontradas na referência [1].

A.1) Eletrodo Específico

Os condutores iônicos de estrutura fluorita tem sido utilizados em eletrodos ions—específicos de fluor por vários anos [2]. Estes eletrodos permitem a determinação analítica de fluoretos em solução (figura I). Uma solução padrão de íons de F^- é colocada em um dos lados do cristal. O outro lado está em contato com uma solução a ser medida. O sistema funciona como uma célula de concentração: A diferença de potencial estabelecida entre as soluções é proporcional ao logaritmo da razão das concentrações.

Para esta aplicação duas características são desejáveis: O cristal deve ser insolúvel em líquidos e a sua condutividade deve ser a maior possível. A primeira característica é óbvia, visto que o cristal estará em contato com o líquido. Uma alta condutividade permite respostas rápidas do sistema. A resistência do eletrodo deve ser menor que $1M\Omega$ a temperatura ambiente.

Figura I— Eletrodo iôn—específico para determinação analítica de fluor. 1) solução padrão. 2) amostra (solução) 3) cristal 4) eletrodo de referência. 5) potenciômetro.

A.2) Detector de Gases

A exposição à um certo gás redutor (O_2 , CO_2 , SO_2) aumenta marcadamente a condutividade de uma célula composta de um filme de PbF_2 colocada entre dois anodos reativos (Bi) [3]. A figura II mostra a curva resposta da célula $Bi|PbF_2|Bi$, como função da pressão parcial de oxigênio. Esta propriedade dos superiônicos do tipo fluorita é bastante importante para a fabricação de sensores de gases, sensíveis e baratos.

Figura II— Curva de resposta da célula $Bi|PbF_2|Bi$ como função da pressão de oxigênio.

A.3) Baterias de Eletrolitos Sólidos

A condutividade das fluoritas a temperaturas maiores que $200^{\circ}C$, tem a mesma ordem de grandeza que o sódio β -alumina à temperatura ambiente. Assim pode-se confeccionar baterias com performances comparáveis. A escolha dos materiais para o ânodo e o cátodo obviamente depende do eletrólito que está sendo utilizado. Se queremos uma bateria com alta voltagem, é necessário usar um ânodo fortemente redutor, como o Lítio ou Magnésio, e um cátodo fortemente oxidante. Nestas condições os eletrólitos com melhores performance não podem ser utilizados, pois "atacariam" quimicamente os eletrodos.

Porém se não é necessário altas voltagens, os eletrodos de altas performances

baseados em Chumbo e Bismuto (PbF_2KF , $\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$, KBiF_4) são excelentes materiais para eletrólitos. A bateria primária composta de um eletrólito de $\text{K}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{F}_{1.75}$ é um bom exemplo [4]. O eletrodo positivo é o fluoreto de carbono e o negativo Chumbo. A voltagem de descarga é 0.5V com a corrente de 0.1 mA à 280°C.

Baterias secundárias utilizando o $\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ como eletrólito, que funcionam a temperatura ambiente, também tem mostrados bons resultados, com uma voltagem de até 1.25V.

REFERÊNCIAS

- 1) P.Hagenmuller e W.Van Gool; "Solid Electrolytes" - capítulos 25 à 32 - Academic Press - London - (1978)
- 2) M.S.Frant e J.W.Ross; Science 154, 1553 (1966).
- 3) J.Portier e J.Réau; "Solid Electrolytes"- ed. P.Hagenmuller e W.Van Gool - Academic Press - London - (1978)
- 4) A.G.V.Batterie; Int.Cl H01 M 10/16 (br. no.7500780) (1975)

APÊNDICE B

CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DE DEFEITOS

Vamos escolher como um sistema típico o cristal de cloreto de potássio contendo cloreto de estrôncio, onde N_+ é o número de moléculas de KCl no cristal e N_i ($\ll N_+$) é o número de moléculas de SrCl_2 . Os átomos de Sr^{2+} são localizados nos sítios K^+ (como na figura III, capítulo I). Vamos definir o estado padrão do sistema o cristal com $N_+ + 2 \cdot N_i$ sítios em cada subrede de anions e cátions. Então, quando todos os sítios da subrede de anions são ocupados por um íon de cloro, a subrede de cátions consiste em N_+ íons de potássio, N_i íons de estrôncio e N_i sítios da subrede vacantes. Ao cristal é permitido ir do estado padrão para o equilíbrio, gerando assim n_s defeitos Schottky. Também, existem n_k complexos impureza-vacância e n_p pares de vacâncias. Assumiremos que os íons de impurezas e as vacâncias isoladas estão distribuídas aleatoriamente, temos que em média suas interações são zero, como também são zero as interações de vacâncias isoladas e íons de impurezas com os pares de vacâncias e os complexos vacância-impureza. Existe, entretanto, uma energia livre de Gibbs média de ligação, associada com cada par e complexo, denotada por g_p e g_k , respectivamente. A energia total de ligação é $n_p \cdot g_p + n_k \cdot g_k$.

Então, da equação 1, do capítulo I temos que a energia livre de Gibbs para este cristal é:

$$G = n_s \cdot g_s - n_k \cdot g_k - n_p \cdot g_p + T \cdot S_c \quad (\text{B-1})$$

onde g_s é a energia livre de Gibbs necessária para se criar um defeito Schottky. Os g 's e S_c tem o mesmo significado que na equação 1 do capítulo I.

A entropia de configuração (S_c) do sistema é dado por $k \ln(P)$ [1], onde P é o número de arranjos distintos para uma configuração especificada pelas variáveis independentes n_s , n_p , n_k , N_i e N_+ . Para calcularmos P primeiramente arranjaremos os complexos, depois os pares, e finalmente as vacâncias e íons.

Existem $Z_k \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)$ maneiras de se colocar o primeiro complexo na subrede de cátions, onde Z_k é o número de orientações equivalentes do complexo. Para o

segundo complexo existem $(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2)$ posições para se colocar um componente e Z_k possibilidades para a outra componente, cada um dos sítios a ser ocupada por esta componente tem uma probabilidade $(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2) / (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)$ de estar vazio. Assim, o número de maneiras de se colocar o segundo complexo é:

$$\frac{Z_k \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2)^2}{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)} \quad (B-2)$$

Analogamente, o número de maneiras de se colocar o $(j + 1)$ complexo é:

$$\frac{Z_k \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot j)^2}{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)} \quad (B-3)$$

Assim o número total de maneiras distintas de se colocar n_k complexos na subrede de cations é:

$$\left[\frac{Z_k}{N_+ + 2 \cdot N_i + n_s} \right]^{n_k} \prod_{j=0}^{n_k-1} \frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot j)^2}{n_k!} \quad (B-4)$$

Colocaremos agora os n_p pares na rede. Existem $Z_p \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k)$ maneiras de se colocar o primeiro par no cristal, onde Z_p é o número de orientações equivalentes para o par. A vacância de cátion, do segundo par, tem $(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - 1)$ posições disponíveis para ocupar e Z_p possibilidades para a vacância de anion, cada um dos sítios a ser ocupado tem uma probabilidade $(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 1) / (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)$ de estar vazio. Assim o número de maneiras de se colocar o segundo par é:

$$\frac{Z_p \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 1) \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - 1)}{(N_+ + 2 \cdot n_i + n_s)} \quad (B-5)$$

Similarmente o número de maneiras de se colocar o $(j + 1)$ par é:

$$\frac{Z_p \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - j) \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - j)}{(N_+ + 2 \cdot n_i + n_s)} \quad (B-6)$$

e o número de maneiras de se colocar os n_p pares é:

$$\left[\frac{Z_p}{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)} \right]^{n_p} \times \prod_{j=0}^{n_p-1} \frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - j)(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - j)}{n_p!} \quad (B-7)$$

E ainda sobram $N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - n_p$ sítios de cátions na rede e $N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - n_p$ sítios de ânions para arranjarmos os íons de impurezas isolados, as vacâncias isoladas e os íons de K^+ e Cl^- . O número de maneiras distintas de se fazer isto é:

$$\frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - n_p)! \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - n_p)!}{(N_+)! \cdot (N_i - n_k)! \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)! \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i)! \cdot (n_s - n_p)!} \quad (B-8)$$

Assim, o número de arranjos distintos para o sistema, P, é dado pela multiplicação das equações B-4, B-7 e B-8, logo P é dado por:

$$P = \left[\frac{Z_k}{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)} \right]^{n_k} \prod_{j=0}^{n_k-1} \frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot j)^2}{n_k!} \cdot \left[\frac{Z_p}{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s)} \right]^{n_p} \cdot \prod_{j=0}^{n_p-1} \frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - j)(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - j)}{n_p!} \cdot \frac{(N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - 2 \cdot n_k - n_p)! \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i + n_s - n_p)!}{(N_+)! \cdot (N_i - n_k)! \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)! \cdot (N_+ + 2 \cdot N_i)! \cdot (n_s - n_p)!} \quad (B-9)$$

Utilizando-se a aproximação de Stirling [1]: $\ln(a!) = a \cdot \ln(a) - a$ para calcular $\ln(P)$ e fazendo a aproximação de que $N = N_+ + 2 \cdot N_i + n_s$ é muito maior que N_i , n_s , n_k , e n_p , temos que:

$$\frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_s} = -\ln \left[\frac{(n_s - n_p) \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)}{N^2} \right] \quad (\text{B-10})$$

$$\frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_k} = -\ln \left[\frac{n_k \cdot N}{Z_k \cdot (N_i - n_k) \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)} \right] \quad (\text{B-11})$$

$$\frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_p} = -\ln \left[\frac{n_p \cdot N}{Z_p \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p) \cdot (n_s - n_p)} \right] \quad (\text{B-12})$$

Para se determinar a configuração de equilíbrio devemos minimizar a energia livre de Gibbs com respeito a variações nas concentrações de defeitos, assim temos:

$$\begin{aligned} \delta G = 0 = & \left[-g_k - k \cdot T \cdot \frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_k} \right] \cdot \delta n_k + \left[-g_s - k \cdot T \cdot \frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_s} \right] \cdot \delta n_s + \\ & + \left[-g_p - k \cdot T \cdot \frac{\partial(\ln(P))}{\partial n_p} \right] \cdot \delta n_p \quad (\text{B-13}) \end{aligned}$$

como as variações em δn_k , δn_s e δn_p são independentes temos:

$$\frac{n_k \cdot N}{(N_i - n_k) \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)} = Z_k \cdot \exp \left[\frac{g_k}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-14})$$

$$(n_s - n_p) (N_i + n_s - n_k - n_p) = N^2 \exp \left[\frac{-g_s}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-15})$$

$$\frac{n_p \cdot N}{(n_s - n_p) \cdot (N_i + n_s - n_k - n_p)} = Z_p \cdot \exp \left[\frac{g_p}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-16})$$

podemos também escrever as equações acima em função das frações molares:

$$\frac{x_k}{x_c \cdot (c - x_k)} = Z_k \cdot \exp \left[\frac{g_k}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-17})$$

$$x_o x_c = \exp \left[\frac{-g_s}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-18})$$

$$x_p = Z_p \cdot x_o \cdot x_c \cdot \exp \left[\frac{g_p}{k \cdot T} \right] = Z_p \cdot \exp \left[\frac{-(g_s - g_p)}{k \cdot T} \right] \quad (\text{B-19})$$

onde x_o , x_c , x_k , x_p e c são as frações molares de vacância de anion isolada, vacância de cátion isolada, complexo impureza-vacância, pares de vacâncias e íons de impureza, respectivamente, que são definidas como:

$$x_o = \frac{(n_s - n_p)}{N} \quad (\text{B-20})$$

$$x_c = \frac{(N_i + n_s - n_k - n_p)}{N} \quad (\text{B-21})$$

$$x_k = \frac{n_k}{N} \quad (\text{B-22})$$

$$x_p = \frac{n_p}{N} \quad (\text{B-23})$$

$$c = \frac{N_i}{N} \quad (\text{B-24})$$

REFERÊNCIAS

- 1) F.Mandl, "Statistical Physics" - J.Wiley & Sons - London - (1971).

APÊNDICE C MATRIZ DENSIDADE

A evolução temporal da matriz densidade σ do sistema S é dada pela equação:[1]

$$\frac{1}{i} \cdot \frac{d\sigma}{dt} = [\mathcal{H}, \sigma] \quad (C-1)$$

onde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$ sendo $\mathcal{H}_1(t)$ uma perturbação aleatória.

O valor médio de um operador de spin Q é dado por:[1]

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}\{\sigma(t) \cdot Q\} \quad (C-2)$$

Para calcularmos os tempos de relaxação nuclear, geralmente resolvemos uma equação analoga a equação C-1, utilizando-se uma série de aproximações.

Consideremos a seguinte transformação:

$$\begin{aligned} \sigma^{\dagger} &= \exp(i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \sigma \exp(-i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \\ \mathcal{H}_1^{\dagger}(t) &= \exp(i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \mathcal{H}_1(t) \exp(-i \cdot \mathcal{H}_0 \cdot t) \end{aligned}$$

Neste caso a equação C-1 se transforma em:

$$\frac{1}{i} \cdot \frac{d\sigma^{\dagger}}{dt} = -[\mathcal{H}_1^{\dagger}(t), \sigma^{\dagger}] \quad (C-3)$$

e expandindo $\sigma^{\dagger}$ em segunda ordem, obtemos;

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma^{\dagger}(0) - i \cdot \int_0^t [\mathcal{H}_1^{\dagger}(t'), \sigma^{\dagger}(0)] dt' \\ &\quad - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cdot [\mathcal{H}_1^{\dagger}(t'), [\mathcal{H}_1^{\dagger}(t''), \sigma^{\dagger}(0)]] \quad (C-4) \end{aligned}$$

Realizando-se algumas aproximações e substituindo-se $\sigma^{\dagger}(t)$ por $\sigma^{\dagger}(t) - \sigma_0^{\dagger}$,

temos [2]:

$$\frac{d\sigma^{\dagger}}{dt} = - \int_0^t d\tau \cdot [\mathcal{H}_1^{\dagger}(t), [\mathcal{H}_1^{\dagger}(t-\tau), \sigma^{\dagger}(t) - \sigma_0^{\dagger}]] \quad (C-5)$$

onde $\tau = t - t'$.

REFERÊNCIAS

- 1) C.P.Slichter; "Principles of Magnetic Resonance" – Seccão 5.4 – Springer-Verlag
– Berlin – (1980)
- 2) A.Abragam; "The Principles of Nuclear Magnetism" – Pag. 276/277 – Oxford
University Press – (1961).

APÊNDICE D

MEDIDAS E ERROS

Neste apêndice mostraremos o processo da obtenção dos valores de T_1 e T_2 com as seqüências de pulsos descritas na secção III.2.

D.1) T_2

Obtivemos os valores de T_2 por dois processos, dependendo do seu valor. Para valores de T_2 pequenos (menores que $150 \mu s$) foi mais conveniente obtermos o seu valor diretamente da envolvente do FID. Escolhíamos vários pontos da envoltória do FID (figura I) e depois colocávamos os valores de tensão em função do tempo, para estes pontos, em um gráfico mono-log (figura II). Para tempos longos utilizamos a seqüência de pulsos spin-eco descrita na secção III.2. Obtinhamos a tensão da amplitude máxima do eco para cada valor de τ (separação entre os pulsos), e fazíamos um gráfico mono-log da tensão do máximo $X \tau$. Tanto neste gráfico, como no anterior obtinhamos um ajuste da exponencial pelo método de mínimos quadrados, e assim obtinhamos T_2 sabendo-se que a exponencial para o FID é dada por: $\exp \left[\frac{-t}{T_2} \right]$ e do eco: $\exp \left[\frac{-t}{2 \cdot T_2} \right]$.

O erro de T_2 foi obtido pelo desvio médio quadrático dos pontos. Pois como podemos ver (figura II) em todos os casos o erro da medida era menor que a dispersão dos dados experimentais.

Figura I — Sinal após um pulso de $\pi/2$ (FID).

Figura II — $A(t) \times t$. gráfico Mono-log.

D.2) T_1

Obtivemos os valores de T_1 com a seqüência de pulsos de estado estacionário, como descrito na secção III.2. Mediamos a tensão de sempre em um determinado ponto do FID, escolhido arbitrariamente, em várias seqüência onde variavamos o valor de τ , tempo entre os pulsos (figura III). Começavamos as medidas pelo tempo τ mais curto, e iammos aumentando-o até que a tensão de um determinado ponto (o mesmo em todos os τ) não aumenta-se mais com o aumento de τ . Esta amplitude máxima é o valor de equilíbrio da magnetização (M_0). Então faziamos um gráfico mono-log da [Tensão - Tensão de saturação(M_0)] X τ . Faziamos um ajuste exponencial pelo método de mínimos quadrados, que, como vimos, deve ser proporcional à $\exp \left[\frac{-\tau}{T_1} \right]$, e assim obtinhamos T_1 .

Assim como em T_2 , o erro da medida era bem menor que a disperssão dos dados. Obtivemos o erro pelo desvio médio quadrático.

Figura III — Dois FIDs depois da seqüência de pulsos de estado estacionário. O tempo entre os pulsos (τ) é maior para o primeiro FID.

D.3) ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A medida de energia de ativação, foi feita através dos pontos que constituíam a região de comportamento exponencial dos tempos de relaxação com o inverso da temperatura. Com estes pontos ajustavamos uma exponencial, pelo método de mínimos quadrados e obtinhamos o valor de E , assumindo $T_1 \propto \exp \left[\frac{E}{k \cdot T} \right]$.

O erro da energia de ativação foi obtido pelo desvio médio quadrático, quando

a dispersão dos dados era maior que os erros em cada medida. Caso contrário obtínhamos a reta de máxima inclinação e de mínima inclinação, e a partir de seu valor médio achávamos o erro. Observamos que em certas regiões o erro era aproximadamente constante, assim calculamos apenas o erro de alguns pontos, e atribuímos a todos desta região.

OBS — Para as medidas do desvio médio quadrático, utilizamos um programa feito pela Yara Gobato. Aproveito a ocasião para agradecer-lá.