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

**DEFEITOS PUNTIFORMES EM
CRISTAIS DE $\text{NaCl}:\text{NaF}:\text{M}^{++}$**

Dulcina M. G. Pinatti

Tese apresentada ao Departamento de
Física e Ciência dos Materiais para
obtenção do título de Mestre em Física.

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

USP / IFQSC / SDI

8-2-000500

ac

DEFEITOS PUNTIFORMES EM CRISTAIS DE $\text{NaCl}:\text{NaF}:\text{M}^{++}$

Dulcina M. G. Pinatti

Tese apresentada ao Departamento de
Física e Ciência dos Materiais para
obtenção do título de Mestre em Física.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Milton Ferreira de Souza pela valiosa orientação, constante apoio e incentivo que foram fundamentais na realização desse trabalho.

Aos Professores Maximo Siu Li e Sergio Carlos Zilio pela indispensável colaboração na parte experimental e nas discussões.

Ao Professor José Pedro Andreeta pelo bom funcionamento do Laboratório de Crescimento de Cristais.

Ao Heraldo Gallo pela valiosa ajuda na análise química dos cristais.

Ao Sr. Domingos Aiello pela boa vontade com que colaborou nas medidas experimentais.

Ao Sr. João Frigo pelo crescimento de cristais.

A todos os amigos do Departamento de Física pelo ótimo ambiente de trabalho.

Enfim, a todos que direta, ou indiretamente, colaboraram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudamos defeitos pontuais em cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF}$ contendo diversos íons divalentes e em especial o íon Pb^{++} .

As técnicas usadas foram as de I.T.C. e absorção ótica. Identificamos três novos defeitos e novos agregados de Pb^{++} .

Um modelo microscópico para os defeitos observados é proposto. Dois dos novos picos de I.T.C. são identificados como relaxação do mesmo defeito constituído do íon divalente e um íon F^- em sua proximidade.

Pela primeira vez observou-se a conversão da relaxação dielétrica de um íon divalente isolado para a de uma posição perturbada. Os íons F^- funcionam como armadilhas eficientes para a difusão do íon Pb^{++} . O efeito do raio iônico sobre a relaxação desses defeitos foi observado e discutido.

Atribuiu-se tentativamente a um par de vacâncias ao pico de I.T.C. de mais baixa temperatura.

ABSTRACT

This work report results on the study of point defects in NaCl + NaF single crystals doped with several divalent ions and with more details for Pb^{++} ions.

I.T.C. and u.v. spectroscopy were the used techniques. Three new relaxation peaks were found as well as large aggregates of Pb^{++} and F^- ions.

A microscopic model for the observed defects is proposed. Two of the new I.T.C. peaks called B and C, are identified as dielectrics relaxation of one defect - its transverse and the longitudinal relaxation modes. This defect is made of one divalent ion one F^- anion as its close neighbor and one vacancy.

For the first time it was observed the conversion of a Pb^{++} ion from a normal to a perturbed lattice site. The F^- anions are efficient traps for divalent ion diffusion.

The effect of divalent ion radius on the dielectric relaxation of these perturbed defects was observed and discussed.

The lower temperature peak is tentatively attributed to relaxation of a divacancy - a pair of positive and negative vacancy bound together.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - PROPRIEDADES DOS IONS DIVALENTES NA REDE DE NaCl	4
a) Considerações Gerais.....	4
b) O Ion Divalente na Matriz de NaCl	6
c) A Reorientação do Dipolo I-V no Campo Elétrico.....	9
d) Relaxação Anelástica do Dipolo I-V	15
e) Ressonância Paramagnética de Elétrons - Mn^{++} em NaCl e KCl.....	18
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
a) Preparação da Amostra.....	20
b) Procedimento da Medida.....	22
c) Resultado da Análise Química.....	22
d) Análise das Curvas de I.T.C.	24
CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	25
1) Cristais Impurificados com Pb^{++}	25
2) Processo de Agregação.....	29
3) Outros Ions Divalentes.....	31
CAPÍTULO IV - RESULTADOS TEÓRICOS E DISCUSSÃO.....	55
a) Modelo Microscópico para os Picos B e C.....	55
b) Modelo Tentativo para o Pico D.....	69
c) Os Agregados de Maior Complexidade.....	72
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	74
REFERÊNCIAS.....	76

INTRODUÇÃO

O estudo de defeitos em sólidos iônicos vem se desenvolvendo há várias décadas. Entre os defeitos mais estudados estão aqueles causados por íons aliovalentes: íons M^{+++} nos fluoretos de alcalinos terrosos e os íons M^{++} nos halogenetos alcalinos. A introdução desses íons nos halogenetos alcalinos leva à formação de dipolos elétricos e elásticos, vacâncias isoladas, aglomeradas (dímeros, trímeros, etc.) e ao aparecimento de novas fases como $(MCl_2)_x (NaCl)_y$ no NaCl conhecidas como fase Suzuki. Entre os íons divalentes estudados estão todos os alcalinos terrosos, desde o Be^{++} ao Ba^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} , Sn^{++} , Eu^{++} , Sm^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Co^{++} . Os cristais mais estudados são o NaCl e KCl.

Neste trabalho abordamos problemas relacionados com os cristais acima usando técnica de relaxação dipolar e absorção ótica, o que nos permitiu estudar a presença de defeitos, seus processos de agregação, a cinética microscópica de reorientação e algumas observações sobre os processos de difusão.

Nossa motivação inicial surgiu ao tentarmos melhor entender o processo inicial de agregação dos dipolos formados pelo íon divalente e a vacância que lhe está associada. Esse processo de

associação tem sido motivo de bastante discussão ultimamente. Aparentemente agregados de mais do que dois desses dipolos tem momento dipolar nulo o que impossibilita a distinção entre os seus diversos graus de associação. A presença de um anionte de menor raio iônico na formação desses complexos poderia contribuir para essa distinção.

Portanto, os cristais que iniciamos estudar foram os de NaCl contendo (no sal fundido) 2% de NaF e íons divalentes. Entre os diversos íons divalentes escolhemos o Pb^{++} pois este apresenta uma banda de absorção ótica no u.v.

Os problemas que surgiram nesse estudo fizeram com que mudássemos nosso objetivo inicial e este trabalho passou a abordar o seguinte:

- a) Descrição de 3 novos picos de relaxação dielétrica observados em nossos cristais.
- b) Os processos microscópicos que explicam dois dos novos processos de relaxação a baixa temperatura.
- c) Explicação tentativa do pico de mais baixa temperatura.
- d) Processos de agregação do íon Pb^{++} com o anion F^- e o espectro de absorção ótica.
- e) Processo de precipitação em $NaCl: F^-$ e $KCl: F^-$.

OS RESULTADOS QUE OBTIVEMOS NOS PERMITIRAM CONCLUIR O SEGUINTE:

- 1- A presença do íon F^- como vizinho do íon divalente permite distinguir os diversos processos microscópicos de frequência ω_0 , ω_3 e ω_4 .

Em cristais puros de NaCl dopados com íons divalentes o único pico de I.T.C. é composto pela associação de ω_0 , ω_3 e ω_4 , com tempos de relaxação $\frac{1}{\lambda_1}$ e $\frac{1}{\lambda_2}$ dados por:

$$\lambda_{1,2} = 2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4 \pm \left[(-2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right]^{1/2}$$

Em nosso sistema ω_1 e ω_2 são distinguíveis na aproximação: $\omega_0 > \omega_3$ e ω_4 .

2- O pico de mais baixa temperatura é possivelmente devido a reorientação de um par de vacâncias de sinal oposto.

3- O tratamento térmico mostra que preferencialmente os íons de Pb^{++} se agregam de forma irreversível (na temperatura ambiente) aos íons de F^- mantendo o momento dipolar elétrico.

4- Que os íons de Pb^{++} formam agregados com banda de absorção ótica característica no u.v. indicando a presença simultânea de íons F^- . Como tais agregados se formam somente por aquecimentos acima de 50°C concluímos que nessas condições o Pb^{++} e F^- difundem simultaneamente na rede de modo a formar uma nova fase que tanto poderá ser PbF_2 como um eutético de PbF_2 e NaCl. Esse enfoque encontra suporte nos resultados obtidos em KCl.

CAPÍTULO 1

PROPRIEDADES DOS ÍONS DIVALENTES NA REDE DE NaCl

Neste capítulo iremos fazer um apanhado geral dos resultados já publicados que são relevantes para nosso estudo.

Neste trabalho estudamos a relaxação dielétrica de cristais de NaCl dopados (no sal fundido) com 2% de NaF e 0,1% de íons divalentes.

Através de resultados da relaxação dielétrica e das propriedades óticas desses cristais pudemos concluir que uma parcela apreciável dos íons divalentes acha-se associada a íons F^- .

a) Considerações Gerais

As propriedades de cristais de NaCl puros e dopados com grande variedade de impurezas são bem conhecidas.

Quando puros, os cristais de NaCl são isolantes elétricos e transparentes à radiação eletromagnética num intervalo grande do espectro (de 200 nm a 200 cm^{-1}). Acima de 200 nm a radiação cria excitons (defeitos eletrônicos) e abaixo de 200 cm^{-1} são excitados fonons próprios do cristal.

Aquecendo-se NaCl puro introduz-se defeitos de natureza puramente termodinâmica sendo predominante as vacâncias de íons positivos e as de íons negativos. Tais defeitos são conhecidos

como defeitos Schotky e são gerados aos pares nos cristais puros para que sua eletroneutralidade seja mantida. A criação de defeitos do tipo Frenkel, que consiste de uma vacância e um íon intersticial, não é um processo dominante em NaCl.

A presença da vacância permite que os íons da rede se tornem móveis, isto é, há lugares disponíveis na rede para onde os íons positivos ou negativos podem saltar. Portanto diz-se que essas vacâncias são móveis e que são os portadores quando se estabelece uma corrente elétrica nesses cristais. Porém, a condução elétrica é praticamente devido a mobilidade dos íons positivos apesar da existência dos dois tipos de vacâncias. Portanto NaCl é essencialmente um condutor cationico de baixa condutividade (intervalo entre banda de condução e banda de valência é de 6.0 eV)⁽¹⁾ em contraste com os condutores superionicos como o Li_3N , muito estudado atualmente.

Condutividade é frequentemente medida por métodos a.c. ou d.c. Os resultados mais recentes de condutividade permitem conhecer os parâmetros das energias de formação e mobilidade^(2,3).

Infelizmente não é possível obter cristais de NaCl completamente puros. Cristais considerados "puros" podem conter diversas impurezas com concentração de 1 ppm. A presença desses defeitos pode mudar as propriedades óticas e elétricas dos cristais. As propriedades óticas mudam, por exemplo, quando o defeito tem massa ou propriedades eletrônicas diferentes das do íon da rede. Exemplos de defeitos com essas propriedades são: centro F, Sm^{++} , H^- , H^0 , Pb^{++} , Eu^{++} , OH^- , etc. As propriedades de condução iônica são afetadas se há vacâncias na rede. Essas vacâncias aparecem

como uma consequência da presença de impurezas aliovalentes tais como Ca^{++} , Pb^{++} , S^{--} , CO_3^{--} , etc.

As polarizabilidades elétrica e elástica podem ser alteradas pela presença de defeitos se os mesmos possuírem momentos de dipolo elétrico e elástico como por exemplo Li^+ (o qual entra na rede substitucionalmente mas fora de centro), OH^- e o par íon divalente-vacância.

Para o estudo desses defeitos usa-se muitas técnicas sendo as mais comuns absorção ótica, E.P.R., efeito Raman, relaxação dielétrica e anelástica, efeito mecanico-ótico.

b) O Íon Divalente na Matriz de NaCl

Vamos dar ênfase ao íon divalente como impureza por se tratar do defeito estudado neste trabalho.

Quando íons divalentes M^{++} , são introduzidos na rede, ocupam posição substitucional, isto é, ocupam o lugar de um íon de Na^+ . Para que seja mantida a neutralidade elétrica do cristal é necessário que um outro íon de Na^+ não esteja presente na rede ficando no seu lugar uma vacância de íon positivo. Portanto um cristal de NaCl impurificado com íon divalente M^{++} tem dois tipos de defeito: um íon M^{++} e uma vacância $\boxed{+}$, como mostra a figura abaixo.

Como esses defeitos estão na rede, um em relação ao outro é de máxima importância para o nosso problema.

Em temperaturas elevadas uma grande porcentagem dessas vacâncias movem-se livremente pelo cristal tornando-o mais condutor. A fração livre depende da energia de ligação entre a vacância e o íon divalente. A energia de ligação é composta principalmente das componentes eletrostática e elástica. Nesse aspecto é conveniente mencionar que os raios iônicos dos diversos íons envolvidos afetam essa energia de ligação. A Figura 1 mostra como varia o grau de associação p com a temperatura para esses dois defeitos⁽¹⁾. O grau de associação p é definido por:

$$p = \frac{[M^{++} \boxed{+}]}{[M^{++}]}$$

FIGURA 1

As curvas I, II e III correspondem a 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} molar respectivamente do íon divalente. G_1 é a energia de Gibbs de associação.

Na temperatura ambiente praticamente todas as vacâncias acham-se associadas aos respectivos íons divalentes e é nesse sentido que iremos estudar esse par de defeitos. No estado associado portanto temos um novo defeito chamado defeito impureza — vacância (I-V) mostrados na Figura 2.

FIGURA 2 - As duas posições de estado ligado para uma vacância na rede de NaCl impurificado com íon divalente. a é o parâmetro de rede.

São considerados estados associados somente os mostrados na Figura 2, isto é, aqueles em que a vacância está numa das seguintes posições:

1) a uma distância $a\sqrt{2}$ do íon divalente chamada posição n.n. Há 12 dessas posições no NaCl.

2) a uma distância $2a$ do íon divalente chamada posição n.n.n. Há 6 dessas posições no NaCl.

3) a uma distância $a\sqrt{6}$ do íon divalente chamada posição n.n.n. Há 24 dessas posições.

Esta última posição só recentemente tem sido considerada por P. Dansas⁽⁴⁾. Os outros autores já a consideram um estado livre da vacância.

Neste trabalho iremos considerar somente as posições n.n. e n.n.n. Nessas posições da vacância o defeito I-V tem o módulo do momento dipolar elétrico dado por $p_{nn} = ea\sqrt{2}$ e $p_{nnn} = 2ea$ respectivamente. Além do dipolo elétrico esse defeito tem momento de dipolo elástico de

simetria ortorrômbica 110 quando na configuração n.n. e simetria tetragonal quando na configuração n.n.n.

A simetria do dipolo elástico pode ser estudada pela técnica de atrito interno^(5,6).

c) A Reorientação do Dipolo I-V no Campo Elétrico

Considerando que a vacância pode estar somente em posições n.n. e n.n.n. o dipolo I-V pode mudar sua orientação através das seguintes transições n.n. $\rightarrow$ n.n. com frequência de salto ω_1 , n.n.n. $\rightarrow$ n.n. com frequência de salto ω_3 , n.n. $\rightarrow$ n.n.n. com frequência de salto ω_4 , e troca direta entre o íon divalente e uma vacância na posição n.n., a qual chamamos de transição n.n. $\rightarrow M^{++}$, com frequência de salto ω_2 .

Os valores da frequência de salto dependem da matriz e do íon divalente, porém em todos os casos são processos termicamente ativados. Isto significa que, para esses íons mudarem de posição precisam vencer uma barreira de potencial de altura H sendo ω_0 sua frequência de tentativa como mostra a Figura 3. ω_0 é da mesma ordem da frequência dos fonons óticos do cristal.

FIGURA 3

O processo de troca de posição do íon é totalmente clássico e dado por:

$$\omega = \omega_0 \exp (-H/KT)$$

conhecido como processo de Arrhenius.

Numa aproximação grosseira ao problema das frequências tomemos o seguinte exemplo: um cristal de NaCl impurificado com Ca^{++} . Nesse caso podemos dizer que, na temperatura ambiente a vacância se movimenta ao redor do íon divalente rapidamente enquanto este permanece em repouso, isto é, ω_1 , ω_3 e ω_4 são muito maiores que ω_2 . Poderíamos pensar que a vacância "gira" ao redor do íon divalente e que o íon divalente salta na vacância com baixa frequência. Tal imagem desse sistema foi obtida comparando-se resultados de medida de difusão do íon divalente e de perda dielétrica. A difusão que é essencialmente dominada pela frequência ω_2 , apresenta energia de ativação medida experimentalmente de 0,96 ev⁽⁷⁾. Esse valor é muito maior do que os valores de energia de ativação (0,6 ev) obtidos por perda dielétrica a qual mede essencialmente a rotação da vacância, isto é, ω_1 , ω_3 ou ω_4 .

Como já mencionamos anteriormente o complexo I-V se reorienta sob a ação de um campo elástico uniaxial ou sob a ação de um campo elétrico. Vamos primeiro analisar o caso de reorientação sob a ação de um campo elétrico.

Antes de passarmos às equações que regulam esse processo podemos entender o que ocorre considerando por exemplo as 12 posições n.n. as quais tem mesma probabilidade de ocupação antes da aplicação do campo elétrico. Na Figura 4 temos representados quatro planos do cristal com as doze posições equivalentes e com o íon divalente na origem.

FIGURA 4

Considerando que as 12 posições n.n. podem ser representadas por poços de energia de profundidade H_{nn} , depois da aplicação do campo teremos: no plano a as vacâncias terão energia $H_{nn} - E_{ea}$, no plano b terão energia H_{nn} e no plano c $H_{nn} + E_{ea}$. Portanto a aplicação do campo elétrico provoca uma redistribuição da população de vacâncias. No caso em análise essa redistribuição é pequena pois $H_{nn} \gg E_{ea}$, porém suficiente para dar os efeitos de perda dielétrica e I.T.C.

O problema completo foi estudado por Lidiard⁽⁸⁾ que encontrou expressões matemáticas para a dependência com o tempo das concentrações de vacâncias nas posições n.n. e n.n.n. em função do campo elétrico aplicado a.c. ou d.c. e das frequências de pulso ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 , e fornecem soluções para essas equações para o caso do campo elétrico a.c. Para o caso do campo elétrico d.c. a solução foi dada por R.W. Dreyfus⁽⁹⁾ e expressa a polarização $P(t)$ e a densidade de corrente $j(t)$ da seguinte maneira:

$$P(t) = P_1(1 - e^{-\lambda_1 t}) + P_2(1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1)$$

onde λ_1 e λ_2 são as duas constantes de tempo necessárias para descrever o processo de relaxação.

$$j(t) = \frac{dP(t)}{dt} = P_1 \lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + P_2 \lambda_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (2)$$

onde:

$$P_1 = \frac{4a^2 e^{2NiE}}{3KT(2 + \frac{\omega_4}{\omega_3})(\lambda_1 - \lambda_2)} \times \left[2(\omega_0 + \omega_4) - \lambda_2(1 + \frac{\omega_4}{\omega_3}) \right] \quad (3)$$

$$P_2 = \frac{4a^2 e^{2NiE}}{3KT(2 + \frac{\omega_4}{\omega_3})(\lambda_1 - \lambda_2)} \left[\lambda_1(1 + \frac{\omega_4}{\omega_3}) - 2(\omega_0 + \omega_4) \right] \quad (4)$$

com:

$$\lambda_{1,2} = 2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4 \pm \left[(\omega_0 + \omega_4 - 2\omega_3)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 \quad (6)$$

e Ni é a concentração de impurezas com vacâncias nas posições n.n. e n.n.n.

Portanto, numa dada temperatura a corrente de polarização será composta de "duas correntes". Uma polarização rápida cuja constante de tempo será λ_1 e outra lenta cuja constante de tempo será λ_2 .

Se o campo elétrico aplicado for alternado haverá uma defasagem δ entre a tensão aplicada e a corrente. Lidiard⁽⁸⁾ e Dreyfus⁽⁹⁾ discutiram esse problema e mostraram que:

$$\text{tg } \delta = \frac{32\pi a^2 e^{2N}}{eKT(\lambda_1 - \lambda_2)} \left[\frac{2(\omega_0 + \omega_4) - \lambda_2(1 + \omega_4/\omega_3)}{\lambda_1/\omega + \omega/\lambda_1} + \frac{\lambda_1(1 + \omega_4/\omega_3) - 2(\omega_0 + \omega_4)}{\lambda_2/\omega + \omega/\lambda_2} \right] \quad (7)$$

que é simplesmente a soma de dois picos de Debye com tempos de relaxação λ_1^{-1} e λ_2^{-1} . λ_1 e λ_2 só dependem da temperatura porque cada $\omega = \omega_0 \exp(-H/KT)$. Então, numa dada temperatura λ_1 e λ_2 são constantes.

O comportamento de orientação (e de desorientação) dipolar elétrica dos dipolos I-V pode, portanto, ser resumido da seguinte forma: dada as frequências ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 , que são os parâmetros que representam o movimento microscópico do defeito, a resposta macroscópica é dada somente por duas combinações dessas frequências:

$$\lambda_1 = 2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4 + \left[(\omega_0 + \omega_4 - 2\omega_3)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$\lambda_2 = 2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4 - \left[(\omega_0 + \omega_4 - 2\omega_3)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right]^{1/2} \quad (9)$$

Portanto, como as frequências ω dependem da temperatura, se mantivermos a temperatura constante a medida da perda dielétrica será dada por uma combinação de λ_1 e λ_2 . O mesmo ocorre com as correntes de polarização e despolarização.

Quando uma medida de perda dielétrica ou de I.T.C. pode dar informações sobre os fenômenos básicos, isto é, sobre ω_1 , ω_2 , ω_3 e ω_4 ?

Os valores médios dessas frequências foram encontrados por Symmons^(10,11) em NaCl impurificado por Mn^{++} por técnica de E.P.R.

$$\omega_1 = 8,41 \times 10^{12} \exp(-0,659(\text{ev})/KT) \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 \omega_2 &= 1,93 \times 10^{12} \exp(-0,601(\text{ev})/KT) \text{ s}^{-1} \\
 \omega_3 &= 7,357 \times 10^{13} \exp(-0,6319(\text{ev})/KT) \text{ s}^{-1} \\
 \omega_4 &= 1,059 \times 10^{14} \exp(-0,6711(\text{ev})/KT) \text{ s}^{-1}
 \end{aligned} \quad (10)$$

e F. Cussó e F. Jaque⁽¹²⁾ mostraram recentemente, usando as relações (3), (4) e (10) que $P_1/P_2 < 5\%$ no intervalo de 80 a 600 K, isto é, a polarização com constante de tempo λ_2 é dominante. O pico de I.T.C. de tal sistema que satisfaz essa condição, quando analisado apresenta um comportamento normal, isto é, pode ser analisado como sendo devido a um único processo de Arrhenius com $\tau_0 = 4,4 \times 10^{-14}$ sec e $E = 0,624$ eV, isto é:

$$\begin{aligned}
 \lambda_2 &= 2\omega_3 + \omega_0 + \omega_4 - \left[(\omega_0 + \omega_4 - 2\omega_3)^2 + 4\omega_3\omega_4 \right]^{1/2} \approx \\
 &\approx \tau_0^{-1} \exp(-H/KT) = 2,27 \times 10^{13} \exp(-0,624/KT)
 \end{aligned} \quad (11)$$

Portanto uma interpretação microscópica dos resultados da análise de uma curva I.T.C. só pode ser feita se uma das seguintes condições ocorrerem:

- se mais do que um pico de I.T.C. ocorrer porque a dependência de ω com T distingue os diversos valores.
- se outra informação independente sobre os ω puder ser obtida (relaxação anelástica, por exemplo).
- se o sistema físico estudado permite uma avaliação teórica da relação entre os diversos ω .

d) Relaxação Anelástica do Dipolo I-V

A técnica da relaxação anelástica consiste na medida da perda de energia quando se aplica uma tensão mecânica no cristal. No nosso caso esse efeito de perda de energia será devido a presença do "dipolo elástico" do par impureza divalente-vacância. Esse par se orienta sob a ação de um campo uniaxial elástico e nesse processo, como a resposta não é instantânea, a orientação do defeito fica atrasada em relação a tensão mecânica aplicada. Espera-se portanto que a relaxação anelástica seja similar a relaxação dielétrica com a diferença de que o campo elástico irá produzir diferentes modos de relaxação, isto é, causará uma diferente repopulação das posições da vacância quando comparada com o caso elétrico. Uma diferença essencial reside no fato de ser o campo elástico um campo tensorial possuindo o dipolo elástico 3 componentes principais (a_1, a_2, a_3)⁽¹³⁾.

A obtenção de informação microscópica do defeito a partir dos dados de relaxação anelástica depende de se poder resolver as equações que determinam as taxas de repopulação das diversas posições disponíveis para o defeito. Esse problema foi resolvido por Dreyfus e Laibowitz para o caso de íons divalentes em NaCl⁽⁵⁾.

Para uma barra de cristal com seu eixo principal na direção 100 ou 111, a relaxação mecânica para tensões aplicadas ao longo desse eixo são governadas pelos tempos de relaxação dados abaixo:

Tensão na Direção 100

Neste caso há 3 modos de relaxação λ_1, λ_2 e λ_3 dados por

$$\lambda_{1,2} = 3\omega_1 + 2\omega_3 + \omega_4 \pm \left[(3\omega_1 - 2\omega_3 + \omega_4)^2 + 2\omega_3\omega_4 \right]^{1/2}$$

$$\lambda_3 = 4\omega_3 + 2\omega_4$$
(12)

Os modos λ_1 e λ_2 são devidos a perturbação introduzida pelo defeito nas constantes elásticas ($S_{11}-S_{12}$) e λ_3 nas constantes ($S_{11}+2S_{12}$). S_{11} e S_{12} são constantes elásticas do cristal cúbico como definidas na referência número 13.

Tensão na Direção 111

Neste caso os tempos de relaxação são dados por 2 modos de relaxação (o terceiro é nulo).

$$\lambda_4 = 4\omega_1 + 2\omega_4$$

$$\lambda_5 = 4\omega_3 + 2\omega_4$$
(13)

O modo λ_4 é devido à perturbação introduzida pelo defeito na constante elástica S_{44} e λ_5 na constante ($S_{11}+2S_{12}$).

É interessante notar que ω_2 , a frequência de salto do íon divalente na vacância não contribui para a relaxação anelástica. Isto é devido ao fato da tensão mecânica ser centro simétrica e portanto não distingue duas posições que diferem por 180° .

Portanto, medidas anelásticas com cristais orientados nas direções 100 e 111 oferecem a oportunidade de medir quatro modos de relaxação λ_1 , λ_2 , λ_4 e λ_5 (λ_3 coincide com λ_5) cada um sendo uma combinação de ω_1 , ω_3 e ω_4 .

Temos então que a relaxação anelástica é um método eficiente para o estudo desses defeitos e que quando associado a técnica de perda dielétrica fornece um resultado completo das

propriedades microscópicas do defeito. Uma característica importante da relaxação anelástica é que pode ser usada para todos os íons divalentes com os quais não se pode aplicar a técnica de E.P.R.

Pode-se medir experimentalmente a perda anelástica por dois processos. Um deles é pelo decrémento da amplitude de vibração para diversas temperaturas de uma barra cristalina como função do tempo após a retirada da excitação. O outro é da medida da amplitude de vibração da barra (em uma de suas frequências próprias) em função da temperatura obtendo-se um pico de perda quando graficamos a amplitude de vibração como função da temperatura. Quando esse processo é simples ele é descrito pela bem conhecida função de Debye:

$$\operatorname{tg} \delta = A \left(\frac{\omega}{\lambda} + \frac{\lambda}{\omega} \right)^{-1} \quad (14)$$

onde: δ = ângulo de perda

ω = frequência de excitação

λ = inverso do tempo de relaxação.

Os resultados mais importantes obtidos a partir de relaxação anelástica são devido a Dreyfus e Laibowitz⁽⁵⁾ e são os seguintes:

a) diminuindo o raio da impureza há um aumento em ω_4 .

b) confirmou os resultados obtidos anteriormente por E.P.R.⁽¹⁴⁾ e teoricamente⁽¹⁵⁾ de que a fração de vacâncias que ocupam lugares n.n.n. aumentam quando o raio da impureza diminui como mostra a tabela abaixo:

	NaCl+CaCl ₂	NaCl+MnCl ₂
$E_{nn} - E_{nnn}$	0,044±0,006 eV	0,02±0,01 eV

e) Ressonância Paramagnética de Elêtrons - Mn⁺⁺ em NaCl e KCl

O íon de Mn⁺⁺, além das propriedades comuns a todos os outros íons divalentes é também um íon paramagnético com seu espectro de ressonância muito bem compreendido em diversas condições de simetria cristalina. As razões acima levaram Watkins a estudar o espectro de R.P.E. desse íon em LiCl, NaCl e KCl⁽¹⁴⁾ encontrando os seguintes espectros: I, II, III₁, III₂ e IV atribuídos ao íon Mn⁺⁺ nas seguintes condições:

I. agregados de íons Mn⁺⁺

II. íon Mn⁺⁺ isolado num sítio cúbico

III₁. Mn⁺⁺ num sítio cúbico perturbado por uma vacância na posição n.n.

III₂. Mn⁺⁺ como em III₁ porém com a vacância na posição n.n.n.

IV. atribuído a associação de um íon de Mn⁺⁺ com outra impureza.

A intensidade relativa dos espectros III₁ e III₂ medida experimentalmente, $\frac{n_1}{n_2}$, é dado por:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{12}{6} \exp(E_1 - E_2)/KT \quad (15)$$

onde os índices 1 e 2 correspondem às posições n.n. e n.n.n. respectivamente.

Os valores encontrados por Watkins para temperatura de 25 °C estão resumidos na tabela abaixo.

	n_1/n_2 (exp)	(E_1-E_2) eV (exp)	E_1-E_2 (teórico) (p/Sr ⁺⁺)
LiCl	7,4	+0,034	-
NaCl	7,4	+0,034	+0,02
KCl	0,65	-0,029	-0,11

Os experimentos de Watkins não permitiram a medida das frequências de pulo ω_1 , ω_3 e ω_4 .

Medindo o espectro de R.P.E. variando a temperatura até 600 °C conseguiu-se seguir o processo de dissociação da vacância e do íon divalente, isto é, a conversão dos espectros III₁ e III₂ no espectro II.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

a) Preparação da Amostra

Foram crescidos cristais de NaCl e NaCl: 2% NaF (no sal fundido) puros e dopados com íons divalentes - Ba^{++} , Pb^{++} , Eu^{++} , Sr^{++} , Sn^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} e Mg^{++} , sendo que o coeficiente de segregação do íon de F^- era de aproximadamente 10 e do íon divalente variava de acordo com o raio iônico. Todos os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski em atmosfera de argônio após os sais serem tratados em alto vácuo durante 12 horas. Os sais usados foram sempre da Merk P.A. Os cristais assim crescidos foram clivados de maneira a se obter placas de espessura não maior que 1 mm e com área não menor que 1 cm^2 . Tais amostras eram tratadas a 720°C no ar durante 10 minutos de modo a dissolver qualquer tipo de agregado. Em seguida as amostras eram rapidamente esfriadas à temperatura ambiente sendo o tempo gasto para a temperatura variar de 720°C à temperatura ambiente não maior que 1 minuto.

Imediatamente após o resfriamento aplicava-se eletrodo de prata coloidal nas faces de maior área da amostra as quais em seguida eram colocadas no criostato (Figura 5) onde se efetuava

FIGURA 5 - Criostato usado para medida de I.T.C. Medidas em milímetros. A parte externa é de latão e a amostra se localiza dentro de um envólucro de cobre. A isolação é mantida somente no topo do criostato. A suspensão do envólucro e o terminal de contacto são em aço inox. O criostato mantém vácuo de 10^{-6} mmHg.

vácuo de 10^{-5} mmHg.

b) Resultados da Análise Química

O íon divalente foi analisado pelo método de absorção atômica e o íon F^{-} através de eletrodo seletivo. A tabela abaixo mostra o resultado da análise de alguns cristais.

Nº do Cristal	Concentração no sal fundido em %		Concentração no cristal em %	
	F^{-}	M^{++}	F^{-}	M^{++}
489 (F^{-} e Pb^{++})	2	0,2	0,22	0,04
485 (F^{-} e Pb^{++})	2	0,08	0,13	0,02
544 (F^{-} e Ca^{++})	2	0,2	0,42	0,10

O coeficiente de segregação é muito maior para os íons de raio iônico muito diferente daquele da matriz isto é, do íon Na^{+} . O íon divalente que mais facilmente se incorpora é o Ca^{++} e o mais segregado é o Ba^{++} .

c) Procedimento de Medida

1. Técnica de I.T.C. (Corrente Termo-Iônica)

A amostra era polarizada aplicando-se campo elétrico d.c. da ordem de 2 kV/mm durante 10 minutos nas temperaturas onde ocorriam os máximos de corrente como mostra a figura seguinte.

FIGURA 6

Após a amostra ter sido polarizada permanecia a 77 K até que toda polarização atômica e eletrônica relaxasse. Em seguida a amostra era aquecida com uma taxa da ordem de 0,03 K/seg.

As curvas de I.T.C. assim obtidas foram analisadas de maneira a ser descrita.

2. Espectros Óticos

Os espectros de absorção ótica foram medidos em um espectrofotometro Cary 17 da forma usual em diversas temperaturas. Medidas até 77 K foram obtidas usando-se um criostato com janelas de quartzo. Nenhuma variação apreciável foi observada nos espectros de absorção ótica quando variou-se a temperatura de 300 K a 77 K.

d) Análise das Curvas de I.T.C.

A expressão para a corrente $i(T)$ de despolarização da amostra devido a desorientação dipolar é a seguinte^(1,6):⁽¹⁶⁾

$$i(T) = \frac{Np^2\alpha E_p}{K T_p} \left[\tau_0 \exp\left(\frac{H}{KT}\right)^{-1} \exp \left[-\int_0^T \left[b\tau_0 \left\{ \frac{H}{KT} \right\}^{-1} dT' \right] \right] \right] \quad (15)$$

onde N = número de dipolos;

p = momento de dipolo;

α = fator geométrico que depende das possíveis orientações do dipolo;

E_p = campo de polarização;

T_p = temperatura de polarização;

b = taxa de aquecimento.

A área delimitada pela corrente $i(T)$ é proporcional à medida da polarização da amostra. Um fato que devemos sempre ter em mente é que o espectro de I.T.C. não depende da direção do campo em relação aos eixos cristalinos.

Para analisar os espectros de I.T.C. de modo a se obter τ_0 e H para os diversos picos usamos um programa desenvolvido por M. Siu Li⁽¹⁷⁾ para calculadora HP-9820A da Hewlett Packard com gráfico.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo trata da descrição dos resultados experimentais obtidos pela técnica de I.T.C. e absorção ótica em cristais de NaCl dopados com fluor e diversos íons divalentes. Devido a grande quantidade de informação obtida vamos dividir este capítulo em:

1. Cristais impurificados com Pb^{++}
2. Processo de agregação
3. Outros íons divalentes.

1. Cristais impurificados com Pb^{++}

Cristais de NaCl contendo somente Pb^{++} como impureza apresenta apenas um pico de I.T.C. em 216 K e um espectro de absorção ótica com uma banda em 272 nm como mostram as Figuras 7 e 8. Se esses cristais são mantidos na temperatura ambiente durante várias horas o espectro de I.T.C. da Figura 7 decresce sendo que não aparece nenhuma outra relaxação. Como resultado dessa agregação a banda de absorção ótica decresce desenvolvendo-se uma banda de absorção ótica mais larga no lado de baixa energia da banda de

272 nm como mostra a Figura 8. Esses resultados são devidos a agregação entre os íons de Pb^{++} formando agregados de várias ordens. O processo de agregação ainda não está devidamente esclarecido (18,19,20).

A Figura 9 mostra o espectro de I.T.C. do cristal de NaCl contendo como impureza íons de F^- e Pb^{++} . O processo de obtenção desse espectro de I.T.C. está descrito no capítulo anterior. Os quatro picos de I.T.C. obtidos são indicados pelas letras A, B, C e D no sentido de mais alta para mais baixa temperatura. Os picos B, C e D nunca foram observados antes e o pico A é atribuído ao íon de Pb^{++} não perturbado pelo íon F^- . Esses novos picos de I.T.C. têm as seguintes propriedades:

a) Se os cristais são mantidos a temperatura ambiente por várias horas o pico A decresce e os picos B e C crescem enquanto o pico D se mantém constante.

b) Em cristais cuja concentração de F^- é grande comparada à concentração de Pb^{++} ($\text{NaCl} + 0,13\% \text{F}^- + 0,02\% \text{Pb}^{++}$) a soma das áreas sob os picos A, B e C se mantém constante ($A+B+C = \text{constante}$) durante o processo de agregação. Quando a concentração de Pb^{++} aumenta ($\text{NaCl} + 0,22\% \text{F}^- + 0,037\% \text{Pb}^{++}$) essa soma decresce durante o processo de agregação. As Tabelas 1 e 2 e as Figuras 10 e 11 mostram a evolução desses picos com o tempo de tratamento térmico na temperatura ambiente.

c) O espectro de absorção ótica desses cristais também mostra a presença de fluor. Os cristais resfriados rapidamente de 720°C mostra, além da banda de absorção ótica em 272 nm, uma outra banda em 262 nm. Essa nova banda de absorção ótica cresce

durante o processo de agregação enquanto que a banda de 272 nm decresce como mostra a Figura 12. O crescimento desse pico de absorção ótica de 262 nm está diretamente relacionado com o crescimento dos picos B e C do espectro de I.T.C.

d) Tratando esses cristais em temperaturas acima de 50°C porém inferior a 100 °C os picos A, B e C decrescem tornando-se praticamente nulos após algumas horas enquanto que o pico D permanece inalterado como mostra a Figura 13.

e) Simultaneamente ao decréscimo dos picos A, B e C decresce também as bandas de absorção ótica em 272 e 262 nm. Agregados de ordem superior resultam desse processo o que se manifesta através do aparecimento de uma nova banda de absorção ótica em 236 nm como mostra a Figura 14. Esses agregados, diferentemente do que acontece com cristais que contem apenas Pb^{++} , mostram essa absorção no ultra-violeta indicando que tais agregados contem íons de F^- . Esses agregados são devidos à difusão dos íons de Pb^{++} e possivelmente também do íon F^- . Esse resultado nos levou a medir o espectro de absorção ótica do cristal de $KCl : F^- : Pb^{++}$ onde observamos que, mesmo quando os cristais eram rapidamente esfriados de alta temperatura para temperatura ambiente, apresentam apenas bandas de absorção ótica devido a presença de agregados como mostra a Figura 15. Portanto, nesses cristais, observa-se rapidamente os produtos finais da agregação diferentemente do que ocorre quando a matriz é NaCl. Comparando os parâmetros de rede do KCl (6,29 Å) e NaCl (5,63 Å) podemos observar que o processo de difusão é facilitado na rede do KCl.

f) Foi feito análise do espectro de I.T.C. desses cristais

da maneira descrita no capítulo anterior (Figuras 24, 25, 26 e 27) e o resultado nos mostra que a energia de ativação H decresce do pico A para o pico D enquanto o τ_0 não sofre mudanças substanciais como mostra a Tabela 3. Portanto podemos atribuir o decréscimo na temperatura dos picos (Tabela 3) devido principalmente ao decréscimo das barreiras de energia.

g) O pico D não está diretamente relacionado com íon de Pb^{++} pois todos os processos de agregação não contribuem para o seu decréscimo. Fazendo tratamento térmico dos cristais em temperaturas acima de $100^\circ C$ o pico D decresceu sem, entretanto, introduzir qualquer mudança no espectro ótico desses cristais.

TABELA 1 - Variação da polarização de cada pico de I.T.C. com o tempo de tratamento térmico na temperatura ambiente ($22^\circ C$) do cristal: $NaCl + 0,13\% F^- + 0,02\% Pb^{++}$.

Tempo (horas)	Polarização $\sigma = Np^2 E / 3KT_P$ em $C/m^2 \times 10^7$				(A+B+C)	C/D	$\frac{n-36}{n}$
	A	B	C	D			
0,0	75	40	85	74	200	2,12	0,52
1,5	62	42	88	72	192	2,09	0,42
3,0	58	49	96	76	203	1,96	0,38
5,0	54	50	100	77	204	2,0	0,33
8,0	46	51	101	78	198	1,98	0,22
12,0	42	54	104	77	200	1,92	0,14
16,0	40	55	108	77	203	1,96	0,10
26,0	36	56	109	77	201	1,95	--
31,5	33	56	108	75	197	1,93	--
45,5	33	55	108	76	196	1,96	--

TABELA 2 - Variação da polarização de cada pico de I.T.C. com tempo de tratamento térmico na T.A. (22 °C) do cristal: NaCl + 0,22% F⁻ + 0,037% Pb⁺⁺.

Tempo (horas)	Polarização $\sigma = N_p^2 E/3KT_p$ em C/m ² x 10 ⁷					
	A	B	C	D	A+B+C	C/B
0,0	397	55	79	88	531	1,44
2,0	345	68	102	88	515	1,50
6,5	311	77	131	90	519	1,70
14,5	294	85	137	86	516	1,61
23,0	263	92	145	87	500	1,58
37,5	225	100	158	88	483	1,58
131,5	135	111	169	90	415	1,52
169,0	135	103	166	88	404	1,61

2. Processo de Agregação

O processo de agregação entre o íon de Pb⁺⁺ e o íon F⁻ é indicado pela conversão, à temperatura ambiente, do pico A em B e C bem como pela conversão da banda de absorção ótica de 272 nm à banda de 262 nm. Um íon livre de Pb⁺⁺ (pico A) ao se difundir na rede encontra um íon F⁻ convertendo-se em outro defeito o qual é responsável pelos dois picos B e C. Esse processo de agregação irreversível pode ser fenomenologicamente descrito pela equação:

(Defeito do pico A + F⁻ $\longrightarrow$ Defeito do pico B + Defeito do pico C)

Chamando a concentração do pico A de n e a de íons F⁻ de

de f a seguinte equação pode ser escrita:

$$\frac{dn}{dt} = -\beta n f \quad (17)$$

onde β é uma constante que depende da temperatura de tratamento térmico. Mas

$$f = f_0 - (n_0 - n) \quad (18)$$

Substituindo (18) em (17)

$$\frac{dn}{dt} = -\beta n [f_0 - (n_0 - n)] = -\beta n^2 + \beta (n_0 - f_0) n$$

$$\frac{dn}{n^2 - n(n_0 - f_0)} = -\beta dt, \text{ integrando temos:}$$

$$\frac{1}{\alpha} \log \frac{n-\alpha}{n} \Big|_{n_0}^n = -\beta t \quad \text{com } \alpha = (n_0 - f_0)$$

$$\log \frac{f_0}{n_0} - \log \frac{n-\alpha}{n} = \alpha \beta t \quad (19)$$

onde n_0 e f_0 são os valores iniciais de n e f respectivamente.

Os dados da Tabela 1 obedecem a equação (17) como mostra a Figura 16 (curva indicada pelo nº 1) onde $\alpha = 36$, sendo obtido do gráfico da Figura 10. O desvio observado ocorre quando a concentração de F^- já decresceu devido a reação $A + F^- \rightarrow B + C$ e a reação entre os íons de Pb^{++} passa a predominar. Esse fato é bastante acentuado com os dados da Tabela 2 como pode ser observado na curva nº 3 da Figura 16.

A cinética de agregação em temperaturas superiores a ambiente não foi estudada apesar de ser um problema interessante.

3. Outros Íons Divalentes

Os outros íons divalentes estudados incluem os alcalinos terrosos Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++} além do Sn^{++} , Eu^{++} e Zn^{++} . As Figuras de 17 a 23 mostram o I.T.C. dos cristais de $NaCl+NaF$ dopados com esses íons respectivamente. Infelizmente os íons divalentes cujo raio iônico (Tabela 3) diferem muito do raio iônico do Na^{+} tem forte coeficiente de rejeição durante o processo de crescimento dos monocristais.

O estudo dos cristais dopados com esses íons tiveram por finalidade contribuir para o entendimento dos picos B, C e D de I.T.C. Fizemos a análise de alguns desses picos e os parâmetros obtidos estão na Tabela 3. Observa-se imediatamente que:

- a) Os íons divalentes pequenos suprimem o pico B;
- b) em todos espectros observa-se a presença do pico C;
- c) os cristais dopados com Sr^{++} e Ba^{++} não apresentam o pico D. Existe uma forte correlação entre a presença do íon divalente na rede e o pico D. A concentração de íons divalentes é medida através da área dos picos A, B e C. Em outras palavras, o pico D está relacionado com a concentração de íons divalentes na rede;

d) o íon de Sn^{++} cujo raio é muito semelhante ao do Eu^{++} e está entre o raio iônico do Ca^{++} e Pb^{++} , se comporta como um íon pequeno, isto é, como o de Zn^{++} e Mg^{++} por apresentar um pico B muito pequeno. Outra peculiaridade do íon Sn^{++} como impureza é que os cristais que o continha, apresentavam o pico D mesmo que os

cristais fossem resfriados rapidamente de 450°C enquanto que os cristais contendo os outros íons divalentes necessitavam ser resfriados rapidamente de 720°C para que apresentassem o pico D.

Nenhum estudo de agregação foi feito com os cristais impurificados com íons de Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} , Eu^{++} e Sn^{++} .

As tentativas que fizemos em estudar os cristais impurificados com Mn^{++} não foram bem sucedidas por termos encontrado algumas dificuldades sendo a mais importante aquela relacionada com seu tratamento térmico. Os íons Mn^{++} difundem para a superfície reagindo com oxigênio formando MnO quando os cristais são tratados a 720°C no ar.

TABELA 3

Ion	Raio Ionico (A)	Pico A			Pico B			Pico C			Pico D			C/B
		T(k)	H(eV)	τ_o (seg)	T(k)	H(eV)	τ_o (seg)	T(k)	H(eV)	τ_o (seg)	T(k)	H(eV)	τ_o (seg)	
Ba ⁺⁺	1,35	210			143			116			$\tilde{n}$ tem			
Sr ⁺⁺	1,13	$\tilde{n}$ tem			151			120			$\tilde{n}$ tem			1,44
Ca ⁺⁺	0,99	210	0,63	2×10^{-13}	156	0,4	4×10^{-11}	126			103			1,95
Mg ⁺⁺	0,65	204			$\tilde{n}$ tem			126			100			"
Pb ⁺⁺	1,21	216	0,60	$1,3 \times 10^{-12}$	156	0,37	9×10^{-11}	126	0,32	$1,4 \times 10^{-11}$	104	0,30	5×10^{-13}	1,99
Sn ⁺⁺	1,12	212	0,60	$4,0 \times 10^{-13}$	156			128	0,30	2×10^{-11}	107			5,1
Eu ⁺⁺	1,13	211	0,68	$1,0 \times 10^{-14}$	162	0,40	$4,4 \times 10^{-12}$	128	0,34	5×10^{-12}	107	0,26	6×10^{-11}	1,21
Zn ⁺⁺	0,74	218	0,60	$1,5 \times 10^{-12}$	$\tilde{n}$ tem			126			107			"
Na ⁺	0,95													
F ⁻	1,36													
Cl ⁻	1,81													

Obs.: $C/B = \frac{\text{Polarização do Pico C}}{\text{Polarização do Pico B}}$;

$$\frac{A+B+C}{D} = \frac{\text{Polarização do Pico A} + \text{Pico B} + \text{Pico C}}{\text{Polarização do Pico D}}$$

FIGURA 7 - Espectro de I.T.C. de um cristal puro de NaCl contendo Pb⁺⁺. Temos a presença de somente um pico de I.T.C.

FIGURA 8 - Espectro de absorção ótica de um cristal de NaCl puro contendo Pb^{++} para diversos tempos de agregação. Note o desenvolvimento de uma banda ao redor de 290 mμ em função do tempo de agregação.

FIGURA 9 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal contendo Pb^{++} .

FIGURA 10 - Evolução no tempo da área dos picos A, B, C e D durante o processo de agregação de Pb^{++} com F^- . Dados da Tabela I.

FIGURA 11 - Mesmo que a Figura 10, com dados da Tabela 2. À direita do gráfico mostra-se a evolução dos mesmos picos a 50 °C.

FIGURA 12 - Espectro de absorção ótica mostrando a evolução de banda de 262 mμ, indicando a agregação de Pb⁺⁺ com F⁻.

FIGURA 13 - I.T.C. da amostra da Figura 9 após tratamento térmico até 100 °C. Note a sensível redução dos picos A, B e C.

FIGURA 14 - Espectro de absorção ótica do íon Pb^{++} . Após vários dias a T.A. todo o íon Pb^{++} está perturbado pelo íon F^- . Tratamento a 85 °C dá aparecimento a agregados de maior complexidade indicada pela banda a 235 mμ.

FIGURA 15 - Espectro de absorção ótica do íon Pb^{++} após rápido resfriamento mostra a banda a 272 atribuída ao íon Pb^{++} isolado. Note a predominância de banda atribuída a agregados.

FIGURA 16 - Cinética de agregação do íon Pb^{++} com o íon F^{-} de acordo com a equação

curva 1 - ajuste dos dados da Tabela 1.

curva 3 - ajuste dos dados da Tabela 2.

FIGURA 17 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal mis_ to contendo Mg⁺⁺.

FIGURA 18 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal misto contendo Ca^{++} .

FIGURA 19 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal misto contendo Sr^{++} .

FIGURA 20 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo para um cristal contendo Ba⁺⁺. Os picos de baixa temperatura não se identificam mutuamente com aqueles dos cristais contendo Ca⁺⁺.

FIGURA 21 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal misto contendo Sn⁺⁺.

FIGURA 22 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal con-
tendo Eu^{++} .

FIGURA 23 - Espectro de I.T.C. e dependência da temperatura com o tempo de um cristal con-
tendo Zn⁺⁺.

FIGURA 24 - Ajuste dos dados experimentais (pontos) do pico A do cristal misto contendo Pb^{++} à curva teórica de I.T.C. com $H = 0,60$ eV e $\tau_0 = 1,3 \times 10^{-12}$ seg.

FIGURA 25 - Ajuste dos dados experimentais (pontos) do pico B do cristal misto contendo Pb^{++} e à curva teórica de I.T.C. com $H = 0,36 \text{ eV}$ e $\tau_0 = 9,10 \times 10^{-14} \text{ seg.}$

FIGURA 26 - Ajuste dos dados experimentais (pontos) do pico C do cristal misto contendo Pb^{++} à curva $H = 0,32$ eV e $\tau_0 = 1,4 \times 10^{-11}$ seg.

FIGURA 27 - Ajuste dos dados experimentais (pontos) do pico D do cristal misto, contendo Pb^{++} + a curva teórica de I-T.C. com $H = 0,30$ eV e $\tau_0 = 5,4 \times 10^{-13}$ seg.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS TEÓRICOS E DISCUSSÃO

Procuraremos mostrar nesta discussão quais os possíveis modelos microscópicos responsáveis pelos picos B, C e D e que conclusões preliminares podem ser tiradas dos processos de difusão. Dividiremos essa discussão em três partes:

- a) Modelo microscópico para os picos B e C.
- b) Modelos tentativos para o pico D.
- c) Os agregados de maior complexidade.

a) Modelo Microscópico para os Picos B e C

A conversão do pico A em picos B e C mostra claramente que os íons Pb^{++} ao se difundirem na rede caem em armadilhas formadas pelos íons F^- . A difusão dos íons Pb^{++} se dá através da vacância compensadora de carga. Na presença do íon F^- de raio menor que Cl^- , a difusão do íon divalente fica com forte correlação, praticamente impedindo sua difusão⁽²¹⁾. A Figura 28 mostra como se localizam o íon divalente e o íon F^- na rede e a Figura 29 o íon divalente numa matriz pura. O eixo de simetria do defeito passa pelos íons divalente e de fluor, portanto ao longo de uma das

FIGURA 28 - Disposição dos íons divalentes e do íon F^- na rede do NaCl levando ao defeito responsável pelos picos B e C. O plano (100) contém o eixo do defeito - isto é contém o íon M^{++} e F^- . O plano (001) contém o íon F^- e as quatro posições nn da vacância. O íon divalente de raios distintos altera substancialmente a dinâmica da posição nnn. Esta figura deve ser comparada com a Figura 29.

FIGURA 29 - Disposição do íon divalente e vacância na rede de NaCl puro para dois íons divalentes de raios diferentes. O plano (100) contém o íon divalente. O plano (001) tem o íon divalente como seu vizinho próximo, portanto contendo quatro das posições nn . Note que o H , é maior que no caso anterior.

três direções: $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ e $\langle 001 \rangle$.

Devido a aplicação do campo elétrico num desses cristais duas situações podem ocorrer:

- O campo elétrico pode estar ao longo do eixo do defeito. Estão nesta situação $\frac{1}{3}$ do total de dipolos da rede.

- O campo elétrico pode estar perpendicular ao eixo do defeito. Estão nessa situação $\frac{2}{3}$ do total de dipolos da rede.

Esses defeitos são caracterizados por terem quatro posições para a vacância na posição n.n. e 1 na posição n.n.n. As outras 8 posições n.n. e 5 n.n.n. não são acessíveis à vacância devido a diminuição das barreiras de energia causadas pelo íon F^- .

Vamos mostrar que os picos B e C são devidos a relaxação desse defeito. Os defeitos paralelos ao campo apresentam um tempo de relaxação de polarização λ_p^{-1} e aqueles perpendiculares um outro tempo λ_t^{-1} .

a-1) Defeitos com Eixo Perpendicular a Direção do Campo

Tomemos três planos dentro do cristal sendo que um contém o íon divalente, o outro contém o íon F^- e o plano seguinte. Tais planos são perpendiculares ao eixo do defeito $Pb^{++} F^-$. A Figura 30 mostra as possíveis posições para a vacância nesse sistema. O campo elétrico pode estar aplicado somente em duas posições não equivalentes em relação ao defeito, E_t e E_p .

Estamos considerando o campo E_t . As posições da vacância de diferente energia na presença do campo são a, b, c e b'. Antes da aplicação do campo as posições a, b e c tinham a mesma

FIGURA 30

probabilidade de ocupação. Da concentração total N de dipolos, chamemos de n_o e m_o aqueles na posição n.n. e n.n.n. respectivamente, sendo portanto $n_o + m_o = N$. Sem campo aplicado a concentração de dipolos na posição a, b, c e b' será $\frac{2}{3} \frac{n_o}{4}$, $\frac{2}{3} \frac{n_o}{2}$, $\frac{2}{3} \frac{n_o}{4}$ e $\frac{2}{3} m_o$ respectivamente. A aplicação de um campo elétrico pequeno tal que $pE/KT \ll 1$ e $pE \ll H$ (H é a barreira de energia entre duas posições da vacância) tem como efeito somente mudanças nas populações de a e c enquanto que b e b' se mantem constante. Portanto, aplicando-se o campo elétrico as concentrações dos defeitos nas diversas posições vão mudar como mostram as equações abaixo.

$$\frac{dn_a}{dt} = -2n_a \omega_1 (1+\alpha) + n_b \omega_1 (1-\alpha) - n_a \omega_4 (1+\alpha) + m_b \omega_3 (1-\alpha) \quad (20)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -2n_b \omega_1 + 2n_a \omega_1 (1+\alpha) + 2n_c \omega_1 (1-\alpha) - n_b \omega_4 + 2m_b \omega_3 = 0 \quad (21)$$

$$\frac{dm_b}{dt} = -4m_b\omega_3 + n_a\omega_4(1+\alpha) + n_c\omega_4(1-\alpha) + n_b\omega_4 = 0 \quad (22)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -2n_c\omega_1(1-\alpha) + n_b\omega_1(1+\alpha) - n_c\omega_4(1-\alpha) + m_b\omega_3(1+\alpha) \quad (23)$$

Nas equações acima $\alpha = \frac{pE}{KT} = \frac{eaE}{KT}$ e $(1 \pm \alpha)$ resulta do desenvolvimento em série de $\omega = \omega_0 \exp(H \pm \frac{pE}{KT})$ considerando $\frac{pE}{KT} \ll 1$.

Das equações (21) e (22) obtém-se que $\frac{m_b}{n_b} = \frac{\omega_4}{2\omega_3}$ e portanto:

$$\frac{m_0}{n_0} = \frac{\omega_4}{4\omega_3} \quad (24)$$

Das equações (20) a (23) mostra-se também que:

$$\frac{dn_a}{dt} = - \frac{dn_c}{dt}$$

A população nas posições a e c variam no tempo com determinadas "constantes de tempo" dadas pelas seguintes expressões:

$$n_a = \frac{n_0}{6} - n_1(1-e^{-\lambda_1 t}) - n_2(1-e^{-\lambda_2 t}) \quad (25)$$

$$n_c = \frac{n_0}{6} + n_1(1-e^{-\lambda_1 t}) + n_2(1-e^{-\lambda_2 t}) \quad (26)$$

Pode-se mostrar que no nosso caso basta considerar apenas uma constante de tempo, diferentemente do caso quando temos íon divalente sem íon F^- como seu vizinho. Então as equações (25) e (26) ficam:

$$n_a = \frac{n_0}{6} - n_1(1-e^{-\lambda_T t}) \quad (27)$$

$$n_c = \frac{n_o}{6} + n_1 (1 - e^{-\lambda_T t}) \quad (28)$$

$$\text{Então: } \frac{dn_a}{dt} = -n_1 \lambda_T e^{-\lambda_T t} \quad (29)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = n_1 \lambda_T e^{-\lambda_T t} \quad (30)$$

Substituindo as equações (29) e (30) em (20) e (23) temos:

$$T = 2\omega_1 + \omega_4 \quad (31)$$

$$n_1 = \frac{n_o}{3} \alpha \quad (32)$$

A polarização elétrica, P , em função do tempo será

$$P_T(t) = (n_c - n_a) ea = 2n_1 (1 - e^{-\lambda_T t}) 2ea$$

$$P_T(t) = \frac{2}{3} n_o \frac{Ee^2 a^2}{KT} (1 - e^{-\lambda_T t}) \quad (33)$$

Então, depois de longo tempo a polarização será:

$$P_T(\infty) = \frac{4}{3} n_o \frac{Ee^2 a^2}{KT} \quad (34)$$

a-2) Defeito com Eixo Paralelo a Direção do Campo

No caso do campo ser paralelo ao eixo do defeito temos que todas as 4 posições n.n. são equivalentes entre si diferindo, em energia, da posição n.n.n. As equações equivalentes as de número (20) a (23) são:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{dm}{dt} \quad (35)$$

$$\frac{dm}{dt} = -4m\omega_3(1+\alpha) + n\omega_4(1-\alpha) \quad (36)$$

$$\text{com} \quad n = \frac{n_0}{3} + n_1(1 - e^{-\lambda_p t}) \quad (37)$$

$$m = \frac{m_0}{3} - n_1(1 - e^{-\lambda_p t}) \quad (38)$$

Conclui-se dessas equações que:

$$\frac{m_0}{n_0} = \frac{\omega_4}{4\omega_3} \quad \text{e} \quad \text{que} \quad \lambda_p = 4\omega_3 + \omega_4$$

e a polarização será:

$$P_p(t) = 2n_1(1 - e^{-\lambda_p t})e\alpha \quad (39)$$

Cálculo de n_1

Se fizermos $t = \infty$ nas equações (36), (37) e (38) teremos:

$$\frac{dn}{dt} = 0 = \frac{dm}{dt}$$

$$\text{então:} \quad 4m\omega_3(1+\alpha) = n\omega_4(1-\alpha) \quad (40)$$

$$\text{mas:} \quad m = \frac{m_0}{3} - n_1 \quad (41)$$

$$n = \frac{n_0}{3} + n_1 \quad (42)$$

Portanto:

$$4\left(\frac{m_o}{3} - n_1\right)\omega_3(1+\alpha) = \left(\frac{n_o}{3} + n_1\right)\omega_4(1-\alpha) \quad (42)$$

como $\frac{m_o}{n_o} = \frac{\omega_4}{4\omega_3}$, a equação (42) fica:

$$\frac{4\omega_3}{3} m_o [1+\alpha-(1-\alpha)] = n_1 [(4\omega_3+\omega_4)+(4\omega_3-\omega_4)\alpha]$$

$$\frac{8\omega_3}{3} m_o \alpha \approx n_1 (4\omega_3+\omega_4)$$

Então:

$$n_1 \approx \frac{8}{3} m_o \alpha \frac{\omega_3}{4\omega_3+\omega_4} \quad (43)$$

Portanto a equação (39) fica:

$$P_p(t) = \frac{16 m_o}{3} \frac{e^2 a^2 E}{KT} \frac{\omega_3}{4\omega_3+\omega_4} (1-e^{-\lambda_p t})$$

Então, depois de um longo tempo a polarização será:

$$P_p(\infty) = \frac{16 m_o}{3} \frac{e^2 a^2 E}{KT} \frac{\omega_3}{4\omega_3+\omega_4} \quad (44)$$

Tomando em conta que $n_o+m_o = N$ onde N é o número total de defeito, as equações (34) e (44) ficam:

$$P_p = \frac{16}{3} N \frac{\omega_3 \omega_4}{(4\omega_3+\omega_4)^2} \frac{e^2 a^2 E}{KT} \quad (45)$$

$$P_T = \frac{8}{3} N \frac{\omega_3}{4\omega_3 + \omega_4} \frac{e^2 a^2 E}{KT} \quad (46)$$

Numa dada temperatura T a relação entre essas polarizações será:

$$\frac{P_T}{P_P} = \frac{1}{2} + \frac{2\omega_3}{\omega_4} \quad (47)$$

Se vamos comparar os resultados acima com nossos valores experimentais precisamos levar em conta que ω_3 e ω_4 dependem da temperatura. Portanto a relação P_T/P_P obtida na equação (47) só será adequada para essas comparações quando $\omega_3 \gg \omega_4$. Quando ω_4 se tornar da ordem de ω_3 então a relação correta será:

$$\frac{P_T(T')}{P_P(T)} = \frac{\omega_3' (4\omega_3 + \omega_4)^2}{2(4\omega_3' + \omega_4') \omega_3 \omega_4} \frac{T}{T'} \quad (48)$$

Em associação com os picos de I.T.C. devemos tomar em conta também que o inverso dos tempos de relaxação, λ_T e λ_P , serão funções da temperatura.

Um exame das expressões acima mostra que a polarização perpendicular (P_T) é tanto maior quanto for a população nos estados n.n. e seu tempo de relaxação depende de ω_1 . Portanto, podemos chamar a polarização perpendicular de polarização n.n. A polarização paralela dependerá de processos n.n. $\rightarrow$ n.n.n. e portanto será chamada de processo n.n.n.

a-3) Vamos associar o pico C das nossas medidas de I.T.C. à polarização perpendicular e o pico B à polarização paralela. Para que tal associação possa ser feita é necessário que para o defeito em estudo ocorra o seguinte:

$$\omega_1 > \omega_3 > \omega_4 \text{ e } \omega_1' > \omega_3' > \omega_4'$$

Desse modo garantimos que a polarização paralela seja menor do que a perpendicular e também que o pico C seja essencialmente a despolarização no plano das posições n.n. através de saltos

n.n. $\rightarrow$ n.n.

Portanto a introdução do íon F^- como vizinho próximo do íon divalente causa um aumento sensível em ω_1 , ω_3 e ω_4 , como consequência da diminuição das barreiras de energia correspondentes, quando comparado ao que ocorre com o íon divalente sem a presença do íon F^- . Essa redução se faz sentir mais em ω_1 pois nos cristais sem fluor $\omega_3 > \omega_4 > \omega_1$. Essa redução acentuada em ω_1 seria esperada se considerarmos a Figura 24. Também podemos ver que íons divalentes de diferentes raios devem afetar muito pouco esse comportamento pois um deslocamento do íon F^- na direção do eixo do defeito certamente irá afetar mais as frequências ω_4 e ω_3 do que a ω_1 . O acima exposto garante que o pico C deva ter sua energia de ativação bastante independente da natureza do íon divalente presente.

O fato de que o pico C é sempre maior do que o pico B ($P_T > P_p$) é uma indicação que $\omega_3 > \omega_4$. Portanto para íons divalentes de raio pequeno, onde encontramos experimentalmente que o Pico C é muito maior que o pico B, devemos ter $P_T \gg P_p$ o que implica $\omega_3 \gg \omega_4$. Nesse caso, dos íons divalentes de pequeno raio, devemos ter em mente que a principal contribuição para a diferença de energia da vacância entre as posições n.n. e n.n.n. deve provir da interação eletrostática. A energia de interação devido as forças de repulsão deve ficar sensivelmente reduzida. A contribuição eletrostática para a diferença de energia entre as posições n.n. e n.n.n. é apreciável como vemos abaixo:

$$E_{110}^{el} - E_{200}^{el} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) = 1,07 \text{ eV}$$

tomando $a = 2,8 \text{ \AA}$. Se tomarmos a constante dielétrica do cristal esse valor iria para $\approx 0,30 \text{ eV}$. Portanto esperamos que $\omega_3 \approx \omega_4$ para o caso dos íons divalentes pequenos, pois nesse caso a energia eletrostática deve ter papel dominante. Nesse caso teríamos:

Para o caso de íons divalentes grandes aonde aparece o pico B de forma proeminente devemos ter que a diferença de energia entre as posições n.n. e n.n.n. não poderá ser tão grande. Nesse caso $\omega_3 \approx \omega_4$. De fato, a máxima polarização paralela P_p ocorre quando $\omega_3 = \frac{\omega_4}{4}$ e nesse caso o pico C deveria ser igual ao pico B, o que não ocorre. Portanto podemos dizer que os íons maiores vão fazer com que a posição n.n.n. para a vacância tenha uma menor energia. Isso nos parece razoável pois se o íon

divalente aumenta de raio a "energia elástica" de um íon de Na^+ na posição n.n.n. crescerá, isto é, a energia para a vacância na posição n.n.n. diminuirá.

Os nossos resultados ganham coerência se ω_4 depender pouco do raio do íon divalente fazendo com que o processo dominante da despolarização se dê através de ω_4 . Assim o pico B teria uma

posição definida na temperatura para seu máximo. Nos casos intermediários, como é o caso do íon aonde ω_3 e ω_4 diferem, isto é $\omega_3 < \omega_1$ porém $\omega_3 > \omega_4$, o pico B deverá estar composto de dois processos de Arrhenius distinguíveis. Este é o caso do íon Ca^{++} . No caso do íon Pb^{++} aonde o pico B é representado por um único pico de I.T.C., ω_3 e ω_4 devem ser da mesma ordem. Nos íons pequenos $\omega_3 \approx \omega_1 \gg \omega_4$.

Resumindo essa seção podemos dizer que o íon F^- na rede do NaCl age como uma armadilha para a difusão do íon Pb^{++} através do aprisionamento da vacância associada ao íon divalente. O íon F^- faz com que a energia da vacância para posições ao seu redor se ja consideravelmente reduzida. A estrutura dos níveis de energia da vacância ao redor do íon F^- podem ser entendidas pela relaxação dielétrica medida pela técnica de I.T.C. O modelo proposto de defeitos paralelos e perpendiculares ao campo elétrico, deve ser confirmado através de outras técnicas. Está em andamento medidas de relaxação anelástica com esse objetivo.

a-4) Conservação da Polarização

Dreyfus⁽⁹⁾ calculou a polarização devido ao íon divalente, sem fluor, na rede. Como já vimos essa polarização tinha dois tempos de relaxação: $1/\lambda_1$ e $1/\lambda_2$. A cada um desses tempos de relaxação corresponde uma polarização final P_1 e P_2 sendo a soma dada por:

$$P_1 + P_2 = \frac{4}{3} \frac{a^2 e^2 N_E}{KT} \frac{1 + \omega_4/\omega_3}{2 + \omega_4/\omega_3} \quad (49)$$

Do nosso modelo resulta para a soma das polarizações P_T

e P_p o seguinte valor:

$$P_T + P_p = \frac{8}{3} \frac{a^2 e^2_{NE}}{KT'} \frac{\omega_3^*}{4\omega_3^* + \omega_4^*} \left(1 + \frac{\omega_4^*}{4\omega_3^* + \omega_4^*} \right) \quad (50)$$

Esse valor se reduz a

$$\frac{2a^2 e^2_{NE}}{3KT} \quad \text{se} \quad \omega_3 \gg \omega_4 \quad \text{e} \quad \omega_3^* \gg \omega_4^*$$

Portanto para que a polarização total da amostra, a qual é dada pela soma sob as áreas dos picos A, B e C, se mantenha aproximadamente constante basta que a relação $\frac{\omega_4}{\omega_3} < 1$ se mantenha constante mesmo quando o íon de Pb^{++} mude da situação de íon não perturbado para a situação de ter um íon F^- como seu vizinho.

Chamando de $\gamma = \frac{\omega_4}{\omega_3}$ e $\gamma^* = \frac{\omega_4^*}{\omega_3^*}$ a relação entre essas duas polarizações é dada por:

$$\frac{\Delta(\text{Pico A})}{\Delta(\text{Pico B} + \text{Pico C})} = \frac{P_1 + P_2}{P_T + P_p} = \beta = \frac{T'}{2T} \frac{1 + \gamma}{2 + \gamma} \frac{(4 + \gamma^*)^2}{(4 + 3\gamma^*)} \quad (51)$$

Essa relação depende de γ e γ^* como mostra a tabela abaixo, onde $\frac{T'}{T} = 0,74$.

$\gamma = \gamma^*$	β
0	0,74
0,5	0,82
1	0,88

Como vemos uma avaliação da relação $\frac{\omega_4}{\omega_3}$ não pode ser feita devido ao fato dessa relação ser função da temperatura. Porém os valores de β são muito próximos de 1 como se deveria esperar pelos dados experimentais.

b) Modelos Tentativos para o Pico D

O pico de relaxação dielétrica de mais baixa temperatura, o qual chamamos de pico D, foi melhor estudado para os cristais contendo Pb^{++} . Portanto a maior parte de nossos argumentos estão centrados em experiências feitas com os cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{Pb}^{++}$.

Ficou bem estabelecido de nossos experimentos que para obtermos o pico D era necessário que existissem simultaneamente tanto o íon divalente quanto o íon F^- no cristal de NaCl . A Tabela 3 mostra que a intensidade do pico D está relacionada com a concentração total de íon divalente. Convem destacar as seguintes outras propriedades do pico D:

1) τ_0 é da ordem de 10^{12} seg, da mesma ordem que aqueles dos picos B e C.

2) Sua energia de ativação é independente do íon divalente presente e da ordem de 0,3 eV.

3) Quando o íon Pb^{++} difunde na rede o pico D não é perturbado. Portanto o defeito responsável pelo pico D não reage com o íon Pb^{++} como ocorre com o íon F^- . Outra propriedade é a de estabilidade térmica do defeito, mantendo-se estável para temperaturas inferiores a 100°C .

4) Durante o processo de destruição do pico D não se detectou mudança no espectro ótico dos cristais de $\text{NaCl} + \text{F}^- + \text{Pb}^{++}$.

5) Finalmente para sua obtenção é necessário que se resfrie rapidamente os cristais (< 1 minuto) de 720°C para a maioria

dos íons divalentes.

A idéia central de nosso modelo tentativo é o do congelamento de produtos de alguma reação que ocorre em altas temperaturas. O defeito mais comum a altas temperaturas são vacâncias. Procuramos portanto algum defeito que envolvesse vacâncias. Primeiro, nosso defeito terá que ter momento de dipolo elétrico. Examinamos a possibilidade desse defeito ser uma divacância, um par de vacâncias, uma positiva e outra negativa.

Em temperaturas elevadas há suficiente evidência da existência de divacâncias devido a alta concentração de vacâncias positivas e negativas. Nessas temperaturas se estabelece o seguinte equilíbrio:

A evidência da existência dessas divacâncias vem de medidas de condutividade elétrica desses sais. Vemos que a existência de divacâncias está condicionado a alta concentração de vacâncias positivas e negativas. Por rápido resfriamento desses cristais não se encontra evidência de congelamento das divacâncias. Procuramos então uma nova possível fonte de divacâncias cuja reação de equilíbrio pudesse se manter a temperaturas inferiores. A idéia desse nosso argumento é a seguinte: como a reação acima só ocorre em temperaturas muito elevadas, o rápido resfriamento do cristal permitiria a destruição das divacâncias ou termicamente ou por difusão até deslocamentos. Portanto seria importante encontrar uma nova fonte de divacâncias em temperaturas mais baixas.

A equação abaixo poderia ser a nova fonte:

ou

onde M^{++} e F^- são dois íons substitucionais na rede. $\textcircled{MF}^+$ é um novo íon resultante da agregação de dois íons (semelhante ao íon OH^- por exemplo).

O equilíbrio da reação acima poderia ser efetivo ainda em temperaturas que permitissem o congelamento das divacâncias. Evidentemente que essa reação vai depender fortemente da energia de ligação do íon F^- e o íon divalente. Portanto deveríamos esperar que a intensidade do pico D, além de depender da concentração de íons divalentes e de F^- , deve também depender da natureza do íon divalente. Se a energia de ligação entre o íon F^- e o íon divalente for pequena significa que essa reação ocorrerá em temperaturas inferiores.

Talvez esse seja o caso do íon Sn^{++} . Em cristais de $NaCl + NaF$ dopados com Sn^{++} notou-se que o pico D (Figura 21) era bem grande e que para obtê-lo não era necessário que esse cristal fosse resfriado de $720^\circ C$, como ocorria com os outros íons divalentes, sendo $500^\circ C$ suficiente. Por outro lado, entre os fluoretos e cloretos de todas as impurezas usadas, os de Sn^{++} é de mais baixo ponto de fusão.

Apesar das evidências favoráveis do modelo de divacância até agora apresentadas, há um ponto ainda bastante obscuro. Não encontramos evidência para o íon $(MF)^+$ apesar de termos feito medidas de I.T.C. até 4 °K com auxílio do professor M. Siu Li.

Como outra possibilidade que deveria ser estudada posteriormente mencionamos a que nos foi feita pessoalmente pelo professor Fritz Luty. O íon F^- devido ao seu pequeno raio poderia aprisionar vacâncias positivas por razão puramente elástica. O modelo será portanto $\boxed{F^-} \boxed{+}$. Nesse caso a fonte de vacâncias seria dada pela seguinte reação:

Para concluirmos qual será o modelo definitivo ainda será necessário outros tipos de medida.

c) Os Agregados de Maior Complexidade

Como vimos anteriormente, no primeiro estágio de agregação os íons Pb^{++} ficam ligados a íons F^- dando aparecimento aos picos B e C do I.T.C. Agregados de dois dipolos ou maiores, contendo F^- ou não, tem momento de dipolo elétrico nulo.

A agregação somente de íons Pb^{++} em dimeros, trimeros, etc., faz com que apareça uma banda de absorção no lado de baixa energia da banda de 272 nm. Nos cristais contendo F^- todos os íons

Pb^{++} se convertem em agregados com uma absorção ótica característica em 232 nm. Pode-se concluir portanto que os íons Pb^{++} estão associados a íons F^- . Esses tipos de agregados foram obtidos aquecendo-se os cristais acima de 50 °C. Para que tenhamos agregados contendo F^- e Pb^{++} é necessário que acima de 50 °C haja difusão, tanto dos íons Pb^{++} como dos íons F^- ou dos agregados $\text{Pb}^{++} \text{F}^-$. Esse comportamento do íon F^- é não usual devido a pequena mobilidade dos anions na rede cristalina. Esses agregados podem ser constituídos de PbF_2 ou de super-estruturas como no caso das fases Susuki, bem conhecida na precipitação de Cd^{++} em NaCl . Essa superestrutura é cúbica f.c.c. com parâmetro de rede duas vezes a do NaCl . Os íons de Cd^{++} se arranjam na seguinte proporção: $\text{CdCl}_2: 6\text{NaCl}$.

A estrutura dessas fases nos cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{Pb}^{++}$ está em estudo⁽²²⁾.

Neste caso aparentemente, há difusão de F^- e Pb^{++} simultaneamente na rede cristalina. O íon F^- teria sua difusão aumentada quando na presença do íon Pb^{++} e da vacância. A possibilidade de que os íons Pb^{++} difundissem para regiões contendo uma concentração de F^- mais elevada deve ser descartada pois nesse caso algum efeito deveria ocorrer no primeiro estágio de agregação e algum outro pico de I.T.C. deveria crescer. O mais aceitável de nossos resultados é de que após o tratamento térmico a alta temperatura se tenha uma distribuição uniforme de íons F^- na rede cristalina. A agregação dos íons de Pb^{++} e F^- em grandes precipitados deve ocorrer portanto pela migração dos íons Pb^{++} e F^- .

A possibilidade de difusão assistida é um problema interessante que será explorado posteriormente.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho obtivemos os seguintes resultados:

- 1) Observou-se pela primeira vez a transformação da configuração do íon Pb^{++} de uma posição normal da rede para outra perturbada por um íon F^- .
- 2) Identificou-se o íon F^- como uma armadilha para difusão do íon Pb^{++} por técnica de I.T.C. e absorção ótica.
- 3) Foram estudadas as propriedades de relaxação dielétrica dos modelos microscópicos que identificam dois dos nossos picos de I.T.C. observados - pico B e C.
- 4) Um modelo tentativo para o pico de baixa temperatura foi proposto.
- 5) O espectro de I.T.C. de cristais $\text{NaCl}:\text{NaF}$ dopados com íons de diferentes raio iônico e natureza foram estudados e entendidos em seus aspectos gerais.
- 6) O espectro de absorção ótica dos cristais contendo Pb^{++} mostram propriedades interessantes que estão sendo estudadas tendo-se em vista o processo de agregação e a natureza desses precipitados.

7) Uma das observações experimentais mais interessantes foi a de identificação de um pico de baixa temperatura cuja temperatura do máximo não depende da natureza do íon divalente - pico D. O defeito responsável pelo pico D não foi identificado porém algumas sugestões foram feitas.

Como sugestão para futuro trabalho para prosseguir no entendimento desse problema será interessante prosseguir nas seguintes linhas:

a) Estudar a relaxação anelástica do sistema para determinar a simetria desses defeitos.

b) Uso de outros íons de raio pequeno no estudo desses problemas, como por exemplo $\text{KBr} + \text{KCN} + \text{Pb}^{++}$. Assim o íon CN^- pode também ser observado opticamente. Um possível alinhamento dos íons CN^- por pressão uniaxial seria muito interessante.

c) Estudo da cinética de formação dos grandes agregados em temperaturas ao redor de 50°C .

d) Estudo dos agregados por técnicas de raio-X e Raman.

e) Um estudo do processo de agregação no primeiro estágio usando outros íons divalentes que não o Pb^{++} .

f) Estudo por técnicas de EPR de cristais de $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{Mn}^{++}$ ou $\text{NaCl} + \text{NaF} + \text{Eu}^{++}$. Outra possibilidade seria o estudo por NMR do íon F^- .

REFERÊNCIAS

1. Liliard - "Encyclopedia of Physics" - Vol. II. Springer-Verlag (1957).
2. J.H. Crawford e L.M. Slifkin - "Point Defects in Solids". Vol. I. Plenum Press (1972).
3. F. Bénére, M. Bénére e M. Chemla, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1205 (1970).
4. P. Dansas - J. Phys. Chem. Solids, 32 2699 (1971).
5. R.W. Dreyfus e R.B. Laibowitz, Phys. Review, 135, nº 5A, 1413 (1964).
6. K.K. Kim e A.S. Nowick - J. Phys. C: Solid State Phys., 10, 509 (1977).
7. A.N. Murin, S.N. Banasevick e Yu S. Gushko - Soviet Physics - Solid State, 3, nº 8, 1762 (1962).
8. A.B. Liliard - Bristol Conference Report on Defects in Crystalline Solids, 1954. (The Physical Society London, 1955) pag. 283.
9. R.W. Dreyfus - Physical Review, 121, nº 6, 1675 (1961).
10. H.F. Symmons, J. Phys. C: Solid State Phys., 3, 1846 (1970).
11. H.F. Symmons, J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1945 (1971).
12. F. Cussó e F. Jaque - Solid State Communications, 29, 283 (1979).
13. A.S. Nowick e B.S. Berry - "Anelastic relaxation in crystalline solids". Academic Press (1972).
14. G.D. Watkins, Phys. Rev., 113, 79 (1959).
15. F. Bassani e F.G. Fumi, Nuovo Cimento, 11, 274 (1954); M.P. Tosi e G. Guidi, ibid., 8, 584 (1958).
16. C. Bucci e R. Fieschi, Phys. Rev. Letters, 12, 16 (1964).
17. M. Siu Li, Tese de Doutorado - Departamento de Física - IFQSC, USP (1978).
18. S. Unger e M.M. Perlman, Phys. Rev., B, 6, nº 10, 3973 (1972).

19. S. Unger e M.M. Perlman, Phys. Rev. B, 8, 3692 (1974).
20. J.S. Cook e J.S. Dryden, Aust. J. Phys., 13, 260 (1960).
21. S.C. Zilio - Tese de Mestrado - Departamento de Física - IFQSC, USP (1976).
22. C. Pimentel - Departamento de Física - USP, São Paulo - Trabalho em andamento.