

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE, CRESCIMENTO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DO COMPOSTO TERNÁRIO DE ESTRUTURA FLUORITA
 $K_{0,4} Bi_{0,6} F_{2,2}$, UM CONDUTOR SUPERIÔNICO**

Artete Cassanho

**Tese apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para a obtenção do
Grau de "Doutor em Ciências - Área
Tecnologia Nuclear".**

Orientador: Dr. Spero Penha Morato

**São Paulo
1981**

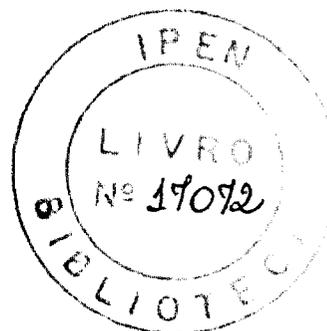
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTABILIDADE, CRESCIMENTO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DO COMPOSTO TERNÁRIO DE ESTRUTURA
K_{0,4} Bi_{0,6} F_{2,2}, UM CONDUTOR SUPERIÔNICO

Arlete Cassanho

Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas
e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção
do grau de "Doutor em Ciências" -
Área Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. Spero P. Morato



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

São Paulo
1981

"Fugit irreparabile tempus"

A Harold Johnson

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N

AGRADECIMENTOS

Quero aqui agradecer às pessoas e instituições que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Howard Guggenheim por me ter iniciado em crescimento de cristais e por ter oferecido as condições (inclusive compra e construção de equipamento) para que o trabalho experimental pudesse ser realizado. Ao Dr. Spero Penha Morato pela orientação, pelas valiosas discussões do trabalho global e por ter possibilitado a conclusão deste trabalho. Ao Prof. Shiguo Watanabe pela orientação inicial, o qual não podendo oferecer mais seu apoio em caráter oficial, não deixou nunca de oferecer seu apoio moral, incentivo e amizade.

Ao Dr. Russ Walstedt que assistiu com as medidas de ressonância magnética nuclear e pelas valiosas discussões a longa distância.

A Donald Banck pela assistência técnica eficaz no projeto e confecção das células de condutividade. Ao Dr. Jim Allen pelo empréstimo de partes do equipamento para as medidas de condutividade. Ao grupo de raios-X do Bell por me permitirem usar as facilidades do laboratório.

Ao Nelson Lima pelas medidas de raios-X (técnica de Guinier).

Ao Bell Laboratories onde o trabalho experimental foi realizado. Ao IPEN pelo suporte financeiro durante o meu estágio no Bell. Ao CNPq pelo fornecimento das passagens aéreas.

A Marilene Vadala e Sergio J.G. de Abreu pela confecção dos desenhos e à Rita pela datilografia.

Aos amigos Dr. Spero Penha Morato, Prof. Shiguo Watanabe e Dr. Howard Guggenheim, um agradecimento especial por me terem dado todo o apoio de que necessitei, pelo incentivo e amizade, principalmente durante o ano que seguiu à saída do Prof. Shiguo do IPEN.

Quero ainda agradecer aos amigos que encontrei no Bell, em especial Marian Macchi, pela amizade sincera e apoio e que fizeram do tempo lá passado um tempo a ser lembrado com saudades.

Síntese, crescimento e estudo das propriedades de transporte do composto ternário de estrutura fluorita $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$, um condutor superiônico.

ARLETE CASSANHO

RESUMO

Condutores superiônicos são sólidos que apresentam condutividade iônica da ordem da condutividade apresentada por sais fundidos. Em geral, tais materiais são caracterizados pela sua alta condutividade iônica e sua baixa energia de ativação para condução, assim como por apresentarem importantes efeitos dinâmicos e efeitos coletivos como revelados pela ausência de modos ópticos da rede bem definidos, fatores pré-exponenciais de ressonância magnética nuclear muito baixos, transições de fase, etc.

Compostos binários de estrutura fluorita, em particular β - PbF_2 têm sido extensivamente estudados. Embora compostos ternários de estrutura fluorita apresentem, à temperatura ambiente, uma condutividade muito mais alta que os compostos binários, esses materiais têm sido até presentemente muito pouco estudados.

No presente trabalho estudamos o composto ternário de estrutura fluorita $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$. O cristal foi sintetizado e crescido pela técnica de fusão por zona e pela técnica de Bridgman. Como já observado para outros materiais de estrutura desordenada (exemplo β -alumina) para esse cristal o método de preparação influencia a condutividade elétrica, sendo que obtivemos à temperatura ambiente, uma condutividade cerca de uma ordem de grandeza maior que o material de mesma composição obtido por outros autores na forma sinterizada.

A condutividade elétrica (supostamente iônica) de cristais puros e dopados com impurezas aliovalentes, medida em função da temperatura pode ser descrita pela lei de Arrhenius no intervalo de temperatura variando entre temperatura ambiente e $-260^\circ C$. De gráficos de $\log \sigma T$ em função do inverso da temperatura foram obtidas energias de ativação que va

riavam entre 0,33 a 0,46 ev. A condutividade aumentou em relação ao cristal puro quando o material foi dopado com PbF_2 e ThF_4 em pequenas concentrações. Já para um cristal dopado com Bi_2O_3 , a condutividade diminuiu. Uma transição de fase detectada pela primeira vez, foi observada por condutividade e confirmada por análise térmica diferencial. Observou-se, também, um efeito de histerese na condutividade quando o material era aquecido acima da temperatura de transição.

Pela primeira vez, para os fluoretos ternários de estrutura fluorita estudou-se o movimento do fluor por ressonância magnética nuclear. Do comportamento do tempo de relaxação spin-rede em função da temperatura obteve-se uma prova indireta da existência de agregados de defeitos pontuais no cristal em estudo, agregados esses que contribuem nesse caso positivamente para a condução iônica.

Synthesis, growth and transport properties of the fluorite structured ternary compound $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$, a superionic conductor.

Arlete Cassanho

A B S T R A C T

Superionic conductors are solids whose ionic conductivities approach those of molten salts. These materials are usually characterized by their high ionic conductivity, low activation energy and important dynamic and collective effects as revealed by the absence of well-defined optical lattice modes, unusual NMR prefactors, phase transitions, etc.

Fluorite structured binary compounds, in particular β - PbF_2 , have recently been the subject of a relatively large number of investigations. Ternary compounds with the fluorite structure present, at room temperature, a much higher ionic conductivity than the binary compounds due to their built-in defects structure. However, these materials have scarcely been studied up to now.

In this work the superionic conductor $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$ single crystal has been studied. Crystals of this material were synthesised and grown by the zone refining and Bridgman techniques. As in other materials with disordered structure (β -alumina) it was observed that the conductivity depends on the method adopted for the material preparation. It was shown that for the crystal grown from the melt, the conductivity was one order of magnitude higher than the conductivity observed in sintered materials obtained by other authors.

The (presumably ionic) electrical conductivity of pure and doped crystals was measured as a function of temperature yielding Arrhenius-like behavior from room temperature to $\sim 260^\circ C$ with an activation energy varying between $\sim 0,33$ to $0,46$ ev. Doping the crystals with bivalent and tetravalent cations was found to increase σ for low dopant concentrations whereas O^{-2} doping was found to decrease σ . A phase transition above $300^\circ C$ not seen before was observed in the conductivity and was confirmed by DTA for the pure crystals.

Hysteresis in σ was observed when the crystal was heated over the transition temperature.

NMR experiments were used for the first time as a probe of fluorine motion on fluorite structured ternary compounds. Spin-lattice relaxation times measured as a function of temperature revealed interesting features that gave indirect evidence of existing aggregates of point defects contributing positively for the ionic conductivity.

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I-1. Considerações Gerais	1
I-2. Avaliação do Estágio atual da Pesquisa de Cristais Superiônicos de Estrutura Fluorita..	9
I-2.1. Cristais Binários de Estrutura Fluorita	9
I-2.2. Soluções Sólidas Ternárias	19
I-3. Aplicações de Condutores de Fluor	21
I-4. Objetivos do Presente Trabalho	22
CAPÍTULO II - FENÔMENOS DE TRANSPORTE: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
II-1. Condutividade Iônica e Difusão	24
II-1.1. Considerações Gerais	24
II-1.2. Concentração de Defeitos	25
II-1.3. Migração de Defeitos Puntuais na Rede Cristalina	29
II-1.4. Condutividade Iônica e Difusão num Material Puro	31
II-1.5. Material Impuro	36
II-1.6. Interação entre Defeitos	37
II-2. Estudo do Transporte Iônico em Cristais	39
II-2.1. Material Puro	39
II-2.2. Material Puro e Material Dopado com Impurezas Aliovalentes	42
II-3. Condutividade Iônica e Ressonância Magnética Nuclear	46
II-3.1. Fundamentos Teóricos de Ressonância Magnética Nuclear	46
II-3.2. Ressonância Magnética Nuclear e Difusão em Sólidos	52

	Pág.
CAPÍTULO III - SÍNTESE E CRESCIMENTO DE "KBiF ₄ "	59
III-1. Introdução	59
III-2. Crescimento de Monocristais	61
III-2.1. Fusão por Zona	62
III-2.2. Técnica de Bridgman	70
III-2.3. Considerações Gerais	75
III-3. Parte Experimental	77
III-3.1. Síntese de KBiF ₄	77
III-3.2. Purificação e Crescimento de KBiF ₄ por Fusão por Zona	79
III-3.3. Crescimento pela Técnica de Bridgman	83
 CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL PREPARADO COMO KBiF ₄	89
IV-1. Introdução	89
IV-1.1. Difração de Raios-X	89
IV-1.2. Análise Química	100
IV-1.3. Densidade	104
IV-1.4. Análise Térmica Diferencial	106
IV-1.5. Resultados e Discussão	107
IV-1.6. Conclusão	109
 CAPÍTULO V - ESTUDO EXPERIMENTAL DE FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM K _{1-x} Bi _x F _{2x+1}	110
V-1. Condutividade Elétrica	110
V-1.1. Parte Experimental	110
V-1.2. Resultados	115
V-1.3. Discussão dos Resultados	132
V-1.3.1. Revisão da Literatura	137
V-1.3.2. Discussão	153
V-2- Ressonância Magnética Nuclear	166
V-2.1. Parte Experimental - Discussão	166

	Pág.
V-3. Comparação entre Ressonância Magnética Nuclear e Condutividade Iônica	175
V-4. Conclusões	178
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	179
APÊNDICE - DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS	182
BIBLIOGRAFIA	187

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I-1. Considerações Gerais

Condutores superiônicos ou eletrólitos sólidos são materiais que, quando ainda no estado sólido, apresentam condutividade iônica da ordem da condutividade apresentada por sais fundidos, isto é, por volta de $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$. A condutividade iônica de materiais no estado superiônico, ao contrário da condutividade de sólidos iônicos considerados como "normais" (cristais como KCl, NaCl, KBr, etc.) não depende fortemente da temperatura, sua energia de ativação sendo, grosseiramente, $Q \lesssim 0,5$ eV/ion. A Figura I-1 compara a dependência da condutividade iônica com a temperatura de materiais superiônicos e sólidos iônicos "normais". Outra característica apresentada por esses ma

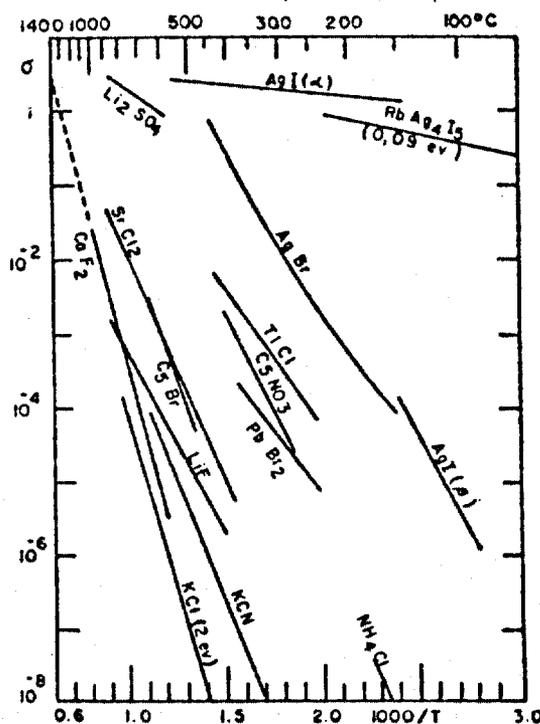


FIGURA I-1 - Condutividade iônica de alguns sólidos iônicos "normais" e de alguns superiônicos.

teriais é a de sua condutividade iônica não sofrer uma descontinuidade quando o material funde, como é o caso com os cristais "normais", cuja condutividade aumenta de várias ordens de grandeza quando ocorre a fusão. A Figura I-2 compara o comportamento da condutividade iônica de ambos materiais antes e após a fusão.

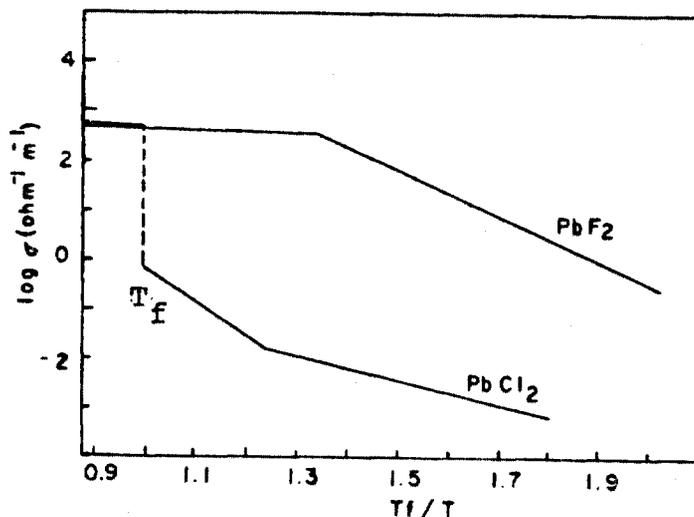


FIGURA I-2 - A condutividade de PbF₂ é comparada à de PbCl₂. Os dados são apresentados numa escala de temperatura recíproca reduzida. Ref. 26

Sólidos apresentando condutividade iônica excepcionalmente alta são conhecidos desde o século XIX e, atualmente, se conhece cerca de algumas dezenas deles, sendo responsáveis pelo transporte iônico nesses sólidos os seguintes íons: H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Cu⁺, Cl⁻, F⁻ e O²⁻. Resultados estruturais e termodinâmicos, obtidos por vários pesquisadores, têm sido acumulados durante os anos, mas apenas recentemente tem havido uma contribuição mais objetiva quanto à natureza da resposta do material à ação de campos eletromagnéticos que variam com o espaço e o tempo. O interesse despertado na elucidação do comportamento superiônico se deve à recente crise energética mundial que acelerou a pesquisa e o desenvolvimento de bate

rias para armazenagem de energia, sendo parte importante desta pesquisa a compreensão desses materiais para que novos condutores superiônicos possam ser descobertos e/ou para que os já conhecidos possam ser melhorados.

O estudo de condutores superiônicos tornou-se um sub-campo da Física da Matéria Condensada, de natureza multidisciplinar, com teorias ainda em fase de formulação. Na formulação de teorias que explicam as propriedades dinâmicas desses materiais, os modelos, são, em geral, baseados em conceitos de estado sólido, de líquidos ou de uma hibridização entre sólidos e líquidos. Muitos autores supõem que embora o material se comporte macroscopicamente como um sólido, os íons móveis se deslocam como num líquido. Uma das "evidências" macroscópicas da natureza líquida de tal movimento seria a fusão da sub-rede. O conceito de fusão de uma das sub-redes iônicas de um cristal foi originalmente proposto por Strock ⁽⁸⁹⁾, em 1934, tendo-se baseado em seus resultados de difração de raios-X em α -AgI.

Fusão da Sub-Rede

Com exceção do superiônico não-estequiométrico β -alumina, os superiônicos conhecidos apresentam transições de fase de dois tipos, tendo esses materiais sido divididos em duas classes ⁽⁷⁰⁾:

Classe I: materiais apresentando transições de fase do tipo da que ocorre no cristal de AgI. Neste caso, a condutividade iônica do cristal aumenta de várias ordens de grandeza na transição (ver Figura I-3), e a transição é estrutural de 1ª. ordem. A energia de ativação para movimento na fase condutora é da ordem de 0,1 ev.

Classe II: materiais como os cristais binários de estrutura fluorita (β -PbF₂, CaF₂, BaF₂) ou anti-fluorita

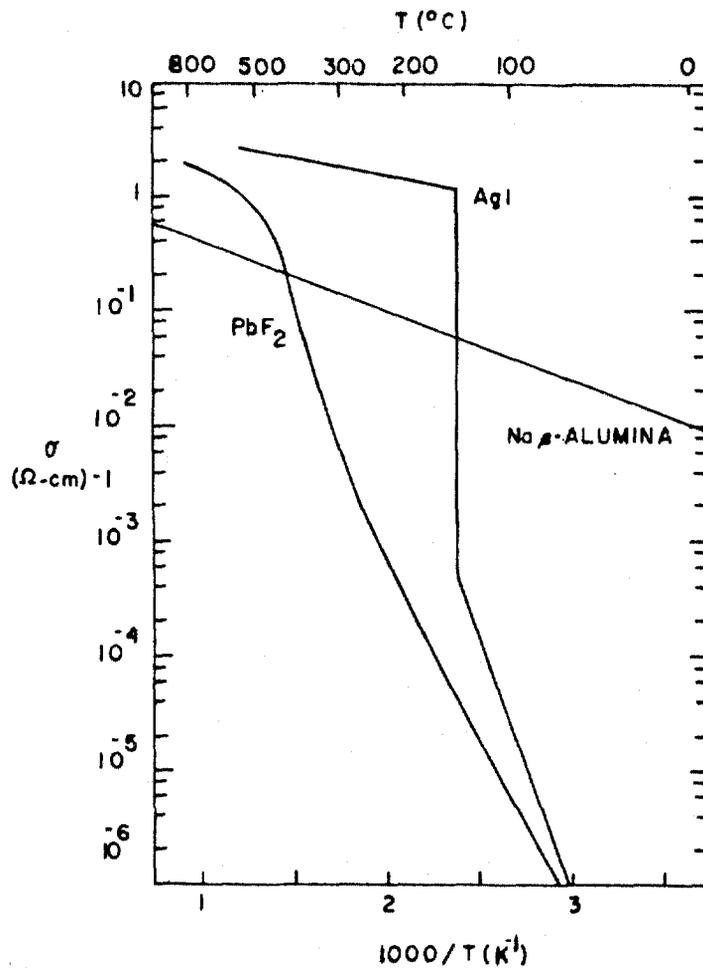


FIGURA I-3 - Condutividade iônica dos cristais de AgI (classe I), $\beta\text{-PbF}_2$, (classe II) e Na $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, em função da temperatura. Ref. 11

(Li_2O , K_2S) e de estrutura "tysonite" (LaF_3). Nesse caso, a transição de fase é difusa e se estende por cerca de uma centena de graus absolutos, enquanto que a condutividade, ao contrário do que ocorre para materiais pertencendo à classe I, não sofre descontinuidade, mas a energia de ativação para condução nessa região diminui para valores característicos de compostos superiônicos.

Em ambas as classes, a mudança de entropia associada à transição é da ordem da mudança de entropia que ocorre na fusão (ver Tabela I.1), daí o conceito de fusão da sub-rede.

TABELA I.1 - Entropia de fusão e de transição para cristais pertencendo às classes I e II

Material	Classe	T transição (°C)	ΔS transição (J/Kmol)	T fusão (°C)	ΔS fusão (J/Kmol)
AgI ⁽²⁸⁾	I	147	14,5	557	11,3
Ag ₂ S ⁽²⁷⁾	I	452	9,3	1115	12,6
BaCl ₂ ⁽³¹⁾	I	920	14,4	960	13,3
PbF ₂ ⁽²⁷⁾	II	430	16,5	822	16,4
CaF ₂ ⁽⁷⁾	II	1150	15	1418	17,5
SrCl ₂ ⁽³¹⁾	II	720	15	875	14,2
K ₂ S ⁽³¹⁾	II	177	13,8	948	13,8

Um outro aspecto macroscópico sugerindo modelos baseados em teorias de líquidos é o valor do coeficiente de difusão dos íons móveis nesses materiais. Em superiônicos, o coeficiente de difusão, D , é da ordem de 10^{-5} cm²/seg, que é próximo do valor encontrado para a água à temperatura ambiente⁽⁴⁶⁾.

O fato de que os superiônicos estudados apresentam uma baixa entropia de fusão (Tabela I-1) tem sido adotado como um critério para a procura de novos materiais superiônicos. Os outros critérios são baseados em propriedades estruturais e foram encontrados após um estudo exaustivo dos superiônicos conhecidos.

Critérios Estruturais (72)

1. O número de posições disponíveis para o íon móvel deve ser maior que o número de íons para ocupá-las. (Exceção observada em Li_3N ⁽⁴⁸⁾).

2. O número de coordenação do íon deve ser baixo. Quanto menor ele for, maior será a mobilidade do íon móvel.

3. A polarizabilidade do íon móvel ou do íon fixo deve ser alta, pois esta favorece a mobilidade do íon responsável pelo transporte. Deve-se levar em conta, no entanto, que um aumento na polarizabilidade do íon envolve um aumento no raio iônico, o que implica num parâmetro de rede maior e, portanto, em menor mobilidade.

4. O íon móvel deve ser pequeno, mas não muito pequeno, pois sua ligação à rede pode tornar-se forte implicando numa mobilidade menor.

Mesmo que todos esses critérios sejam obedecidos para um dado material, pode ser que este não apresente propriedades superiônicas, pois, pode, por exemplo, haver movimento local de alta frequência sem condução D.C. significativa por causa da ausência de canais de condução através da estrutura, com barreiras de energia baixas.

Os critérios acima dão apenas uma idéia qualitativa sobre a condutividade iônica nesses materiais. Baseando-se em considerações estruturais, alguns autores ^(35,42) desenvolveram modelos e realizaram cálculos teóricos para alguns compostos, tentando elucidar o comportamento microscópico do fenômeno de condução nesses materiais. Embora esses modelos não consigam explicar completamente o comportamento desses materiais, são muito úteis na seleção e desenvolvimento de superiônicos.

Como mencionamos previamente, as teorias de superiônicos estão em fase de formulação, as existentes não conseguindo explicar completamente seu comportamento, mas apenas parte de suas características. Experimentalmente, várias técnicas estão sendo usadas na investigação de tais materiais. Se usadas isoladamente, elas não podem explicar o comportamento microscópico dos superiônicos. Quando usadas em conjunto, podem dar uma visão mais completa do mecanismo de condução iônica se apoiadas por teorias. E estas vão sendo modificadas de acordo com os resultados experimentais.

Dentre as técnicas utilizadas no estudo de superiônicos, podemos citar as seguintes:

1. Medidas de condutividade elétrica.
2. Medidas de coeficiente de difusão de traçador radioativo.
3. Espalhamento de raios-X:
 - i. espalhamento Bragg,
 - ii. espalhamento difuso.
4. EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure").
5. Espalhamento de neutrons frios (comprimento de onda dos neutrons é da ordem das distâncias interatômicas num cristal).
6. Espalhamento de luz:
 - i. espalhamento Raman para o estudo de fonons óticos do centro da zona de Brillouin (excitações com energia $\sim 10\text{cm}^{-1}$),
 - ii. espalhamento Brillouin para o estudo dos fonons acústicos do centro da zona de Brillouin (energia $\sim 1\text{cm}^{-1}$).
7. Medidas de refletividade no infra-vermelho, com energia variando entre 150 e 10cm^{-1} .

8. Métodos de microonda (energia menor que 10cm^{-1}).
9. Ressonância magnética nuclear.
10. Medidas de calor específico para temperaturas envolvendo transições de fase.
11. Atenuação acústica para temperaturas envolvendo transições de fase.

Medidas de condutividade iônica do material puro e dopado com impurezas aliovalentes e/ou medidas de coeficientes de difusão de traçador radioativo são úteis porque parâmetros relevantes da condução iônica podem ser obtidos. Estes parâmetros são, no entanto, valores médios tomados sobre tempos e distâncias macroscópicas.

A informação estrutural obtida por espalhamento de raios-X, espalhamento de neutrons e EXAFS inclui informação sobre as posições dos íons móveis e fixos.

À baixas temperaturas, onde o cristal se comporta como os cristais "normais", as vibrações dos íons são especificadas pelo espectro de fonons, sendo da ordem de 10^{13}Hz . Quando a temperatura do material se aproxima da temperatura de transição, as vibrações dos íons "amolecem" e se tornam mais baixas. Técnicas como as de Raman e de Brillouin podem ser usadas para estudar esse processo, principalmente quando a transição for difusa. Outras técnicas usadas no estudo desse processo são espalhamento difuso de raios-X e atenuação acústica.

Uma compreensão detalhada da Física de superiônicos requer o conhecimento de sua condutividade elétrica num grande intervalo de frequências, $\sigma(\omega)$. Dados obtidos de experiências de microonda e refletividade no infra-vermelho podem ser convertidos em condutividade e perda dielétrica num intervalo de frequências que vai de 10^{-2} , passando por D.C., até 10^{13}Hz , com alguns "gaps".

Ressonância magnética nuclear permite a medida direta de frequências de salto e energias de ativação para condução iônica. Segundo Boyce e Huberman ⁽¹¹⁾, esta técnica fornece informação adicional sobre a estrutura e dinâmica de condutores superiônicos assim como informação sobre a natureza das transições de fase nesses materiais.

I-2. Avaliação do Estágio atual da Pesquisa de Cristais Superiônicos de Estrutura Fluorita

A literatura sobre cristais superiônicos, embora recente, é vasta e complexa. Como o cristal estudado neste trabalho é um composto ternário de estrutura fluorita, restringiremos a uma revisão da literatura sobre cristais de estrutura fluorita binários e ternários.

Os cristais pertencendo à classe II, que inclui os cristais binários de estrutura fluorita, têm sido menos extensivamente estudados que os cristais pertencendo à classe I, e dentre eles, o mais estudado, até presentemente, é o cristal β - PbF_2 .

I-2.1. Cristais Binários de Estrutura Fluorita

Características Termodinâmicas

Muitos cristais binários de estrutura fluorita e anti-fluorita exibem anomalias no calor específico a temperaturas T_c , cerca de 100 a 200 graus absolutos abaixo da temperatura de fusão T_f (70, 27, 7, 67, 31). (Ver Tabela I-1 e Figuras I-4 e I-5). Esta anomalia ou é do tipo λ como nos cristais CaF_2 , SrCl_2 e K_2S (Figura I-4) ou é do tipo Schottky como no caso de β - PbF_2 (Figura I-5).

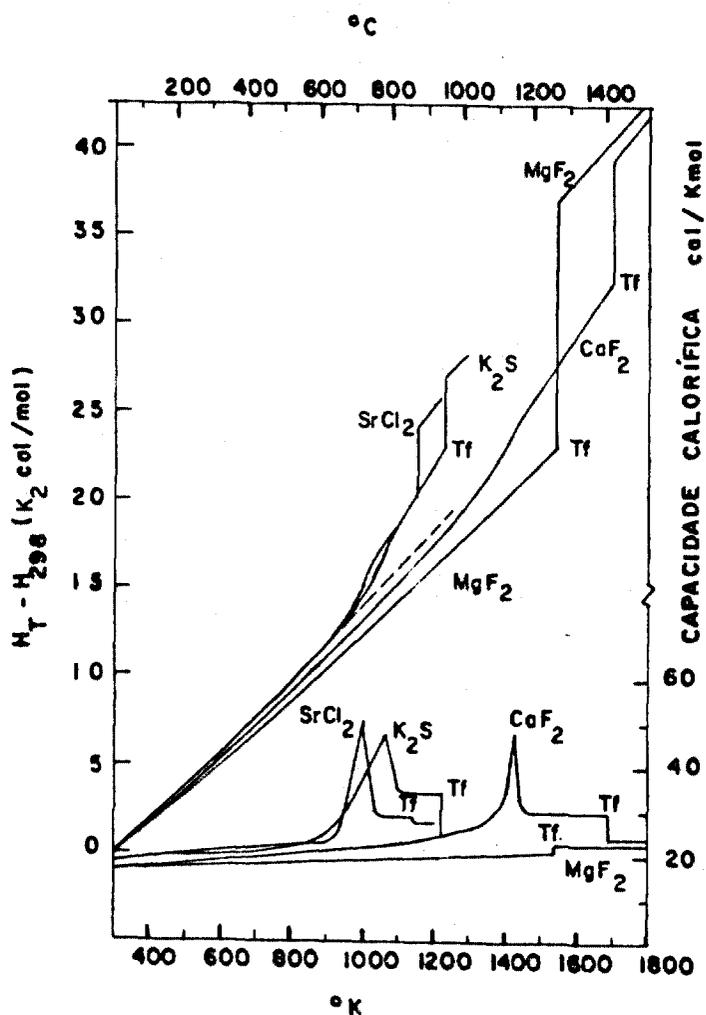


FIGURA I-4 - Capacidade calorífica de SrCl_2 , CaF_2 e K_2S comparada à de um cristal "normal", MgF_2 . Ref. 31

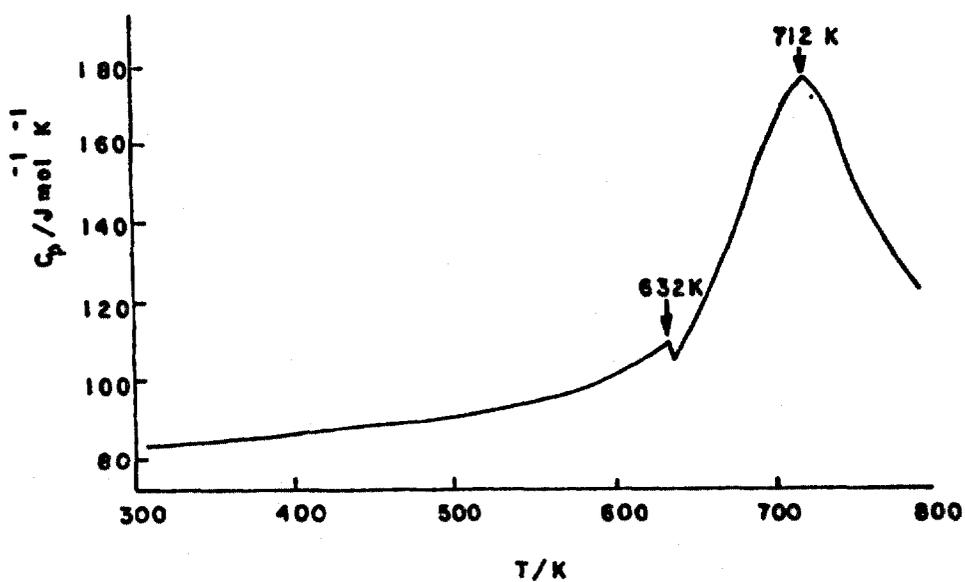


FIGURA I-5 - Capacidade calorífica molar de $\text{PbF}_2(\text{pó})$, a pressão constante em função da temperatura. Ref. 69

Características Estruturais

A estrutura fluorita (ver Figura I-6) consiste de anions formando uma sub-rede cúbica simples com os cations ocupando posições de corpo centrado alternadas, ou seja, ela consiste de um arranjo de cations formando uma sub-rede cúbica de face centrada com os anions ocupando todos os sítios tetraedrais. Cada cation está localizado no centro de um cubo, estan

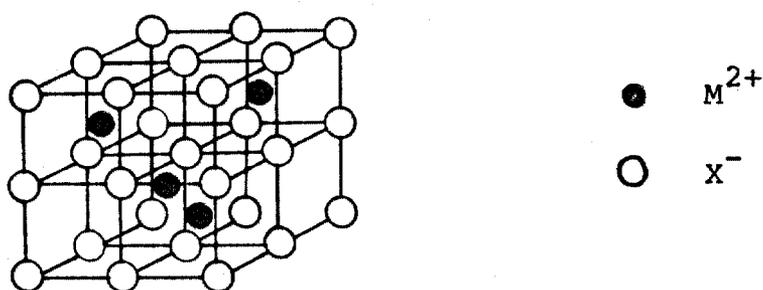


FIGURA I-6 - Estrutura fluorita

do ligado a oito anions e cada anion está localizado no vértice de um cubo, estando ligado tetraedralmente a quatro cations. A estrutura anti-fluorita é similar à da fluorita com os cations nas posições dos anions e vice-versa. Nessas estruturas, as posições de corpo centrado vagas servem como posições intersticiais, tal que o critério número 1 é obedecido, ou seja, para que um dado material possa apresentar propriedades superiônicas, sua estrutura deve apresentar um número de posições disponíveis maior que o número de íons para preenchê-las.

Na estrutura fluorita do tipo MX_2 , o íon móvel é o anion X que tem número de coordenação baixo (igual a 4) e o íon fixo é o cation M que tem número de coordenação mais alto que o anion (igual a 8). Na estrutura anti-fluorita o íon móvel é o cation M e o íon fixo é o anion X.

Canais para Condução Iônica na Estrutura Fluorita

Admite-se, em geral, que as posições normais dos anions são sítios tetraedrais coordenados por 4 cations, enquanto que as posições intersticiais são sítios octaedrais ($1/2, 1/2, 1/2$) coordenados por 6 anions (ver Figura I-7). Se essas

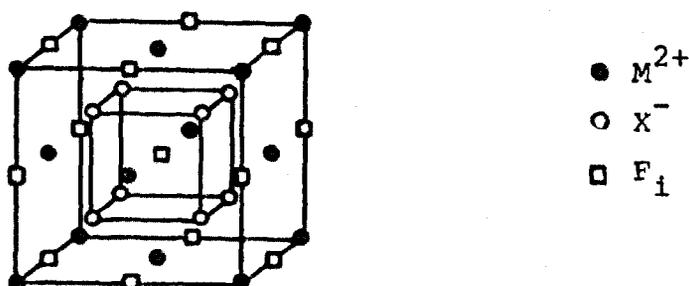


FIGURA I-7 - Estrutura Fluorita

posições forem representadas por seus poliedros de coordenação, obtidos ligando-se os íons formando a sub-rede compacta f.c.c., pode-se notar que os tetraedros repartem arestas entre si e repartem faces com os octaedros, estes repartindo arestas entre si. (Ver Figura I-8). Se os anions (estrutura fluorita) se mo

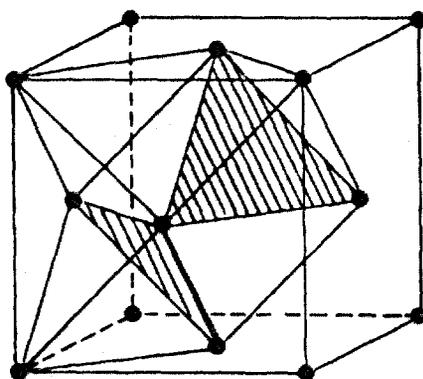


FIGURA I-8 - Estrutura cúbica de face centrada mostrando o canal, para movimento aniônico, consistindo de sítios tetraedrais e octaedrais alternados. Ref. 11

verem através das faces dos poliedros, o canal para condução

iônica será constituído de sítios tetraedrais alternados com sítios octaedrais, como previsto pelo modelo de canal com barreira de energia mínima para o transporte iônico, quando aplicado a CaF_2 e BaF_2 ⁽⁴⁷⁾. O perfil de energia mínima para transporte de F^- em CaF_2 e BaF_2 , correspondendo a esse canal de condução é mostrado na Figura I-9.

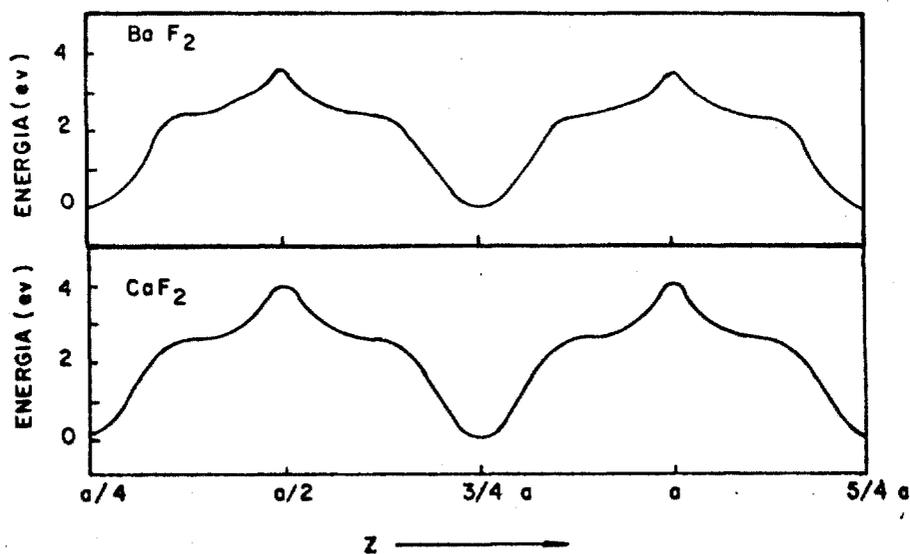


FIGURA I-9 - Variação da energia potencial ao longo do canal de energia mínima para BaF_2 e CaF_2 .
Ref.47

Já os cálculos teóricos de dinâmica molecular efetuados por Dixon e Gillan ⁽³⁰⁾ para CaF_2 sugerem que os anions se movem predominantemente na direção $\langle 100 \rangle$ através das arestas dos tetraedros. Esses autores, no entanto, não levam em conta o efeito da polarizabilidade dos íons na probabilidade de ocupação dos sítios possíveis e admitem que a introdução desse termo no potencial entre pares de íons considerado pode tornar a ocupação dos sítios tetraedrais mais favorável que a obtida no seu trabalho.

Natureza da Desordem na Estrutura Fluorita

Com o aumento da temperatura, espera-se que os anions deixem suas posições normais na rede (sítios tetraedrais) para irem ocupar as posições octaedrais intersticiais (desordem Frenkel). Croatto e Bruno ⁽²⁵⁾ usaram essa interpretação na análise de seus resultados de difração de raios-X em SrCl_2 e admitiram que acima da temperatura crítica T_c , a probabilidade dos anions ocuparem as posições octaedrais é aproximadamente a mesma que a probabilidade de ocupação das posições tetraedrais.

Para explicar seus resultados de espalhamento Bragg de neutrons em CaF_2 , UO_2 e ThO_2 , Willis ^(101,103) introduziu a idéia de que ou os anions estão vibrando anarmonicamente em suas posições normais ou parte ou todos eles estão deslocados em direção às posições $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, favorecendo a primeira interpretação. O modelo de oscilador anarmônico foi usado com sucesso na análise de dados de espalhamento de raios-X em CaF_2 ^(90, 22) e de neutrons em CaF_2 ⁽²³⁾, SrF_2 ⁽²³⁾ e BaF_2 ⁽²¹⁾, mas para temperaturas bem menores que T_c . Para temperaturas próximas a T_c , Shand et al ⁽²²⁾ interpretaram seus resultados de raios-X em SrCl_2 como devidos à desordem dinâmica da sub-rede aniônica. Já Sadoc e Alain ⁽²³⁾ interpretaram seus resultados de espalhamento de neutrons nesse material, para temperaturas da ordem de T_c como devido ao deslocamento dos íons de cloro de suas posições tetraedrais na direção das posições octaedrais.

Extensão da Desordem para $T > T_c$

Estimativas das concentrações de anions intersticiais baseadas em estudos de espalhamento de neutrons variam de 20% em SrF_2 a $T \sim 1550\text{K}$ a cerca de 40% em BaF_2 e $\beta\text{-PbF}_2$ para

$T \sim T_f$ ⁽⁸²⁾. Dickens et al ⁽²⁹⁾ concluem de seus resultados de difração de neutrons em SrCl_2 , que a 1093K, a concentração de intersticiais de cloro é de apenas 3%.

Estimativas da concentração de intersticiais de fluor em $\beta\text{-PbF}_2$, baseadas em dados de espalhamento de luz ⁽⁴³⁾ indicam uma concentração de 16% em $T = T_c$ e 28% a 881K ($T_c = 700\text{K}$).

Catlow et al ⁽²⁰⁾ calcularam teoricamente a concentração de anions intersticiais para BaF_2 levando em conta a anarmonicidade da rede, obtendo o valor de apenas 10% para temperaturas próximas de T_c .

Portanto, até presentemente, não se chegou a uma conclusão definitiva seja quanto à natureza da desordem nos compostos de estrutura fluorita para $T > T_c$, seja quanto à sua extensão.

Mecanismos de Condução Iônica

Condutividade elétrica - De estudos de condutividade elétrica em função da temperatura nesses materiais, observa-se uma característica comum a todos eles, ou seja, um desvio positivo da lei de Arrhenius quando a temperatura se aproxima de T_c por baixo e um desvio negativo para temperaturas mais altas que T_c , como mostram as Figuras I-10.a e I-10.b respectivamente. O desvio positivo não pode ser explicado introduzindo correções de Debye-Huckel apenas. Tem sido atribuída como causa deste desvio a aproximação de uma mudança de estado da sub-rede, isto é, sua fusão ⁽¹²⁾. Para $\beta\text{-PbF}_2$, Bonne e Schoonman ⁽¹⁰⁾ atribuem esse desvio à mudança do mecanismo de condução, o qual passaria de condução intrínseca por vacâncias para condução intrínseca por intersticiais. Já os resultados para BaF_2 ⁽¹⁵⁾ não podem ser completamente explicados por tal hipótese. Boyce et al ⁽¹²⁾ atribuem tal desvio a interação en

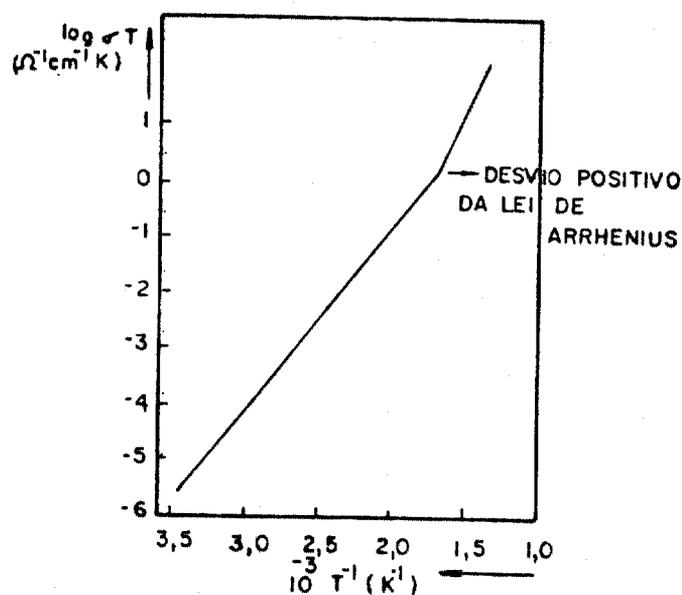


FIGURA I-10.a - Dependência da condutividade iônica de $\beta\text{-PbF}_2$ com a temperatura.
Ref. 10

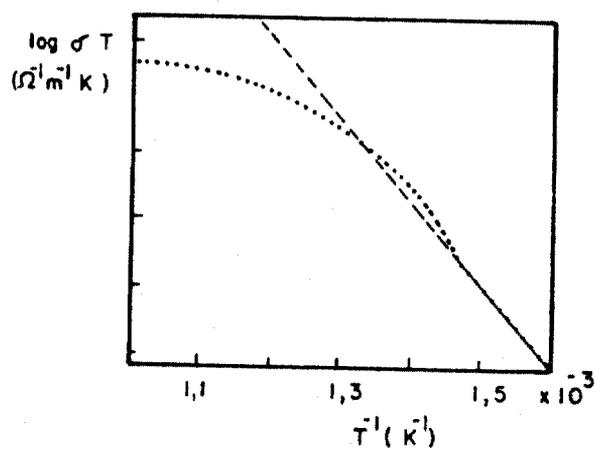


FIGURA I-10.b - Dependência da condutividade iônica de $\beta\text{-PbF}_2$ com a temperatura.
Ref. 15

tre vacâncias e intersticiais ⁽⁴⁵⁾, sendo estas interações responsáveis pela geração de uma concentração de defeitos maior que a prevista pela lei de Arrhenius. Tais interações seriam importantes apenas quando a concentração de defeitos fosse da ordem de 1 por cento molar ⁽¹²⁾.

Na região onde $T > T_c$, isto é, onde o desvio da lei de Arrhenius é negativo, não se tem chegado à conclusão de que o movimento iônico ocorre por um mecanismo de saltos numa sub-rede sólida como proposto por alguns autores ou seja altamente correlacionado como numa sub-rede líquida como proposto por Boyce et al ⁽¹²⁾.

Ressonância magnética nuclear - Estudos de relaxação de spins nucleares podem fornecer informação sobre os mecanismos microscópicos responsáveis pelo movimento relativo entre os spins nucleares nos materiais superiônicos. A energia de ativação associada ao mecanismo de difusão do spin nuclear e, portanto, à condução iônica é determinada do gráfico logarítmico dos tempos de relaxação T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$, em função do inverso da temperatura absoluta. Esses tempos de relaxação são, respectivamente, tempo de relaxação spin-rede, tempo de relaxação spin-spin e tempo de relaxação no referencial rotatório (ver Capítulo II). Dentre os cristais de estrutura fluorita, têm sido estudados por esta técnica os cristais: CaF_2 ⁽⁶²⁾, SrF_2 ⁽⁵⁶⁾ e BaF_2 ^(64,33,34) para temperaturas $T < T_c$ e PbF_2 ^(12, 50,83, 44,49, 38) para temperaturas incluindo a temperatura T_c ⁽¹²⁾.

No caso dos cristais PbF_2 e BaF_2 alguns estudos incluíram o cristal dopado com impureza aliovalente. Um estudo sobre o efeito de impurezas paramagnéticas no comportamento da relaxação nuclear em PbF_2 foi feito por Hogg et al ⁽⁴⁴⁾ explicando resultados anômalos no estudo de Boyce et al ⁽¹²⁾ (ver Capítulo V).

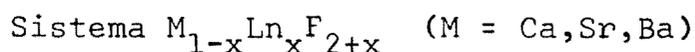
Os estudos de ressonância magnética nuclear em β -PbF₂ se restringiram à determinação de energias de ativação para movimento do fluor a fim de se fazer uma comparação com energias de ativação obtidas de medidas de condutividade elétrica. No trabalho de Boyce et al ⁽¹²⁾, a frequência de tentativa é também determinada, usando os resultados de ressonância magnética nuclear conjuntamente com os de condutividade iônica.

Figueroa et al ⁽³⁴⁾ estudaram a relaxação de ressonância magnética nuclear em BaF₂ puro e dopado com impureza aliovalente para temperaturas variando entre a ambiente e 927°C ($T_c = 960^\circ\text{C}$), com o objetivo de determinar o mecanismo responsável pela condução iônica nesse material. Para isto, compararam o coeficiente de difusão obtido de seus resultados de ressonância magnética nuclear, D_F^{nmr} , com o coeficiente de difusão obtido de condutividade iônica, D_F^σ (ver Capítulo II). Estes valores diferem de apenas 15% (precisão experimental) quando o mecanismo suposto é o de condução por vacâncias, em todo o intervalo de temperatura. No entanto, este mecanismo não explica o desvio positivo da lei de Arrhenius para $T-T_c$. Segundo Boyce e Huberman ⁽¹¹⁾, se a este mecanismo fossem associadas teorias de fusão da sub-rede, seria possível explicar o aumento da energia de ativação para temperaturas acima de 650°C aproximando-se de T_c . Segundo Figueroa e colaboradores ⁽³⁴⁾ a discrepância (40%) entre os valores D_F^{nmr} e D_F^σ para o mecanismo intersticial indireto, geralmente admitido para esse intervalo de temperatura nesses materiais, pode, talvez, ser explicado pelo fato de que estudos de ressonância magnética nuclear detetam um movimento local numa escala atômica, enquanto que condutividade iônica deteta o movimento médio de defeitos carregados após muitos saltos.

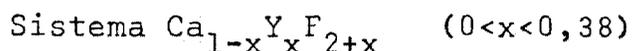
Relação entre Transição de Fase e Condutividade Iônica

A alta condutividade iônica apresentada por esses materiais, $\sigma \approx 1(\Omega\text{cm})^{-1}$, na região de T_c e a anomalia no calor específico observada nesse intervalo de temperatura têm levado vários autores a relacionarem a transição de fase nesses materiais a um desordenamento maciço da sub-rede aniônica. Como a condutividade iônica não aumenta muito nessa região, parecendo saturar, alguns desses autores ^(42,11), explicam tal comportamento com a hipótese de que assim que o processo de desordenamento inicia há uma súbita inibição desse processo. Já Schoonman ⁽²⁴⁾ sugere que o desvio negativo da condutividade nessa região de temperatura é devido a uma mobilidade crítica máxima ter sido alcançada, a concentração de defeitos sendo ainda pequena para temperaturas $T \approx T_c$. Para estes autores, a transição de fase nesses materiais é de 1.ª ordem e do tipo de deslocamento, o cristal mudando de uma estrutura favorável à condução iônica para uma menos favorável.

I-2.2. Soluções Sólidas Ternárias



Os fluoretos MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) são caracterizados por sua habilidade em formarem soluções sólidas extensas com os fluoretos de terras raras LnF_3 . Esses sistemas representados pela fórmula $M_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ apresentam estrutura derivada da estrutura fluorita CaF_2 . Com a mudança de composição, o número de intersticiais e vacâncias de fluor em relação ao arranjo estrutural original MF_2 , é alterado, permitindo, assim, que tais sistemas sirvam como modelos no estudo da condutividade iônica.



Este sistema foi estudado ⁽²¹⁾ esperando-se que serviria como modelo estrutural para a classe toda de compostos iônicos de estrutura fluorita com excesso de anions. Para baixas concentrações de YF_3 (concentração inferior a 1 por cento molar), os íons Ca^{2+} e Y^{3+} ocupam as posições normais dos cations na estrutura fluorita, com os íons de fluor indo ocupar as posições intersticiais cúbicas $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Para concentrações superiores a 5 por cento molar, medidas de difração de neutrons realizadas por Cheetham et al ⁽²¹⁾ indicaram a presença de intersticiais de fluor deslocados da posição cúbica. Estes autores propuseram, em analogia com o trabalho de Willis em UO_{2+x} ⁽¹⁰²⁾, a existência de agregados de defeitos, para explicarem seus resultados. Os modelos de agregados para este sistema serão discutidos com detalhe no Capítulo V, onde se incluem os resultados teóricos de Catlow ^(17,18). Réau et al ⁽⁷⁴⁾ mediram a condutividade elétrica deste sistema em função de x , e utilizaram os modelos de agregados propostos por Cheetham et al ⁽²¹⁾ para explicarem seus resultados e para proporem um mecanismo para condução neste material.

Outros Sistemas

Os sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ $(0,05 < x < 0,50)$ ^(59,60), $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2}$ $(0 < x < 0,25)$ ⁽⁷⁵⁾, $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ ^(61,63) $(0,50 < x < 0,70)$ e $\text{M}_{1-x-y}\text{U}_x\text{Ce}_y\text{F}_{2+2+y}$ $(\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} \text{ e } 0,027 < 2x + y < 0,265, \quad x > y)$ ^(99,100) foram estudados baseando-se na existência de agregados de defeitos. A condutividade elétrica de alguns desses compostos em função da temperatura é mostrada na Figura I-11. Podemos observar nesta figura que a temperaturas próximas da ambiente há uma boa melhoria na condutividade elétrica em relação aos compostos binários de estrutura fluorita.

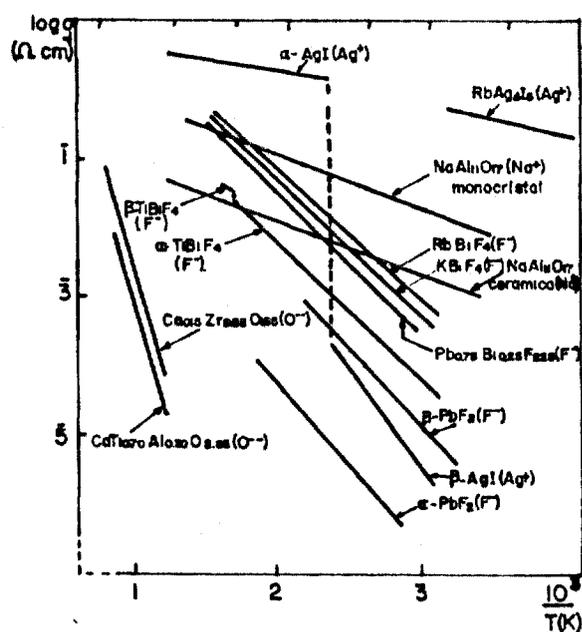


FIGURA I-11 - Condutividade elétrica em função da temperatura de diversos eletrólitos sólidos
Ref. 73

Os compostos ternários de estrutura fluorita foram, até agora, pouco estudados, encontrando-se na literatura quase que exclusivamente estudos de condutividade elétrica em função da concentração de um dos componentes do sistema e estudos de difração de neutrons. Uma revisão dos resultados encontrados pelos diversos autores e de suas análises é feita no Capítulo V, onde os resultados de condução elétrica para o composto estudado neste trabalho são apresentados e discutidos.

I-3. Aplicações de Condutores de Fluor

Os fluoretos de estrutura fluorita e "tysonite" são bons condutores a temperaturas próxima à ambiente. Sua condutividade iônica é muito superior à condutividade de óxidos de estrutura estabilizada, como zircônia, a baixa temperatura, e inferior à condutividade de superiônicos como α -AgI e

RbAg₄I₅ (ver Figura I-11).

Os fluoretos têm sido utilizados como eletrodos para a determinação de fluor em solução, como detetores de gases O₂, CO₂, SO₂, NO₂ e NO, assim como em baterias de estado sólido.

Se um condutor de fluor é acoplado a um metal altamente redutor como Li ou Mg e a um material altamente oxidante, é possível obter uma bateria com alta voltagem e densidade de potência. Porém, sob tais condições, eletrólitos contendo Pb ou Bi não poderiam ser usados porque atacariam os eletrodos. Esses materiais têm sido usados, no entanto, quando altas voltagens não são necessárias. Exemplos:

(i) bateria primária constituída de:

eletrólito sólido: K_{0,25}Pb_{0,75}F_{1,75}

catodo: CF

anodo: Pb

Neste caso a voltagem de descarga é 0,5 V com uma corrente de 0,1mA a 280°C.

(ii) bateria secundária constituída de:

eletrólito sólido: Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}

eletrodos: Au

Neste caso a voltagem de descarga é: 1,25 V.

I-4. Objetivos do Presente Trabalho

O interesse em fluoretos que sejam bons condutores iônicos não se restringe à possibilidade de suas aplicações tecnológicas. Esses materiais são interessantes para a pesquisa básica, pois, devido ao seu caráter iônico e às suas estruturas simples, os modelos teóricos podem ser simplifica

dos. O fluor oferece uma outra vantagem, que é a de seu spin nuclear ser semi-inteiro, o que permite que seu movimento possa ser observado por ressonância magnética nuclear.

O presente estudo visa a síntese e crescimento de monocristais de KBiF_4 e o estudo de algumas de suas propriedades que estejam relacionadas com a sua condução iônica. Embora RbBiF_4 seja melhor condutor que o composto KBiF_4 (ver Figura I-11) escolhemos este último por sua melhor estabilidade no ar e maior resistência ao ataque de umidade residual quando aquecido a alta temperatura.

Segundo Hayes ⁽⁴¹⁾, embora tentativas de generalização do tratamento teórico de condutores superiônicos sejam estimulantes, progresso nesse campo requer, ainda, um estudo muito detalhado de sistemas individuais. Assim, com este estudo, pretendemos, além de contribuir para melhor compreensão do comportamento das soluções sólidas de estrutura fluorita, dar uma contribuição, num âmbito mais geral, para a compreensão de condutores superiônicos.

CAPÍTULO II - FENÔMENOS DE TRANSPORTE: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II-1. Condutividade Iônica e Difusão

II-1.1. Considerações Gerais

Um cristal ideal é puro, estequiométrico e caracterizado por uma rede tridimensional periódica. Esta rede contém um ou mais átomos associados à célula unitária ocupando posições fixas em relação aos nós da rede. Todas as posições estão ocupadas pelos átomos apropriados num dado instante. Tal cristal só poderá estar em verdadeiro equilíbrio termodinâmico quando sua temperatura for 0K. Para temperaturas mais altas, haverá um desvio desse estado perfeito devido à presença de defeitos na rede.

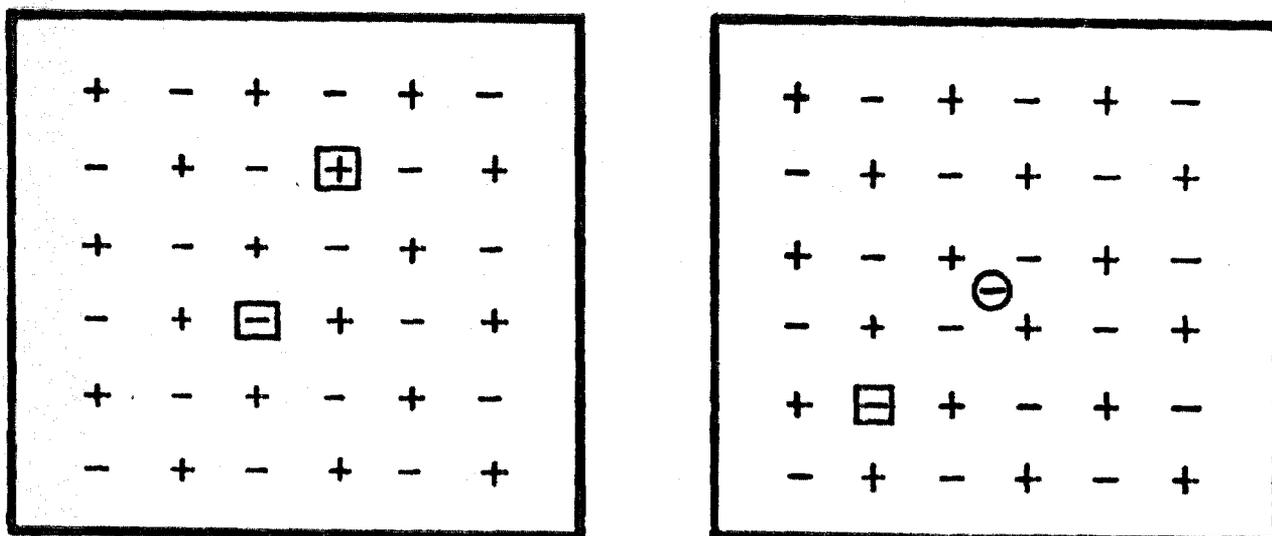
O conceito de defeitos pontuais: vacâncias e intersticiais, foi introduzido por Schottky e Frenkel respectivamente, para explicar o aumento da condutividade elétrica de sólidos iônicos com o aumento da temperatura.

Podemos definir vacâncias como posições da rede vagas a temperatura $T > 0K$, que estariam ocupadas a $T = 0K$ num cristal ideal, e intersticiais como posições ocupadas a temperaturas $T > 0K$, que estariam vagas a $T = 0K$ num cristal ideal.

Para que a condição de eletroneutralidade do cristal seja obedecida, num composto MX , um defeito Schottky irá consistir de um par de vacâncias: uma vacância aniônica V_X' e uma vacância catiônica V_M'' , onde V_X' significa que a vacância aniônica se comporta como uma entidade de carga elétrica $+1$ e V_M'' significa que a vacância catiônica se comporta como uma entidade de carga elétrica -1 . Num cristal iônico MX_2 , um defeito

Schottky irá consistir de uma vacância catiônica e duas vacâncias aniônicas.

Um defeito Frenkel, num cristal qualquer, consiste de um átomo (ou íon) intersticial e uma vacância deixada pelo átomo (ou íon) ao mover-se de sua posição normal na rede para uma posição intersticial. A ilustração dos defeitos Schottky e Frenkel é feita na Figura II-1.



(a)

(b)

FIGURA II-1 - (a) Par Schottky

(b) Par Frenkel

II-1.2 . Concentração de Defeitos

Para determinarmos a concentração de equilíbrio de defeitos, num cristal, à pressão e temperatura constantes, devemos encontrar uma expressão para a energia livre do cristal e minimizá-la com respeito ao número de defeitos. Como os defeitos que nos interessam mais são os defeitos Frenkel, calculamos, em seguida, sua concentração de equilíbrio, num cristal qualquer.

Da Termodinâmica temos que:

(i) para um sistema a volume constante:

$$\Delta A = U - T\Delta S \tag{II-1}$$

onde:

- A é a energia livre de Helmholtz
- U é a energia interna do cristal
- S é a entropia
- T é a temperatura do cristal

(ii) para um sistema a pressão constante:

$$\Delta G = U + P\Delta V - TAS \tag{II-2}$$

onde:

- G é a energia livre de Gibbs
- U é a energia interna do cristal
- P é a pressão externa exercida no cristal
- V é o volume do cristal
- T é a temperatura do cristal
- S é a entropia

Sejam:

- n_F o número de íons que deixaram suas posições normais na rede e foram ocupar posições intersticiais por cm^3 ,
- N o número de posições da sub-rede afetada pelos defeitos Frenkel por cm^3 ,
- N^* o número de posições intersticiais por cm^3 ,
- w_F a energia necessária para criar um defeito a volume constante.

Quando n_F defeitos são formados, o aumento na energia interna do cristal é igual a:

$$\Delta U = n_F(w_F + TS_F) \tag{II-3}$$

onde S_F , entropia de formação de defeitos, está relacionada com o número de modos distintos segundo os quais a energia vi

bracional do cristal pode ser distribuída entre todos os seus possíveis modos vibracionais.

O aumento na entropia devido à introdução de n_F defeitos será:

$$\Delta S = k \ln P \quad (\text{II-4})$$

onde:

k é a constante de Boltzman

P é o número de modos segundo os quais n_F íons podem ser distribuídos em N^* posições intersticiais e n_F vacâncias podem ser arranjadas em N posições da rede, simultaneamente.

Da análise combinatória, temos:

$$P = \frac{N^*!}{(N^* - n_F)! n_F!} \cdot \frac{N!}{(N - n_F)! n_F!} \quad (\text{II-5})$$

Assim,

$$S = k \ln \frac{N^*!}{(N - n_F)! n_F!} \cdot \frac{N!}{(N - n_F)! n_F!} \quad (\text{II-6})$$

Substituindo (II-3) e (II-6) em (II-1) e minimizando a energia livre de Helmholtz, obtemos:

$$w_F - TS_F = kT \frac{\partial}{\partial n_F} \left[-\ln(N - n_{F0})! - \ln(N^* - n_{F0})! - \partial \ln n_{F0}! \right] \quad (\text{II-7})$$

onde: n_{F0} é a concentração de equilíbrio de defeitos à temperatura T .

Usando a aproximação de Stirling: $\ln y! = y \ln y - y$,

obtemos:

$$w_F - TS_F = kT \frac{\partial}{\partial n_F} \left[- (N - n_{F0}) \ln(N - n_{F0}) + (N - n_{F0}) - (N^* - n_{F0}) \ln(N^* - n_{F0}) + \right. \quad (II-8)$$

$$\left. + (N^* - n_{F0}) - 2n_{F0} \ln n_{F0} + 2n_{F0} \right] kT \ln \frac{(N - n_{F0})(N^* - n_{F0})}{n_{F0}^2}$$

de onde:

$$\frac{(N - n_{F0})(N^* - n_{F0})}{n_{F0}^2} = e^{(w_F - TS_F)/kT} \quad (II-9)$$

Para $n_{F0} \ll N, N^*$ e chamando $Z = \frac{N^*}{N}$, temos:

$$\frac{n_{F0}}{N} = \chi_{F0} = (Z)^{1/2} \exp\left(\frac{S_F}{2k}\right) \exp\left[-\frac{w_F}{2kT}\right] \quad (II-10)$$

onde χ_{F0} , adimensional, é a fração molar.

Geralmente, para se determinar a concentração de defeitos experimentalmente, varia-se a temperatura do material, enquanto a pressão é mantida constante. O aumento de temperatura provoca uma expansão da rede implicando numa dependência da energia de formação de defeitos com a temperatura.

Escrevamos χ_{F0} como:

$$x_{F_0} = (Z)^{1/2} \exp\left[\frac{S_F}{2k}\right] \exp\left[-\frac{H_F}{2kT}\right] \quad (\text{II-11})$$

para frisarmos que a pressão, agora, está sendo mantida cons
tante, com

$$H_{FT} = H_{F_0} + \alpha V_0 T \left[\frac{d H_F}{dT}\right] \quad (\text{II-12})$$

em primeira aproximação, onde H_{FT} e H_{F_0} são as entalpias de formação de defeitos a temperaturas T e $0K$, respectivamente, V_0 é o volume a $0K$ e α é o coeficiente de expansão térmica do ma
terial.

Substituindo a expressão (II-12) em (II-11), ob
temos:

$$x_{F_0} = (Z)^{1/2} B \exp\left[\frac{S_F}{2k}\right] \exp\left[-\frac{H_F}{2kT}\right] \quad (\text{II-13})$$

com

$$B = \exp\left[-\left[\frac{\alpha V_0}{2k} \frac{dH_F}{dT}\right]\right] \quad (\text{II-14})$$

II-1.3. Migração de Defeitos Puntuais na Rede Cristalina

Para que haja transporte atômico através da rede cristalina, a presença de defeitos não é suficiente, sendo ne
cessário também, que estes sejam móveis. A migração de defeiti
tos puntuais pode ocorrer através de vários mecanismos, sendo os mais comuns os seguintes:

- (i) mecanismos por vacâncias
- (ii) intersticial direto

(iii) intersticial indireto colinear e não colinear

Esses mecanismos são ilustrados na Figura II-2.

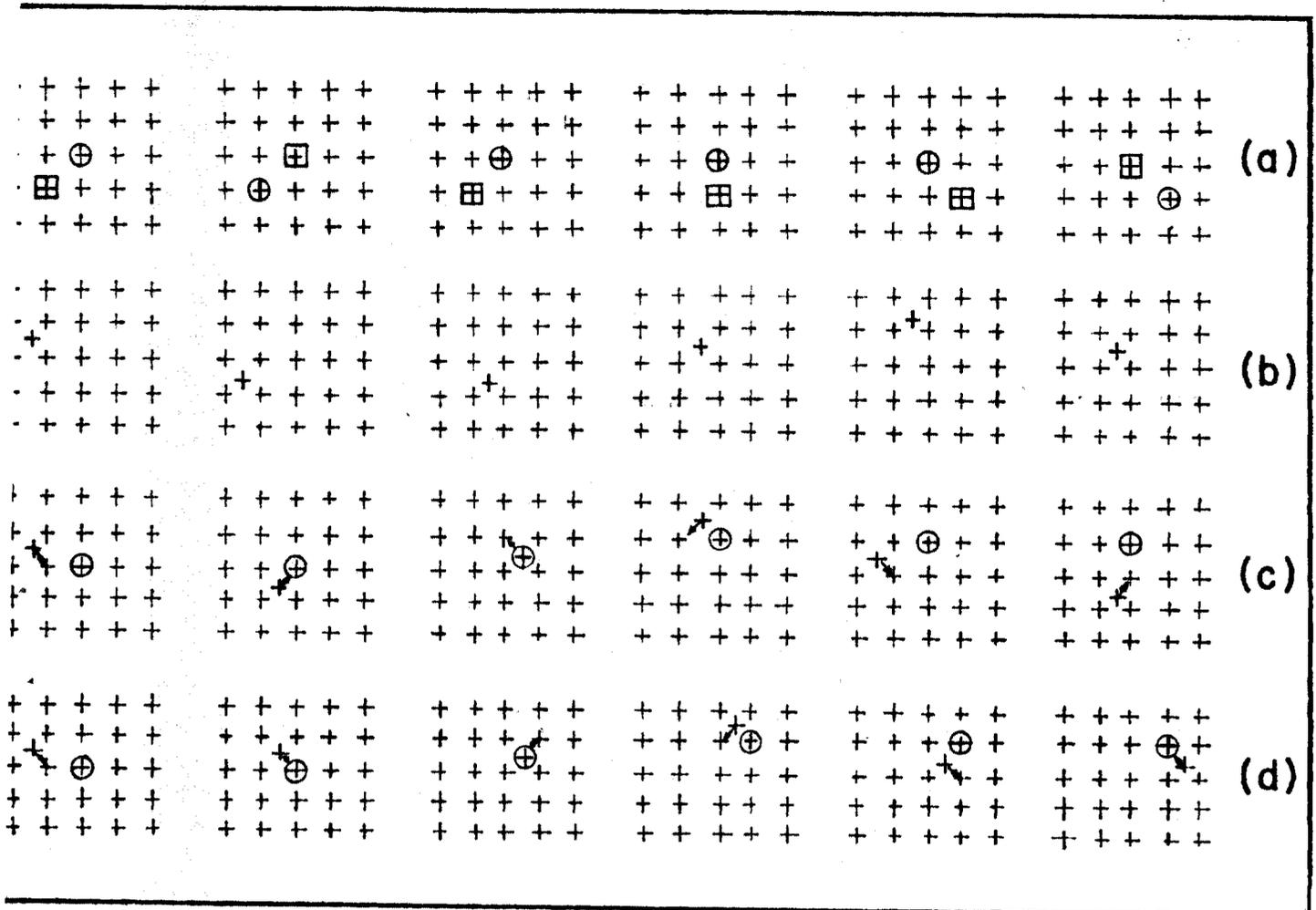


FIGURA II-2 - (a) Mecanismo por vacâncias. (b) Mecanismo intersticial direto. (c) Mecanismo intersticial indireto colinear. (d) Mecanismo intersticial indireto não-colinear.

Frequência de Salto para os diversos Mecanismos

Mecanismo por Vacâncias

A configuração de salto de um íon de sua posição normal na rede para uma vacância adjacente é mostrada esquematicamente na Figura II-3. Vários métodos (todos aproximativos) têm sido usados na determinação de uma expressão empírica para

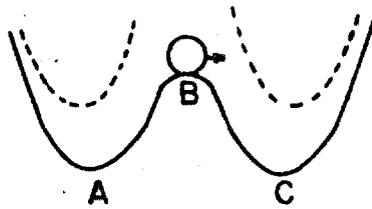


FIGURA II-3 - Energia potencial do íon móvel: ----- íons em suas posições normais A e B na rede; ——— vacância em C.

a frequência de saltos de defeitos, todos chegando a uma mesma expressão, que no caso de salto de vacância é igual a: (36)

$$v_v = z_v v_o \exp\left(\frac{S_{m_v}}{k}\right) \exp\left[-\frac{H_{m_v}}{kT}\right] \quad (\text{II-15})$$

Nessa expressão, v_o é a frequência com que o íon, na vizinhança de uma vacância vibra em sua posição de equilíbrio e z_v é o número de íons equivalentes que podem saltar na vacância. Não existe método teórico aplicável ao cálculo tanto de v_o quanto da entropia de migração, S_m , tal que, em geral, adota-se para v_o ("the attempt frequency"), o valor da frequência de Debye (da ordem de 10^{12} a 10^{13} Hz), o valor de S_m sendo escolhido de modo que v_o seja igual a essa frequência.

Para os outros mecanismos, as expressões para a frequência de salto são análogas à expressão (II-15).

II-1-4. Condutividade Iônica e Difusão num Material Puro

Quando uma voltagem é aplicada a um cristal iônico, observa-se condução iônica devida à migração de defeitos carregados através da rede cristalina. Mesmo na ausência de um

campo elétrico, os íons se deslocam através da rede cristalina, mas seus movimentos são aleatórios.

A condutividade elétrica medida por técnicas a.c. ou d.c. é constituída por uma parte iônica e uma parte eletrônica. Mesmo quando se sabe que a condutividade é inteiramente iônica, esta, ainda, pode ser a soma das contribuições de espécies químicas diferentes ou de mais que um defeito. Estudos de difusão seguem os movimentos de apenas uma espécie química.

Difusão

As propriedades de transporte de matéria são medidas macroscopicamente, sendo descritas em termos de equações contínuas, como as leis de Fick:

A primeira lei de Fick:

$$\vec{J} = - D \text{ grad } (n) \quad (\text{II-16})$$

relaciona o fluxo de partículas (\vec{J}) ao gradiente de concentração volumétrica $n=Nx$ da partícula se difundindo, e a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \text{div } \vec{J} = D(\text{grad})^2(n) \quad (\text{II-17})$$

é a primeira lei mais a condição de conservação de massa. Aqui D , o coeficiente de difusão, está sendo considerado como independente da posição e da concentração.

Para uma fonte pontual Q , num meio isotrópico, a equação (II-17) tem a solução:

$$n(\vec{r}, t) = Q(4 Dt)^{-3/2} \exp(-|\vec{r}|^2/4 Dt) \quad (\text{II-18})$$

A probabilidade de uma partícula encontrar-se na posição \vec{r} , após um tempo t , com a condição de que se encontra em $\vec{r}=0$ no tempo $t=0$ é dada por:

$$p(\vec{r}) = \frac{\frac{Q}{(4Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\vec{r}|^2}{4Dt}\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{Q}{(4Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\vec{r}|^2}{4Dt}\right] d\vec{r}} \quad (\text{II-19})$$

tal que o desvio quadrático médio será igual a:

$$\langle r^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}^2 p(\vec{r}) d\vec{r} = 6 Dt \quad (\text{II-20})$$

No caso de um cristal cúbico, após um salto, uma vacância se move uma distância $\langle r^2 \rangle = a_v^2$ e portanto, o coeficiente de difusão, que chamaremos de coeficiente de difusão microscópico d_v , será dado por:

$$d_v = \frac{\langle r^2 \rangle}{6t} = \frac{a_v^2}{6} \times \frac{1}{t} = \frac{a_v^2}{6} \cdot \nu_v \quad (\text{II-21})$$

onde ν_v é a frequência de salto da vacância.

Agora, a frequência de salto de um íon traçador será, é óbvio, menor que a frequência de salto da vacância, pois, para este saltar é necessário que uma vacância esteja numa posição vizinha à sua. O coeficiente de difusão do íon traçador, que chamamos também de coeficiente de difusão macroscópico, será dado, de acordo com a expressão (II-21), por:

$$D_T = \frac{1}{6} v_T a_v^2 \quad (\text{II-24})$$

com

$$v_T = (z_v \chi_v) (1/z_v \cdot v_v) \quad (\text{II-25})$$

ou seja, o íon traçador só salta quando estiver adjacente a uma vacância (probabilidade igual a $z_v \chi_v$) e quando a vacância saltar em sua direção (probabilidade igual a $1/z_v \cdot v_v$).

A expressão para o coeficiente de difusão do íon traçador será dada, portanto, por:

$$D_T = \chi_v d_v \quad (\text{II-26})$$

Substituindo (II-11), (II-21) e (II-15) em (II-26), obtemos para D_T o valor:

$$D_T = (Z)^{1/2} \exp \frac{S_F}{2k} \exp \left[-\frac{H_F}{2kT} \right] \cdot \frac{a_v^2}{6} \cdot z_v v_o \exp \left[\frac{S_m}{k} \right] \cdot \exp \left[-\frac{H_{mv}}{kT} \right] = D_o \exp \left[-\frac{Q}{kT} \right] \quad (\text{II-27})$$

com

$$D_o = \frac{1}{6} a_v^2 v_o z_v (Z)^{1/2} B \quad (\text{II-28})$$

e

$$Q = \left[\frac{H_F}{2} + H_m \right] \quad (\text{II-29})$$

Numa experiência de difusão de íon traçador radioativo mede-se o coeficiente de difusão em função da temperatura, podendo-se, assim, obter os valores de fator pré-exponencial D_0 e o valor da energia de ativação, Q .

Condutividade Iônica

A condutividade iônica pode ser escrita como ⁽³⁶⁾

$$\sigma = \sum_m \sigma_m = n_m q_m u_m = \sum_m N \chi_m q_m u_m \quad (\text{II-30})$$

onde: N é o número de posições normais de uma das sub-redes para o caso de vacâncias, por cm^3 e \tilde{n} é o número de posições intersticiais para o caso de intersticiais, por cm^3 .

n_m é o número de defeitos do tipo m , por cm^3 .

χ_m é a fração molar de defeitos do tipo m .

q_m é a carga elétrica do defeito de tipo m .

u_m é a mobilidade do defeito de tipo m .

A mobilidade u_m está ligada à difusão pela relação de Nernst-Einstein ⁽⁶⁵⁾:

$$u_m = (q_m / kT) \cdot d_m \quad (\text{II-31})$$

Num cristal iônico MX_2 , puro, apresentando apenas defeitos Frenkel afetando a sub-rede formada pelos raios-X, a condutividade iônica pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_i = (Z)^{1/2} B \exp\left(\frac{S_F}{2k}\right) \exp\left[-\frac{H_F}{2kT}\right] (u_v + u_i) =$$

$$= (Z)^{1/2} \frac{e^2}{kT} B \exp\left(\frac{S_F}{2k}\right) \exp\left[-\frac{H_F}{2kT}\right] (d_v + d_i)$$

(II-32)

II-1.5. Material Impuro

Em geral, quando se mede a condutividade elétrica de um sólido iônico, monocristalino, num intervalo de temperatura grande, observa-se no gráfico da condutividade em função do inverso da temperatura, regiões com energia de ativação diferentes. Se a condutividade elétrica for inteiramente iônica, as regiões de baixas temperaturas corresponderão à região extrínseca. Nesta região, a condutividade é dominada pela presença de impurezas aliovalentes na rede cristalina.

Para cristais com energia de formação de defeitos alta, o efeito de impurezas aliovalentes a temperaturas baixas (temperaturas tais que $H_F \gg kT$) é marcante, já que, em geral, a energia de migração é baixa ($H_m < H_F/2$). Quando impurezas aliovalentes são introduzidas substitucionalmente na rede, defeitos pontuais são criados para que a eletroneutralidade do cristal seja mantida. A concentração desses defeitos extrínsecos não depende da temperatura. Para esses cristais, a concentração de defeitos intrínsecos a temperaturas baixas é muito pequena ($n/N = 3 \times 10^{-5}$ a $T = 298$ K para NaCl⁽³⁹⁾) embora a um aumento na temperatura corresponda um aumento apreciável na concentração de defeitos intrínsecos, esta continua sendo muito menor que a concentração de defeitos extrínsecos. O aumento na condutividade iônica nessa região é, portanto, devido ao aumento da mobilidade dos defeitos com a temperatura, com a ener

gia de ativação observada sendo igual à energia de migração, se outros efeitos tais como precipitação de impurezas ou associação de defeitos não estiverem presentes.

No caso do cristal conter impurezas aliovalentes, a expressão (II-13) não é válida, sendo modificada para:

$$\chi_i \chi_v = ZB \exp\left[\frac{S_F}{k}\right] \exp\left[-\frac{H_F}{kT}\right] \tag{II-33}$$

sendo que a expressão (II-13) se torna um caso particular de (II-33), quando for válida a igualdade $\chi_i = \chi_v$.

Precipitação

Quando um cristal é crescido da fusão, pode ocorrer que a concentração do dopante seja tal, que, embora sua solubilidade no cristal a temperaturas próximas da temperatura de fusão seja alta, ele se precipite a temperaturas mais baixas, quando o cristal é resfriado lentamente. Assim, se durante a medida da condutividade elétrica aparecerem efeitos de precipitação de impurezas, a energia de ativação observada terá uma contribuição da energia de ativação para precipitação.

II.1.6. Interação entre Defeitos

Interações de Curto Alcance

Quando a concentração de defeitos não é baixa, a probabilidade de que os mesmos ocupem posições vizinhas não é desprezível. Se suas cargas são opostas, eles se atraem, mas à medida que se aproximam um do outro, a energia de interação se desvia da energia coulombiana, pois, a contribuição dos deslocamentos iônicos ao redor dos defeitos para a energia de in

teração se torna mais e mais importante. Há assim a formação de complexos associados, que devem ser tratados como defeitos distintos, já que suas propriedades diferem da soma das propriedades dos defeitos individuais formando o complexo. Se o complexo associado for eletricamente neutro e se difundir através da rede cristalina, seu movimento contribuirá para a difusão mas não para a condutividade elétrica, isto é, haverá transporte de massa, mas não de carga. Assim, a energia de ativação observada para condução iônica terá uma contribuição da energia de associação, quando esta estiver presente.

Interações de Longo Alcance

O caráter de longo alcance de forças coulombianas entre defeitos carregados acarreta interações apreciáveis a distâncias muito maiores que a distância entre vizinhos mais próximos. Esta interação foi incorporada à teoria de defeitos em cristais iônicos por Lidiard⁽⁵⁸⁾, que adaptou para este caso a teoria de Debye-Huckel desenvolvida para soluções eletrolíticas. Lidiard considerou defeitos carregados como partículas carregadas movendo-se num meio dielétrico. Cada defeito carregado tende a atrair defeitos de carga opostas e repelir defeitos de mesma carga. As forças eletrostáticas contrariam a tendência termodinâmica dos defeitos se distribuírem uniformemente na rede. Entretanto, uma situação de equilíbrio é alcançada na qual cada defeito é rodeado por uma nuvem difusa de cargas opostas, diminuindo desse modo a energia média de formação de defeitos no cristal.

A mudança em energia por causa da presença da nuvem de Debye-Huckel é dada por⁽³⁶⁾:

$$H_{DH} = - \frac{e^2 K}{\epsilon (1 + KR)} \quad (II-34)$$

onde: ϵ é a constante dielétrica do meio.

R é uma distância tal que se a distância entre defeitos, r for $r > R$, os defeitos são livres, mas se $r < R$, os defeitos se associam.

K é uma constante de blindagem, tal que para $r > \frac{1}{K}$ a carga em excesso de um defeito é efetivamente neutralizada.

A expressão (II-33) para a concentração de equilíbrio de defeitos, quando se leva em conta interações de Debye-Hückel é modificada para:

$$x_V x_i = x_{Fo}^2 = ZB \exp\left[\frac{S_F}{k}\right] \exp\left[-\frac{1}{kT} (H_F - H_{DH})\right] \quad (II-35)$$

II-2. Estudo do Transporte Iônico em Cristais

II-2.1. Material Puro

Podemos, experimentalmente, obter valores para a condutividade iônica σ e valores para o coeficiente de difusão de traçador radioativo D_T^* .

Conhecendo σ , podemos, através de uma modificação da relação de Nernst-Einstein, expressão (II-31), obter um coeficiente de difusão D_σ , que está ligado ao coeficiente de difusão D_T^* pela relação:

$$D_T^* = f D_\sigma \quad (II-36)$$

quando a difusão e a condutividade iônica são resultantes do mesmo mecanismo de transporte. Na expressão (II-36) f é um fa

tor de correlação e no contexto dessa expressão é frequentemente escrito como H_R , razão de Haven.

Relação de Nernst-Einstein modificada

Se o mecanismo de transporte for por vacâncias, por exemplo, o coeficiente de difusão D_σ pode ser escrito como

$$D_\sigma = \chi_v u_v \quad (\text{expressão II-26})$$

Substituindo (II-31) em (II-26), obtemos:

$$D_{\sigma_v} = \frac{kT}{qv} (\chi_v u_v) \quad (\text{II-37})$$

como $\sigma_v = Nq_v (\chi_v u_v)$ (expressão II-30)

O produto $(\chi_v u_v)$ pode ser escrito como:

$$\chi_v u_v = \frac{\sigma_v}{Nq_v} \quad (\text{II-38})$$

de onde (II-37) se torna:

$$D_{\sigma_v} = \left[\frac{kT}{Nq_v^2} \right] \sigma_v \quad (\text{II-39})$$

que é a relação de Nernst-Einstein modificada.

Fator de Correlação

Numa experiência de difusão, a quantidade medida é o deslocamento do átomo traçador. Se no material em estudo, o transporte atômico ocorre pelo mecanismo de vacâncias, como no

exemplo ilustrado na Figura II-2, podemos observar que a direção de cada salto da vacância é independente da direção do salto anterior, o mesmo não ocorrendo para o átomo traçador. Após um salto do átomo traçador, o qual vai ocupar o lugar da vacância, a probabilidade de que este volte a trocar de lugar com a vacância no seu próximo salto é aumentada em relação às outras posições igualmente distantes. Isto faz com que o deslocamento quadrático médio do átomo traçador após n saltos, $\langle r_n^{*2}(T) \rangle$ seja menor que o deslocamento quadrático médio da vacância após n saltos, $\langle r_n^2(v) \rangle$.

O fator de correlação f_v é definido como: ⁽⁸⁶⁾

$$f_v = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle r_n^{*2}(T) \rangle}{\langle r_n^2(v) \rangle} \quad (\text{II-40})$$

Considerando o movimento da vacância como movimento aleatório, temos que:

$$\langle r_n^2(v) \rangle = n a_v^2 \quad (\text{II-41})$$

e o fator de correlação será escrito como:

$$f_v = 1 + 2 \sum_i^n \langle \cos \theta_{1,1+i} \rangle \quad (\text{II-42})$$

onde $\theta_{1,1+i}$ é o ângulo entre as direções do salto k e do salto $l+i$.

O fator f na forma dada pela expressão (II-42) é chamado de fator de correlação de Bardeen-Herring. Chama-se f na expressão (II-36) de razão de Haven para frisar que este é um valor obtido experimentalmente.

Como o fator de correlação H_R , razão de Haven, depende do mecanismo de transporte e é uma quantidade determinada experimentalmente, seu valor pode fornecer uma boa indicação do mecanismo responsável pelo transporte iônico. O fator de correlação f depende da geometria da rede e tem sido calculado teoricamente para vários mecanismos e tipos de rede, seu valor variando entre 0,5 e 1,0.

II-2.2. Material Puro e Material Dopado com Impurezas Aliovalentes

Isotermas de Condutividade

A construção de isotermas de condutividade para materiais dopados com impurezas aliovalentes é um método frequentemente utilizado na determinação dos parâmetros de condução iônica como concentração e mobilidade de defeitos.

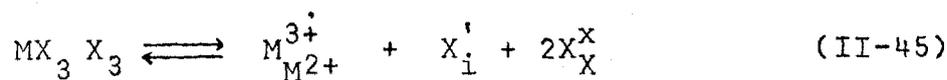
Para ilustração do método tomemos um cristal iônico MX_2 , apresentando apenas defeitos Frenkel, estes afetando a sub-rede formada pelos anions X.

Para o cristal puro teremos: $x_i = x_v$. Introduzindo a impureza trivalente M^{3+} , na forma MX_3 , na fração molar c , as equações para as concentrações de defeitos serão:

$$x_i x_v = x_o^2 \quad (T) \quad (II-43)$$

$$x_i = x_v + c \quad (II-44)$$

desde que valha a "reação":



Substituindo (II-44) em (II-43), e resolvendo para x_i e x_v obtemos:

$$x_i = \frac{1}{2} c \left\{ \left[1 + \left(\frac{2x_0}{c} \right)^2 \right]^{1/2} + 1 \right\} \quad (\text{II-46})$$

e

$$x_v = \frac{1}{2} c \left\{ \left[1 + \left(\frac{2x_0}{c} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{II-47})$$

Chamemos de ϕ a razão entre as mobilidades do intersticial e da vacância, com $u_v > u_i$.

$$\phi = \frac{u_v}{u_i} \quad (\text{II-48})$$

tal que a razão $\sigma(c)/\sigma_0$, onde $\sigma(c)$ é a condutividade iônica do material quando a concentração molar do dopante é c e σ_0 é a condutividade iônica do material puro, pode ser escrita como:

$$\frac{\sigma(c)}{\sigma_0} = \left[\left(\frac{c}{2x_0} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} - \left(\frac{c}{2x_0} \right) \frac{\phi - 1}{\phi + 1} \quad (\text{II-49})$$

após substituição de (II-46) e (II-47) na expressão para a condutividade iônica:

$$\sigma = e (N^* x_i u_i + N x_v u_v) \quad \text{com } N = N^*$$

Convencionamos que c é positivo nesse caso e é negativo se a introdução da impureza implicar na criação de vacâncias em lugar de intersticiais.

A expressão (II-49) é uma isoterma de condutividade. Se construirmos um gráfico de $\frac{\sigma(c)}{\sigma_0}$ em função da concentração c , podemos obter desse gráfico os valores $\chi_0(T)$ e $\phi(T)$, e portanto, também de u_i e u_v .

Para $c \rightarrow 0$:

$$\left. \frac{d(\sigma(c)/\sigma_0)}{dc} \right|_{c \rightarrow 0} = \frac{1-\phi}{2\chi_0(1+\phi)} \quad (\text{II-50})$$

Para $c \gg \chi_0$ a isoterma se torna linear e

$$\frac{\sigma(c)}{\sigma_0} = \frac{c}{\chi_0(1+\phi)} \quad (\text{II-51})$$

A isoterma $\frac{\sigma(c)}{\sigma_0}$ tem um mínimo em:

$$\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0} \right)_{\min} = \frac{2(\phi)^{1/2}}{\phi+1} \quad (\text{II-52})$$

correspondendo ao valor de c_{\min} :

$$c_{\min} = \frac{\chi_0(\phi-1)}{(\phi)^{1/2}} \quad (\text{II-53})$$

A Figura II-4 mostra isotermas de condutividade relativa obtidas para AgBr dopado com Cd^{2+} e S^{2-} . Quando efeitos de associação de defeitos se tornam importantes, as isotermas são parabólicas (ver Figura II-5). Neste caso a expressão para a condutividade relativa mínima não se altera, mas a expressão para c_{\min} é modificada para:

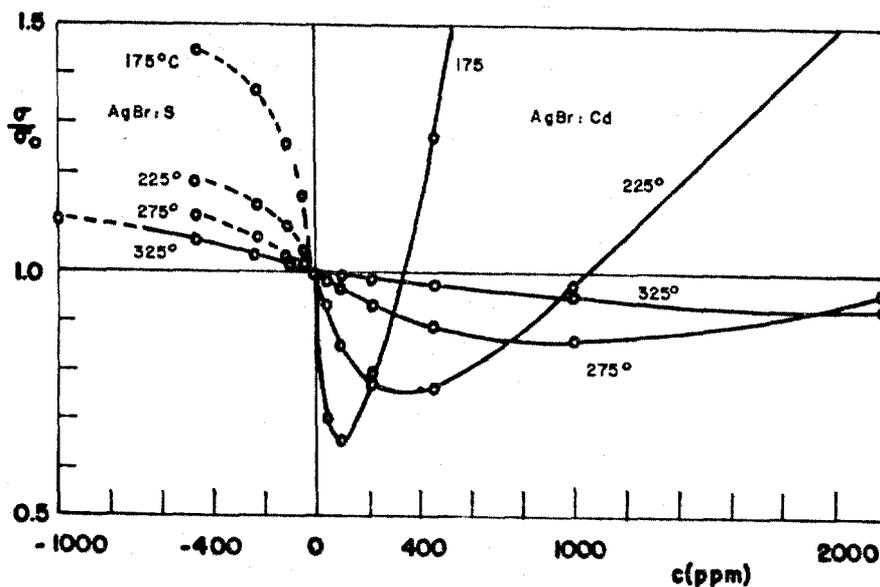


FIGURA II-4 - Isotermas de condutividade para AgBr dopa do com Cd^{2+} e com S^{2-} .

Ref.: 36

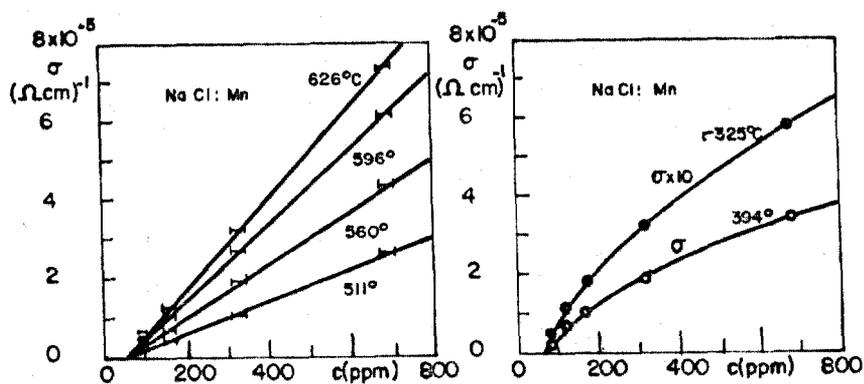


FIGURA II-5 - Isotermas de condutividade para NaCl:Mn (a) sem associação de defeitos; (b) com associação de defeitos.

Ref.: 52

$$c_{a_{\min}} = \frac{x_o (\phi-1)}{(\phi)^{1/2}} \left[1 + P_a (\phi)^{1/2} \right] \quad (\text{II-54})$$

com P_a definido como: $P_a \equiv x_o K_a$ e

$$\begin{aligned} \frac{x_a}{x_i (c-x_a)} - z_a (z)^{1/2} \exp\left(\frac{S_a}{K}\right) \exp\left[-\frac{H_a}{kT}\right] &= \\ &= K_a (T) \end{aligned} \quad (\text{II-55})$$

onde x_a é a fração molar de complexos associados eletricamente neutros.

II-3. Condutividade Iônica e Ressonância Magnética Nuclear

Quando o estudo de difusão de uma espécie química por técnicas de traçador radioativo não é prático, recorre-se a técnicas de ressonância magnética nuclear se o átomo em questão possui spin nuclear. Com essas técnicas, se é possível obter uma medida direta das frequências de salto do íon na rede, assim como energias de ativação para difusão. Entretanto, como ressonância magnética nuclear não depende da distância de salto do íon, não é fácil distinguir entre movimento local e efeito de transporte.

As técnicas de ressonância magnética nuclear são úteis também por fornecerem informação adicional sobre a estrutura e a dinâmica de condutores superiônicos (11).

II-3.1. Fundamentos Teóricos de Ressonância Magnética Nuclear

Quando um núcleo isolado, com $I = 1/2$, é coloca

do num campo magnético estático externo \vec{B}_0 , a energia resultante da interação entre o momento magnético nuclear, $\vec{\mu}$, e o campo magnético \vec{B}_0 será um auto-valor do operador hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{II-56})$$

com

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \hbar \quad (\text{II-57})$$

onde γ é a constante giromagnética

\hbar é a constante de Planck dividida por 2π

Para $\vec{B} = B_0 \vec{k}$, temos:

$$\hat{I}_z \psi_N = m \psi_N, \quad \text{com } m = I, (-I+1), \dots, I \quad (\text{II-58})$$

Quando $I = 1/2$, temos:

$$\hat{\mathcal{H}} \psi_N = -g\mu_0 B_0 \hat{I}_z \psi_N = -g\mu_0 B_0 \left[\pm \frac{1}{2} \right] \psi_N \quad (\text{II-59})$$

com

$$g = \frac{\gamma \hbar}{\mu_0} \quad (\text{II-60})$$

onde μ_0 é um magneton nuclear, ou seja,

$$\mu_0 \equiv \frac{e\hbar}{2Mc}$$

com M representando a massa do núcleo e c a velocidade da luz.

A Figura II-6 mostra, esquematicamente, o "split" de energia do momento nuclear quando submetido a um campo magnético estático \vec{B}_0 . Classicamente, o nível de energia mais al

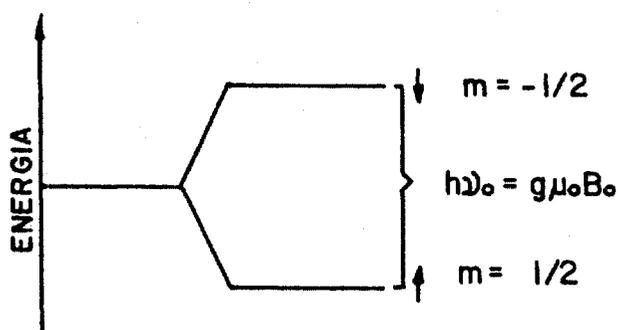


FIGURA II-6 - Energia de níveis nucleares (spin 1/2) num campo magnético estático \vec{B}_0 .

to corresponde a spins nucleares antiparalelos ao campo magnético aplicado e o nível de energia mais baixo a spins nucleares paralelos ao campo.

Se um campo eletromagnético oscilante, de frequência ν_0 , circularmente polarizado, for aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático \vec{B}_0 , tal que a condição de ressonância: $\nu_0 = (g \mu_0 B_0)/h$ seja obedecida, pode haver transições de spins nucleares de um nível a outro. Na transição do nível de energia mais baixo para o mais alto haverá absorção de energia do campo oscilante.

Quando o núcleo não está isolado, mas pertence a um sólido contendo muitos outros núcleos idênticos a ele, haverá interação dos momentos magnéticos entre si e com a rede. Se o sistema estiver em equilíbrio termodinâmico com a rede (temperatura de spin, T_S , igual à temperatura da rede, T), a razão populacional entre os dois níveis de energia será dada por:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp \left(\frac{g \mu_0 B_0}{kT} \right) \quad (\text{II-61})$$

Como resultado desse excesso de população no nível mais baixo, haverá uma magnetização resultante $M_0 = \chi_0 B_0$, na direção z, onde χ_0 é a susceptibilidade magnética estática. As probabilidades de transição por absorção e emissão estimuladas por ação do campo eletromagnético oscilante são iguais, mas devido ao excesso de núcleos no nível de energia mais baixo, haverá uma absorção resultante, o que constitui a base das experiências de ressonância magnética nuclear. A potência absorvida será (53):

$$P(\omega) = \frac{\omega \gamma M_z T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1^2 \quad (\text{II-62})$$

onde T_2 é o tempo de relaxação spin-spin.

A largura de ressonância na meia-altura da potência máxima é igual a $(\Delta\omega) = \frac{1}{T_2}$.

Tempo de Relaxação Spin-rede (T_1)

A transição de spins nucleares do nível de energia mais baixo para o mais alto sob ação de um campo r.f. \vec{B}_1 resulta no aumento de T_S . A temperatura da rede, T, permanece constante, com a rede funcionando como um reservatório de calor para temperaturas não muito baixas. Quando \vec{B}_1 é removido, a interação do sistema de spins com a rede tenderá a restaurar o excesso original de spins no nível de energia mais baixo, com $T_S \rightarrow T$.

A situação de equilíbrio é aproximada exponencialmente com constante de tempo:

$$T_1 = \frac{1}{2W} \quad (\text{II-63})$$

com $W = \frac{1}{2} (W_+ + W_-)$, onde, W_+ e W_- são, respectivamente, as probabilidades de transição do nível de energia mais baixo para o mais alto, e do nível mais alto para o mais baixo, após o campo \vec{B}_1 ter sido removido. Sendo M_z , a magnetização na direção z, proporcional ao excesso de núcleos no estado de energia mais baixo, após a remoção do campo r.f., M_z tenderá a seu valor de equilíbrio M_0 , com constante de tempo T_1 , o tempo de relaxação spin-rede ou tempo de relaxação longitudinal.

Tempo de Relaxação Spin-spin (T_2)

Já que cada núcleo possui um momento de dipolo magnético, haverá interação entre os próprios spins. Essas interações podem acarretar:

(1) um alargamento nas raias de ressonâncias, pois não haverá mais uma frequência de ressonância única, resultando do fato de que cada dipolo nuclear vê, além de \vec{B}_0 , um campo local \vec{B}_{loc} produzido por dipolos vizinhos. A direção de \vec{B}_{loc} varia de núcleo para núcleo dependendo da disposição relativa de núcleos vizinhos na rede e do valor de \underline{m} . Assim, os níveis de energia serão alargados por um valor de cerca de $g\mu B_{loc}$. A variação no campo local de núcleo para núcleo implica numa variação na frequência de ressonância de $\Delta\omega = \mu^2 \hbar r^3$. O tempo de relaxação spin-spin, T_2 , é o tempo que leva para dois spins com frequência de precessão diferindo de $\Delta\omega$, e inicialmente em fase, ficarem fora de fase um em relação ao outro, isto é:

$$T_2 = \frac{1}{\Delta\omega} \sim \frac{\hbar r^3}{\mu^2} \quad (\text{II-64})$$

(2) que um equilíbrio térmico seja alcançado no próprio sistema de spins, a uma temperatura que pode ser diferente da temperatura da rede, com constante de tempo $T_2 < T_1$. Essa situação de equilíbrio resulta das trocas de energia entre os spins e tem como constante de tempo T_2 , o tempo de relaxação spin-spin. O movimento de precessão de um spin i , em torno do campo externo aplicado \vec{B}_0 , dá origem a um campo oscilante em seu vizinho j , e vice-versa. Este campo é capaz de induzir transições, havendo troca de energia entre spins i e j . Podemos definir uma vida média entre estas transições da ordem de $\hbar r^3 / \mu^2$, implicando em $\Delta\omega = \frac{\mu^2}{\hbar r^3}$. Bloch introduziu a constante de tempo $T_2 = \frac{\hbar r^3}{\mu^2}$ para descrever essa interação spin-spin.

Em termos de magnetização, T_2 é uma medida do tempo durante o qual os momentos individuais contribuindo para M_x e M_y permanecem em fase um com o outro. A aplicação do campo r.f. faz com que todos os momentos de dipolo fiquem em fase, implicando na magnetização transversal ser diferente de zero. Quando o campo r.f. é retirado, a magnetização transversal cai a zero com constante de tempo T_2 , que é também chamada tempo de relaxação transversal.

Tempo de Relaxação Spin-rede no Sistema Rotatório ($T_{1\rho}$)

Segundo Redfield ⁽⁷⁶⁾, na presença de um campo magnético oscilante forte \vec{B}_1 ($\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$), o sistema de spins se comporta como se estivesse tendendo ao equilíbrio térmico no sistema de coordenadas girando com o campo.

T_1 , T_2 , $T_{1\rho}$ e Movimento Térmico na Rede

Num dos primeiros resultados de experiências em que se mediu a largura de linha de ressonância de prótons em

líquidos (8), observou-se que em geral, a largura de linha era muito menor que $\frac{\mu^2}{\hbar r^3}$, esse estreitamento sendo causado pelo movimento térmico de dipolos magnéticos vizinhos. A interação spin-spin é incapaz de provocar transferência de calor entre o sistema de spins como um todo e a rede. Entretanto, como as interações spin-spin e spin-rede envolvem a existência de campos de perturbação nos núcleos, T_1 e T_2 estão relacionados. De modo geral, os campos de perturbação responsáveis pela relaxação spin-rede se originam no movimento térmico de dipolos magnéticos vizinhos (vibrações, rotações, translações), enquanto que a interação spin-spin, embora possa ser modificada por tal movimento, pode existir na ausência deste, sendo, de fato, maior quando tal movimento não estiver presente.

II-3.2. Ressonância Magnética Nuclear e Difusão em Sólidos

Bloembergen, Pound e Purcell foram os primeiros a reconhecerem os efeitos de movimentos atômicos na largura de linha e tempos de relaxação em ressonância magnética nuclear. O modelo desenvolvido por eles é conhecido pelo nome de modelo BPP. Este modelo trata do caso da influência de movimentos brownianos (para líquidos) na largura de linha da ressonância magnética nuclear e tem sido aplicado com muito sucesso no caso de materiais cristalinos para os quais se observa estreitamento da linha de ressonância devido a movimento atômico translacional.

No estudo de movimento atômico translacional em cristais, dois métodos são usados:

- (1) estudos de linhas de ressonância
- (2) estudos de transientes.

Quando o movimento translacional de uma espécie química, num cristal, ocorre pelo mecanismo de saltos, a frequência de saltos pode ser descrita pela lei de Arrhenius:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp \left(- \frac{U}{kT} \right) \quad (\text{II-65})$$

τ é, em geral, identificado com um tempo de correlação τ_c , este sendo obtido dos estudos de linhas de ressonância ou de transientes.

De estudos de linhas de ressonância, pode-se, a princípio, obter valores para $1/\tau_0$ e para a energia de ativação U , mas sua aplicação está restrita a tempos de correlação compreendidos entre 10^{-4} e 10^{-5} segundos. No caso de materiais superiônicos, a frequência de saltos é $\frac{1}{\tau} > 10^6$ Hz, tal que para esses compostos experiências estudando transientes são mais convenientes.

No estudo de transientes, a amostra é submetida a um campo magnético estático externo e a um campo r.f. de frequência ν_0 , sendo este último intenso e aplicado por um tempo curto. Os núcleos absorvem energia do campo r.f., uma correlação de fase sendo imposta ao seu movimento normal no campo magnético estático. Após remoção desse pulso, os núcleos transferem energia ao meio à sua volta e a correlação de fase decai com constantes de tempo T_1 e T_2 .

A relaxação devida a campos magnéticos perturbativos agindo nos núcleos, no sistema de laboratório, utilizando o formalismo de matrizes de densidades espectrais tem sido tratada por Abragam (1).

Quando interações quadrupolares são desprezíveis (para núcleos com $I = 1/2$ elas não estão presentes) as equações para os tempos de relaxação T_1 e T_2 podem ser escritas como:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right\} \quad (\text{II-66})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right\} \quad (\text{II-67})$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(0)}(2\omega_1) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right\} \quad (\text{II-68})$$

onde: ω_0 é a frequência de Larmor associada com o campo magnético externo,

$J^{(q)}(\omega)$ densidade espectral, é a transformada de Fourier, da função correlação tempo-tempo da parte da interação dipolo-dipolo causando uma mudança q no número quântico de spin:

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(t) \exp(i\omega t) dt \quad (\text{II-69})$$

De acordo com Abragam ⁽¹⁾, as funções de correlação para difusão, quando efeitos de correlação entre saltos não estão presentes (fator de Bardeen-Herring é igual a unidade), são definidas por:

$$G^{(q)}(t) = \sum_j \langle F_{ij}^{(q)}(t') F_{ij}^{(q)}(t'+t) \rangle_t, \quad (\text{II-70})$$

com

$$F_{ij}^{(0)}(t) = r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \quad (\text{II-71a.})$$

$$F_{ij}^{(1)}(t) = r_{ij}^{-3} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp(i\phi_{ij}) \quad (\text{II-71b.})$$

$$F_{ij}^{(2)}(t) = r_{ij}^{-3} \sin^2 \theta_{ij} \exp(i\phi_{ij}) \quad (\text{II-71c.})$$

onde F_{ij} , θ_{ij} e ϕ_{ij} são as coordenadas esféricas do vetor ligando o spin i ao spin j no sistema de coordenadas magnético. A dependência temporal das funções $F_{ij}^{(q)}(t)$ resulta das mudanças das posições dos spins i e j .

Modelo BPP (9)

O modelo BPP considera a expressão seguinte para a função de correlação descrevendo o movimento interno em líquidos:

$$G^{(q)}(t) = \langle |F_{ij}^{(q)}(\vec{r}_j^{(0)})|^2 \rangle \exp(-t/\tau_c) \quad (II-72)$$

onde $\langle \rangle$ é uma média tomada sobre as orientações do campo estático B_0 . Nesse modelo, para $\omega_0 \ll 1$ vale:

$$J^{(0)}(\omega) : J^{(2)}(\omega) = 6:1:4 \quad (II-73)$$

com

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{4}{15} \frac{\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^2} \quad (II-74)$$

tal que as expressões (II-66), (II-67) e (II-68) se tornam:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M^2 \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] \quad (II-75)$$

$$\frac{1}{T_2} = M^2 \left[\tau_c + \frac{5}{3} \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \right] + \frac{2}{3} \left[\frac{\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] \right] \quad (II-76)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = M^2 \left[\frac{1}{4} \left[\frac{\tau_c}{1+(2\omega_1\tau_c)^2} \right] + \frac{5}{12} \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} \right] + \frac{1}{6} \left[\frac{\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] \right]$$

com M^2 , o segundo momento de van Vleck da rede rígida, igual a

$$M^2 = \frac{3}{5} \gamma^4 h^2 I(I+1) r^{-6} \tag{II-78}$$

Quando $\omega_0 \tau_c \gg 1$, $\frac{1}{T_2}$ é dado pelo segundo momento de van Vleck, M_2 . A Figura II-7 mostra o comportamento de $1/T_1$, $1/T_2$ e $1/T_{1\rho}$ com a temperatura segundo o modelo BPP.

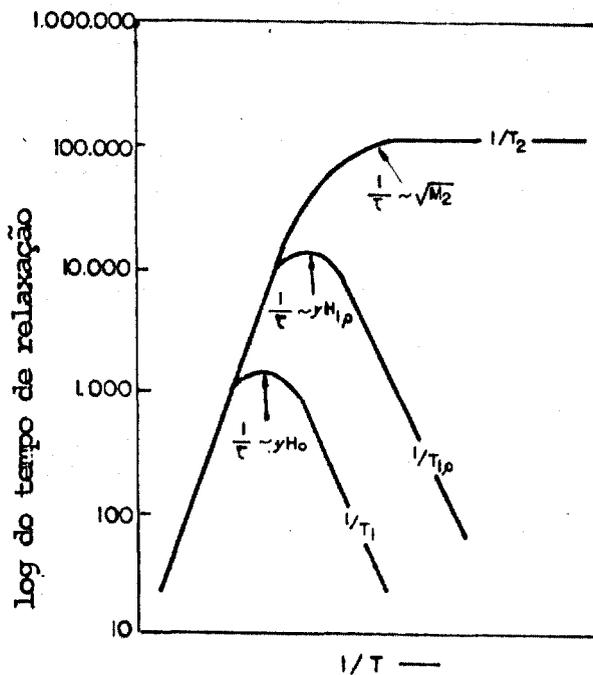


FIGURA II-7 - Variação dos tempos de relaxação T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$ com a temperatura segundo o modelo BPP.

Outros Modelos

A função $J^{(q)}(\omega)$ foi calculada para o movimento aleatório numa rede cristalina por Torrey ⁽⁹³⁾ e por Wolf ⁽¹⁰⁵⁾, e para mecanismos de difusão correlacionados por Wolf ⁽¹⁰⁴⁾. Esses resultados rigorosos mostram muitas das características básicas do modelo BPP. A Figura II-8 faz uma comparação entre os três modelos.

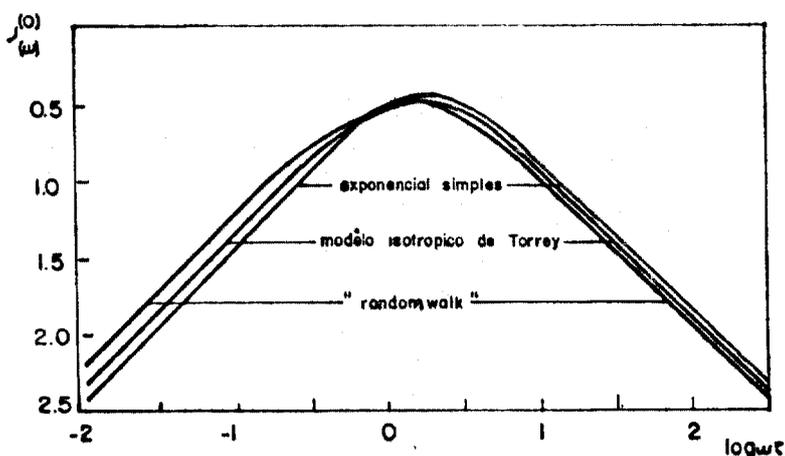


FIGURA II-8 - Comparação entre os modelos de difusão:

(a) modelo BPP, (b) modelo de Torrey para a rede bcc e (c) modelo de Wolf.

Ref.: 105

Para os três modelos:

(1) para $\omega_0 \tau_c \ll 1$:

$$J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4 \quad (\text{II-79})$$

(2) $T_1 = T_2 = T_{1\rho}$ na região de alta temperatura ($\omega_0 \tau_c \ll 1$). Os tempos de relaxação são diretamente proporcionais ao tempo de correlação τ_c e independente da orientação cristalográfica de B_0 .

$$(3) J^{(q)}(\omega) \begin{cases} C_1 / \omega_0^2 \tau_c & \omega_0 \tau_c \gg 1 \\ C_2 \omega_c & \omega_0 \tau_c \ll 1 \end{cases}$$

com $C_1 = C_2$ no modelo BPP.

No modelo de Wolf ⁽¹⁰⁴⁾, para temperaturas tais que $\omega \tau_c \sim 1$ e $\omega_0 \tau_c \ll 1$, os tempos de relaxação se tornam dependentes da orientação cristalográfica de B_0 . Segundo esse modelo, a dependência angular dos tempos de relaxação mais a forma dos

mínimos dos tempos de relaxação spin-rede em função do inverso da temperatura fornecem informação sobre o mecanismo de difusão.

Comparação entre Condutividade Iônica e Difusão Medida por Ressonância Magnética Nuclear

A energia de ativação associada a um dado mecanismo de difusão, o qual é responsável por saltos relativos de spin nucleares, pode ser obtida de um gráfico logaritmico dos tempos de relaxação T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$ em função do inverso da temperatura.

O valor da frequência $1/\tau_0$ pode ser obtido da seguinte maneira: obtemos o valor de $\tau_c(t)$ do mínimo de T_1 ou de $T_{1\rho}$ onde a relação $\omega_0 \tau_c \approx 1$ é válida. Conhecendo o valor de τ_c calculamos $1/\tau_0$ pela expressão (II-65).

Para que comparemos esses valores aos obtidos por condutividade iônica devemos ter sempre em mente que ressonância magnética nuclear não distingue entre movimentos de curto e longo alcance, enquanto que condução iônica apenas observa movimento de longo alcance.

No caso de defeitos estarem sendo termicamente criados, o tempo de correlação observado por ressonância magnética nuclear, τ_c , é identificado com o tempo de residência do íon em sua posição de equilíbrio, τ_i , tal que

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \frac{1}{\tau_i} = \frac{N_d}{\tau_d} \tag{II-80}$$

onde N_d é a concentração de defeitos térmicos e τ_d é a frequência de salto do defeito responsável pela condução iônica.

CAPÍTULO III - SÍNTESE E CRESCIMENTO DE "KBiF₄"

III-1. Introdução

Uma questão importante que surge quando se procura novos materiais superiônicos é a seguinte: como podem as mobilidades iônicas e/ou a concentração de defeitos ser maximizadas? Uma forma de solucionar esta questão seria otimizar sistemas superiônicos já conhecidos por variações químicas convenientes. Uma outra solução seria mudar o procedimento de preparação do material original. No primeiro caso pode servir como exemplo a modificação de AgI para RbAg₄I₅. Enquanto que AgI apresenta propriedades superiônicas a temperaturas acima de 147°C, RbAg₄I₅ já é superiônico a temperatura ambiente (ver Figura I-11). No segundo caso pode servir como exemplo M-β-alumina (M=Na, Ag, Rb) que apresenta condutividade iônica mais alta quando o cristal é crescido da fusão que quando é crescido do fluxo (ver Figura III-1), ou ainda o composto LiNbO₃ que apresenta condutividade mais alta na forma vítrea que quando na forma monocristalina (ver Figura III-2).

Dentre os fluoretos de estrutura fluorita MF₂ (M=Ca, Ba, Pb etc), β-PbF₂ é o que possui condutividade iônica mais elevada à temperatura ambiente, sendo isto atribuído à forte polarizabilidade do íon Pb⁺⁺. Para soluções sólidas de composição Ca_{1-x}Y_xF_{2+x} (0 ≤ x ≤ 0,38), o aumento de x implicando na formação de agregados de defeitos faz com que o número de vacâncias aniônicas aumente de forma mais rápida que a linear, coincidindo com um aumento importante da condutividade iônica do material. Baseados nas propriedades desse sistema, Lucat et al (60) prepararam e mediram a condutividade elétrica das soluções sólidas Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x} (0 ≤ x ≤ 0,50), esperando obter condução

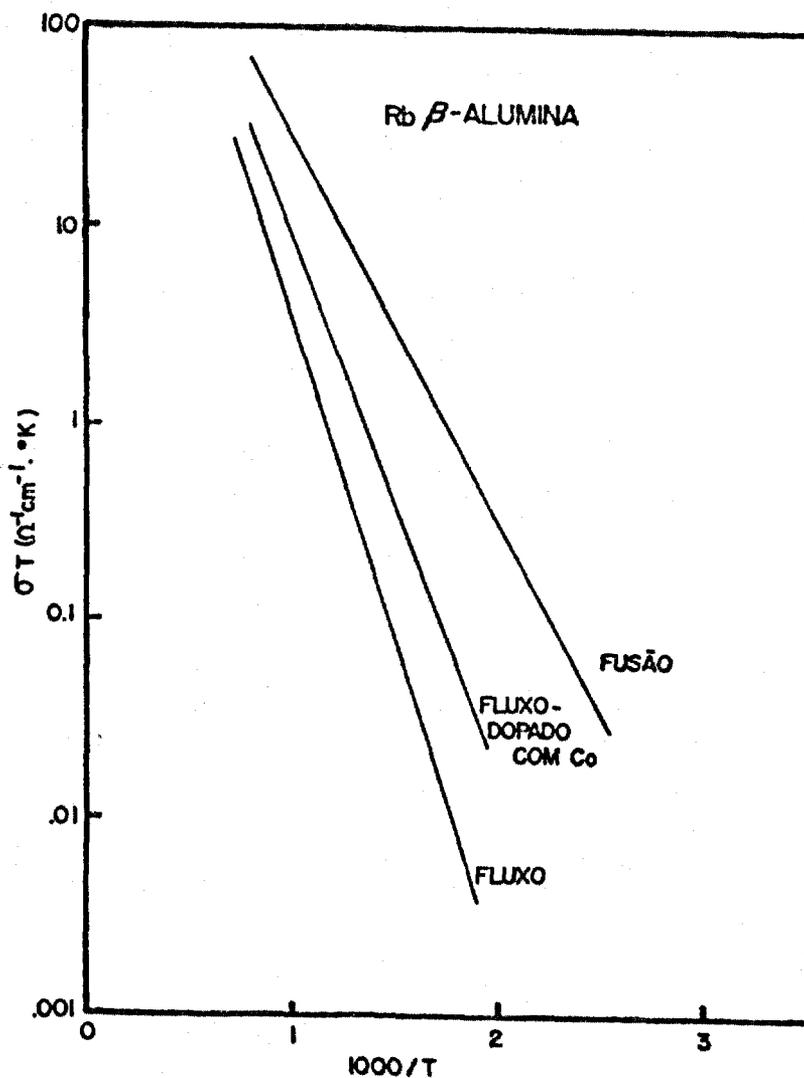


FIGURA III-1 - Condutividade iônica em função da temperatura de Rb- β -alumina.
Ref.: 3

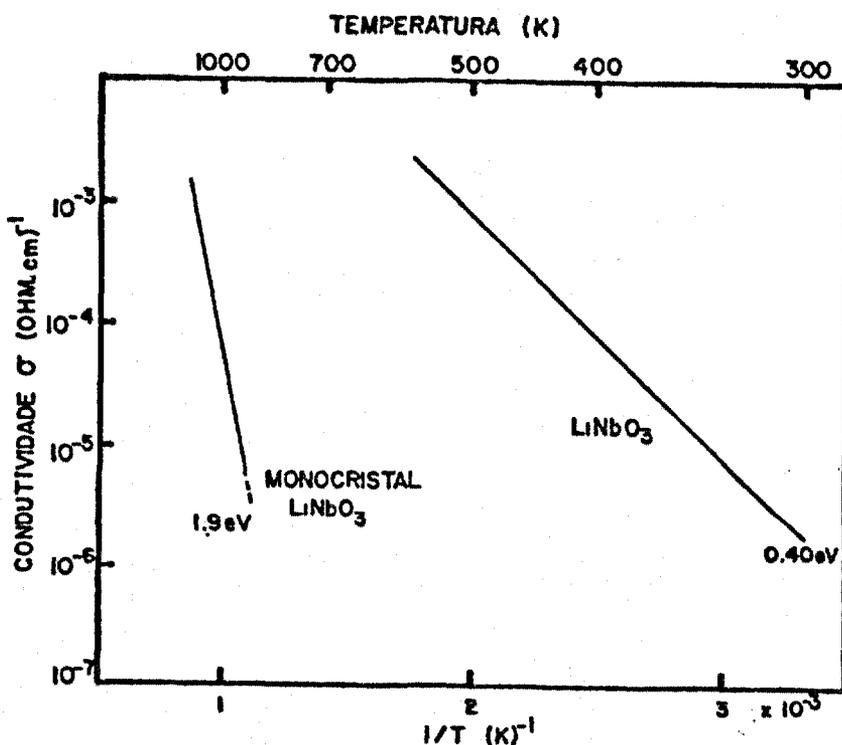


FIGURA III-2 - Condutividade iônica em função da temperatura de LiNbO₃.
Ref.: 37

iônica mais alta, uma vez que cations como Pb^{++} e Bi^{++} possuem polarizabilidade alta.

Lucat et al ⁽⁶¹⁾ estenderam o estudo das soluções sólidas $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ incluindo o sistema MF-BiF₃ (M=K,Rb,Tl), em particular as fases MBiF₄, dentre as quais o composto RbBiF₄ é a que apresenta condutividade iônica mais elevada. Escolhemos no entanto, estudar o composto KBiF₄, uma vez que ele é mais estável que RbBiF₄ em atmosfera ambiente. As condutividades desses compostos são comparadas entre si e a outros compostos na Figura I-11.

KBiF₄ foi preparado, pela primeira vez, por Lucat et al ⁽⁶¹⁾ na forma sinterizada, com densidade igual a 90% da densidade teórica. Embora materiais policristalinos apresentem contornos de grão, eles podem ser utilizados em muitos estudos físicos e químicos do estado sólido. No entanto, para a medida de condutividade elétrica, é aconselhável usar material na forma monocristalina, pois em alguns casos, os efeitos de contorno de grão têm alterado completamente a medida.

III-2. Crescimento de Monocristais

Dos métodos de crescimento de cristais, prefere-se, em geral empregar o método de crescimento por equilíbrio sólido-líquido de um monocomponente, por ser este, quando comparado aos outros métodos, um processo diretamente controlável. Esse método, no entanto, nem sempre pode ser utilizado, como é o caso quando:

- (a) o material sublima antes da fusão,
- (b) sua pressão de vapor é muito alta no ponto de fusão,
- (c) o material sofre decomposição antes da fusão,
- (d) o material apresenta uma transição de fase

estrutural que pode ser a causa da quebra do cristal durante o processo de resfriamento.

Quando o emprego desse método é possível, escolhe-se, dependendo do caso, uma das três técnicas básicas: fusão por zona, técnica de Bridgmann ou técnica de Czochralski, as quais têm ainda, sido modificadas para diferentes casos. Utilizamos neste trabalhos as duas primeiras.

III-2.1. Fusão por Zona

Cristalização Normal

O processo no qual um material sólido é de início completamente fundido e a seguir progressivamente solidificado recebe o nome de cristalização normal e a técnica de Bridgmann a ser descrita mais adiante, se utiliza deste processo (ver Figura III-3).

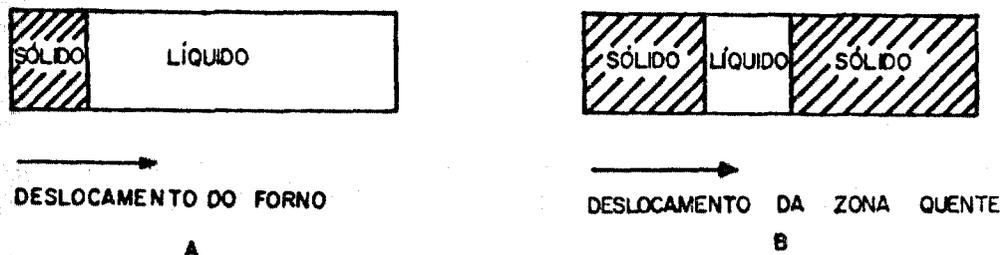


FIGURA III-3 - (a) cristalização normal, (b) fusão por zona.

Fusão por Zona

Este processo consiste no deslocamento de uma zona estreita de temperatura correspondendo ao ponto de fusão do material (ou ligeiramente superior), ao longo de seu comprimento (ver Figura III-3).

O processo de cristalização normal pode resultar

na purificação do material, mas é, em geral, utilizado na obtenção de monocristais, enquanto que a técnica de fusão por zona é primeiramente usada na purificação de sólidos. Pode-se, entretanto, em alguns casos, obter-se um material monocristalino do próprio processo de purificação.

O processo de purificação, em ambos os métodos, é baseado no fenômeno de segregação, o qual consiste na migração de impurezas de uma fase (sólida ou líquida) para a outra (líquida ou sólida) devido à diferença na solubilidade da impureza nas duas fases. A segregação pode ser descrita por um coeficiente de distribuição de equilíbrio, k_0 , definido como a razão entre a atividade do soluto no sólido e a atividade do soluto no líquido, as fases sólida e líquida estando em equilíbrio a uma dada temperatura. Quando a solução é diluída, a atividade pode ser igualada à concentração e o coeficiente de distribuição de equilíbrio será dado por: $k_0 = \frac{C_S}{C_L}$, onde C_S é a concentração da impureza na última região cristalizada e C_L é a concentração da impureza homogeneamente distribuída na região líquida (ver Figura III-4). No caso do material ser um

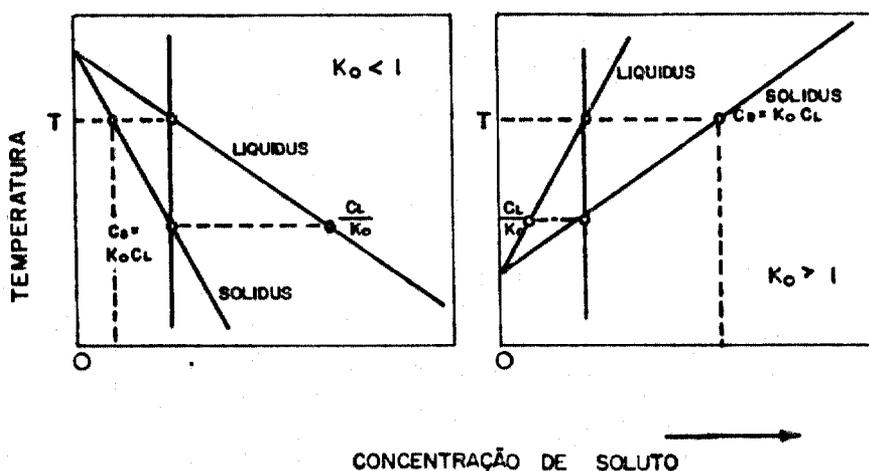


FIGURA III-4 - Coeficiente de segregação de impurezas

composto químico, k_0 pode depender fortemente da concentração de outras impurezas presentes.

Quando a taxa de cristalização for diferente de zero e a agitação no líquido insuficiente para uma rápida homogeneização do soluto no líquido, substitui-se k_0 por um coeficiente de distribuição efetivo, k , devido à presença de um gradiente de soluto próximo à interface sólido-líquido, o qual é mostrado esquematicamente na Figura III-4. O coeficiente de distribuição efetivo, k , é dado por: $k = \frac{C_S(\text{real})}{C_L(\text{real})}$ e, em geral, para velocidade de crescimento baixa, $k \rightarrow k_0$.

Conhecendo-se k_0 e as condições de crescimento :
 $f \equiv$ velocidade de avanço da interface de cristalização,
 $\delta \equiv$ largura da zona onde o gradiente de concentração do soluto é diferente de zero,
 $D \equiv$ coeficiente de difusão da impureza na fase líquida, pode-se estimar o valor de k , usando-se a fórmula seguinte, dada pela teoria de Burton-Prim-Slichter:⁽¹³⁾

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{f\delta}{D}}} \quad (\text{III-1})$$

O coeficiente de difusão, D , é geralmente desconhecido, mas para muitas soluções líquidas varia de 10^{-5} a 10^{-4} cm^2/seg ; δ pode variar de cerca de 10^{-3} cm , quando o líquido é vigorosamente agitado, a 10^{-1} cm quando não há quase nenhuma agitação, podendo ser encontrado experimentalmente; e o coeficiente de distribuição pode variar de um valor menor que 10^{-3} a um valor maior que 10. Se o coeficiente de distribuição k , for menor que a unidade, a impureza será rejeitada pelo material se cristalizando, havendo maior purificação do sólido na parte onde se inicia o crescimento; se k for igual a unidade,

a impureza se distribuirá uniformemente no sólido; e se k for maior que um, a região purificada corresponderá à região final do cristal.

Distribuição da Impureza ao Longo do Cristal

No caso da cristalização normal, a distribuição de impureza no cristal pode ser descrita por:

$$\frac{C_s}{C_o} = k (1 - g)^{k-1} \quad \text{(III-2)}$$

onde C_s é a concentração da impureza no sólido no ponto correspondendo à fração cristalizada do líquido: g
 C_o é a concentração de impureza média no sólido antes da fusão.

No caso da fusão por zona, a distribuição de impureza é descrita por:

$$\frac{C_s}{C_o} = \left[1 - (1-k) e^{-kx/l} \right] \quad \text{(III-3)}$$

onde C_s é a concentração de impureza no sólido no ponto correspondendo à distância x , tomando-se como origem o ponto correspondendo ao início do crescimento.

C_o é a concentração de impureza inicial no sólido, a impureza sendo distribuída homogeneamente ao longo do sólido.

l é a largura da zona fundida, a qual é mantida constante durante o processo de cristalização.

As expressões (III-2) e (III-3) são deduzidas no Apêndice 1, sendo válidas para as seguintes condições:

- (i) k é constante,
- (ii) a difusão da impureza no sólido é desprezível
- (iii) as densidades do material nos estados sólido e líquido são iguais.

Para melhor visualizarmos o processo de cristalização normal comparativamente ao de fusão por zona, construímos um gráfico da concentração de impureza no sólido em função da fração cristalizada de líquido. Este gráfico (Figura III-5) foi construído utilizando-se as expressões (III-2) e (III-3) para um caso particular onde $k=0,5$ e $\frac{L}{l} = 10$, com L representando o comprimento total do sólido. A curva para fusão por zona foi dividida em duas regiões: região I, onde vale a expressão (III-3) e região II, onde vale a expressão (III-2).

É de se esperar que a distribuição de impureza seja diferente para os dois casos, isto porque, para $k < 1$, por exemplo, no caso da cristalização normal, a quantidade de impureza sendo rejeitada pela parte cristalizada se redistribui no volume restante do material o qual está na fase líquida, enquanto que na fusão por zona, a quantidade de impureza rejeitada pela primeira porção cristalizada se redistribuirá numa zona estreita que é a zona fundida e assim por diante.

A concentração de impureza aumentará continuamente com o volume cristalizado no processo de cristalização normal, enquanto que no processo de fusão por zona, a concentração aumentará inicialmente, mas alcançará um estado quase estacionário, mantendo-se constante até que a última porção do material, correspondendo à largura da zona fundida, se cristalice. Nessa região, a concentração de impureza aumenta rápida

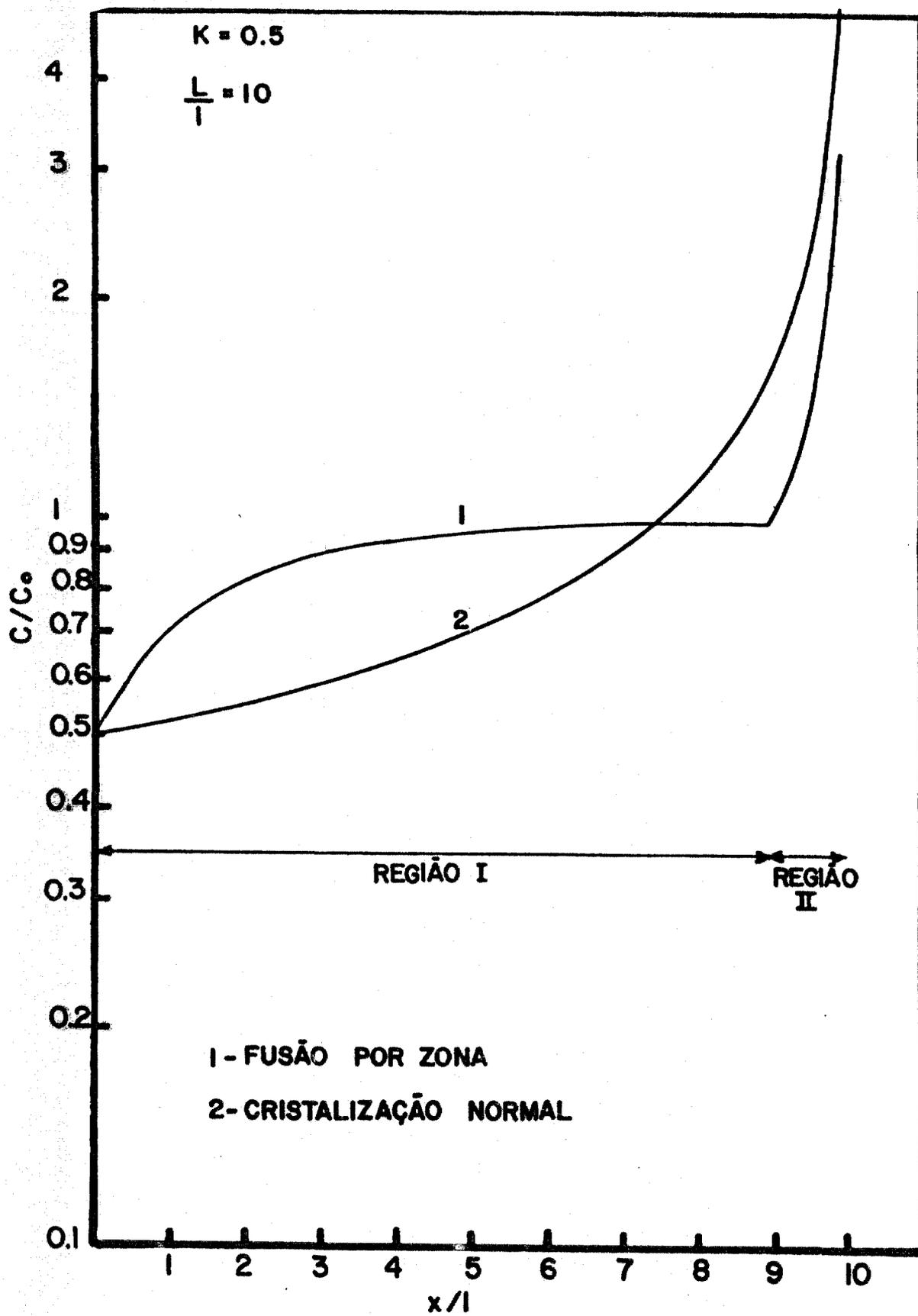


FIGURA III-5 - Distribuição de soluto no cristal crescido por zona e por cristalização normal.

mente, sua distribuição obedecendo ao processo de cristalização normal.

Pela Figura III-5 está claro que o processo de cristalização normal resultou em maior purificação que o de fusão por zona. Se no entanto, repetimos o processo, a distribuição de impureza será a mesma para a cristalização normal, enquanto que ela mudará na fusão por zona, resultando após o processo ser repetido um certo número de vezes em maior purificação que no caso de cristalização normal, como é mostrado na Figura III-6. No caso da cristalização normal, poderíamos, teori

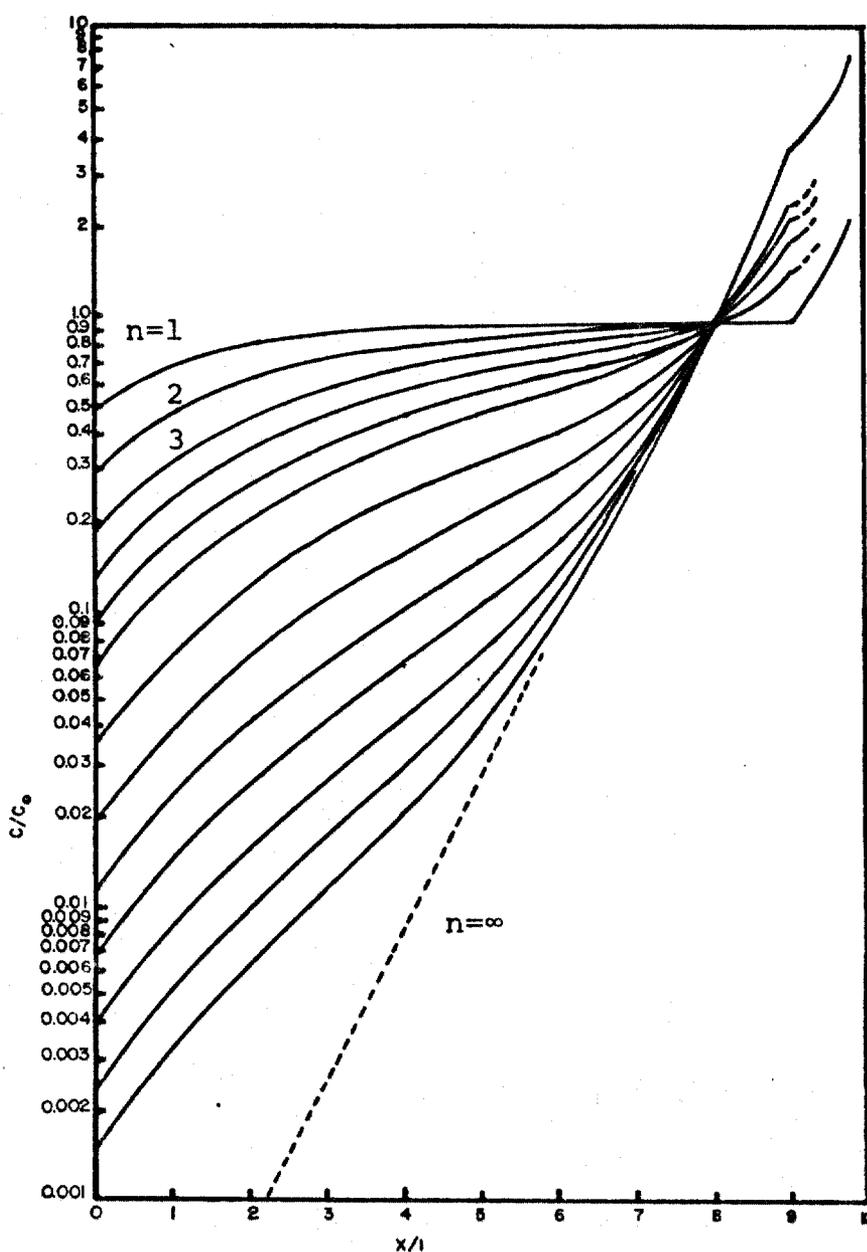


FIGURA III-6 - Logaritmo da concentração de soluto relativa em função da distância para o número de passagens da zona fundida, n.
Ref. 71

camente, retirar do cristal a parte na qual a impureza se concentrou e repetir o processo para a parte purificada. Mas, na prática, isso envolve manuseio do material e muito provavelmente a introdução de eventuais impurezas, daí a escolha alternativa, e que é frequentemente usada para purificação, da fusão por zona.

Ainda do gráfico da Figura III-6 podemos concluir que a fusão por zona é um excelente método para a obtenção de cristais dopados, quando se requer que a distribuição do dopante seja homogênea numa região apreciável do cristal.

Arranjo Experimental

O equipamento necessário para fusão por zona consiste de:

(1) um sistema de aquecimento tal que haja a possibilidade da formação de uma zona fundida, cujo comprimento possa ser variado,

(2) um cadinho para conter o material que será na forma de uma barquinha no caso de fusão por zona horizontal ou de um tubo com a base fechada no caso de fusão por zona vertical,

(3) um meio de suporte para o cadinho e ambiente fechado com atmosfera controlada,

(4) um sistema para deslocamento da zona fundida através do sólido, com velocidade controlada,

(5) equipamento para medida e controle da temperatura da zona fundida.

III-2.2. Técnica de Bridgmann

Nucleação e Crescimento

Em geral, não se pode aquecer uma substância pura, quando no estado sólido, a uma temperatura acima de seu ponto de fusão sem que ela se funda. Pode-se, no entanto, quando na ausência de uma semente, trazer o líquido a uma temperatura muitos graus abaixo de seu ponto de fusão sem que haja cristalização. Este fenômeno é chamado de super-resfriamento.

A cristalização do material fundido pode ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre nucleação, que consiste na formação de núcleos cristalinos, de um certo tamanho crítico, e na etapa seguinte ocorre o crescimento dos núcleos críticos. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Se a nucleação ocorrer sobre uma superfície como a parede do cadinho ou uma partícula estranha, tem-se a nucleação heterogênea. Se a nucleação ocorrer na ausência de uma superfície, tem-se a nucleação homogênea. No último caso, o super-resfriamento, isto é, a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização real, será maior que no primeiro caso. Se um líquido tem sua temperatura abaixada e mantida a um valor $T < T_{\text{fusão}}$, a probabilidade de núcleos serem formados a essa temperatura aumenta com o tempo. A Figura III-7 mostra como a taxa de nucleação e a taxa de crescimento variam com a temperatura.

O gráfico da Figura III-7 foi obtido ⁽⁹²⁾ trazendo-se um líquido de uma temperatura cerca de 30 graus acima do ponto de fusão do material, rapidamente, para uma temperatura $T < T_{\text{fusão}}$, mantendo, então, o líquido a esta temperatura até que o primeiro núcleo pudesse ser observado através de um microscópio. A taxa de nucleação foi então tomada como o inverso

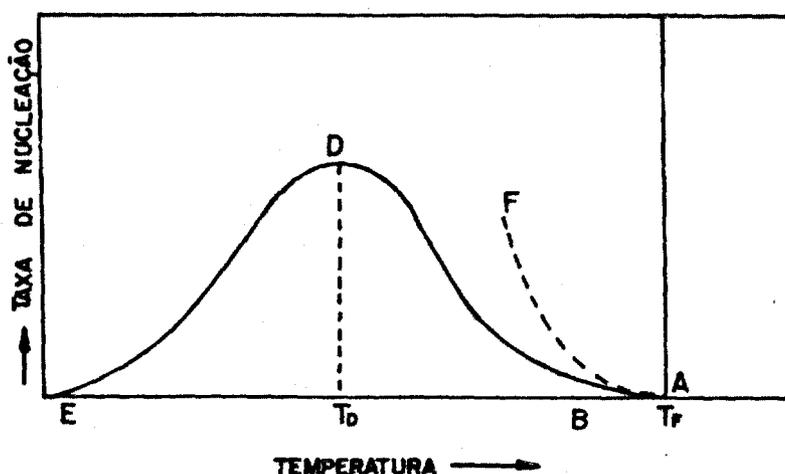


FIGURA III-7 - Cristalização da fusão: gráfico da taxa de nucleação e crescimento em função da temperatura. A curva contínua é a curva de nucleação e a curva pontilhada é a curva de crescimento.

Ref. 92

do tempo que levou para que esse núcleo fosse formado. Do gráfico vemos que à medida que a temperatura T se afasta da temperatura de fusão, a taxa de nucleação aumenta até que a uma temperatura T_D ela alcança um máximo. Para $T < T_D$, a taxa de nucleação diminui com o abaixamento de T até que para temperaturas $T < T_E$, não haverá formação de núcleos. Quando se abaixa a temperatura do líquido bruscamente para uma temperatura $T < T_E$, pode-se conseguir material na fase vítrea no caso de algumas substâncias. Segundo a curva AF, representando a taxa de crescimento de núcleos já formados, o crescimento de monocristais é possível, desde que se abaixe a temperatura do líquido a uma temperatura compreendida num pequeno intervalo logo abaixo do ponto de fusão. Para esse intervalo de temperatura a taxa de crescimento dos núcleos já formados é mais alta que a taxa de formação de novos núcleos.

Método de Bridgmann

A técnica de Bridgman utiliza o processo de

cristalização normal e controla o super-resfriamento tal que seja possível a obtenção de um monocristal. Nesse método, o material a ser crescido é, primeiramente, completamente fundido num cadinho de base afinada o qual pode, então, ser abaixado através de um gradiente de temperatura, o procedimento sendo mostrado de maneira esquemática na Figura III-8. Quando a par

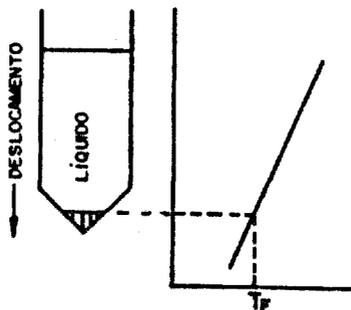


FIGURA III-8 - Técnica de Bridgman

te inferior do cadinho atinge a região do forno cuja temperatura corresponde ao ponto de fusão do material, ocorre a nucleação. Devido à base do cadinho ser afinada, apenas um pequeno volume do líquido será super-resfriado, resultando, em princípio, na formação de um único núcleo crítico. Com o contínuo abaixamento do cadinho, a interface sólido-líquido se move através do líquido, obtendo-se no final do processo, o monocristal desejado. Pode ocorrer que vários núcleos sejam formados em lugar de apenas um, mas, desde que, em geral, o crescimento para certas orientações é favorecido, um dos núcleos formados poderá dominar a interface de crescimento resultando um monocristal, ou pelo menos, uma grande região monocristalina. Assim, esse método pode produzir, algumas vezes, um monocristal, outras vezes, um policristal, embora as condições de crescimento pareçam idênticas. Isso acontece não porque o número de núcleos formados seja diferente, mas sim porque sua orientação é ao acaso.*

Condições de Crescimento

As condições para a obtenção de um monocristal , ou grandes regiões monocristalinas são, em geral, encontradas empiricamente. Essas condições são:

- geometria do cadinho
- gradiente térmico na região de crescimento
- velocidade de abaixamento do cadinho

Quanto à geometria do cadinho, a base deste pode ser cônica ou capilar, sua seção reta devendo ser grande o suficiente para minimizar os efeitos do contorno do cadinho no cristal. O gradiente térmico na região de crescimento deve ser alto de forma que apenas um pequeno volume do líquido seja super-resfriado, e o gradiente térmico na região alcançada pelo material já cristalizado deve ser baixo tal que não sejam introduzidas tensões térmicas no cristal.

Desde que para cristais sendo crescidos da fusão, o parâmetro que controla o crescimento é o fluxo de calor associado à dissipação do calor latente liberado na cristalização, a velocidade de abaixamento do cadinho, no caso dos metais pode ser bem mais alta (mm/min), que para cristais iônicos (mm/h). No crescimento de cristais isolantes térmicos, é conveniente a adaptação de um "dedo frio" à base do cadinho de maneira a aumentar a eficiência da condução de calor latente para longe do sólido, com isso tornando possível o aumento da velocidade de abaixamento do cadinho.

Na escolha da velocidade de abaixamento do cadinho, deve-se levar em conta, também, que esta deve ser tal que permita a formação de núcleos correspondendo à temperatura mais alta.

No caso da substância a ser crescida não ser pura, ou estar sendo dopada, a impureza rejeitada pode não ter

tempo de se redistribuir homogeneamente no líquido e o gradiente de concentração de impureza próximo à interface sólido-líquido ser tal que a temperatura de solidificação diminui. Se o gradiente térmico não for suficientemente alto, o líquido nessa zona estará super-resfriado, podendo se solidificar rapidamente provocando com isso inclusão de bandas ricas de impurezas, assim como resultando em pobre qualidade cristalina. A Figura III-9 ilustra o fenômeno, o qual é conhecido pelo nome de super-resfriamento constitucional. Se o gradiente térmico na in

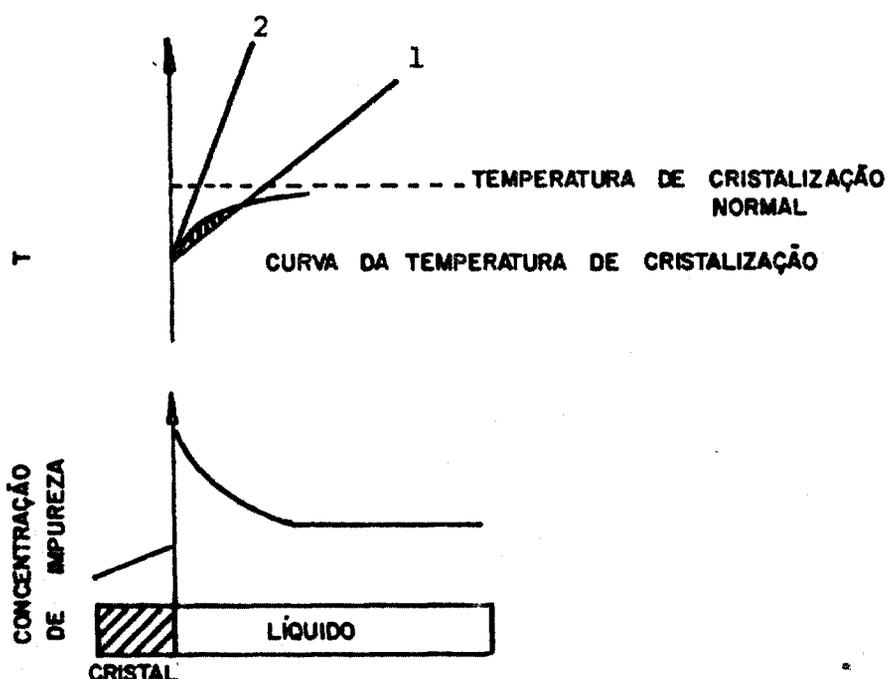


FIGURA III-9 - Esquema ilustrando o fenômeno de super-resfriamento

terface sólido-líquido é dado pela reta 1, o problema do super-resfriamento constitucional ocorrerá, o mesmo não acontecendo se o gradiente escolhido corresponder à reta 2. A velocidade de cristalização está envolvida nesse processo, desde que é um fator importante na determinação da distribuição do soluto na região adjacente à interface de crescimento.

Arranjo Experimental

O equipamento necessário para crescimento pela técnica de Bridgmann consiste de:

- (1) um cadinho de geometria apropriada ao composto a ser crescido,
- (2) um forno capaz de produzir o perfil de temperatura requerido para o material em particular,
- (3) um meio de medir e controlar a temperatura, e, em alguns casos, de programar o resfriamento do cristal,
- (4) um sistema para deslocamento vertical do cadinho, com velocidade ajustável,
- (5) uma câmara de crescimento na qual se possa ter uma atmosfera controlada.

III-2.3. Considerações Gerais

Forma da Interface Sólido-líquido

Para ambas as técnicas, quando usadas na produção de monocristais, deve-se levar em conta a forma da interface sólido-líquido. Esta é uma isoterma correspondendo à temperatura de cristalização, podendo ser convexa, plana ou côncava, em relação ao sólido, como é mostrada na Figura III-10.

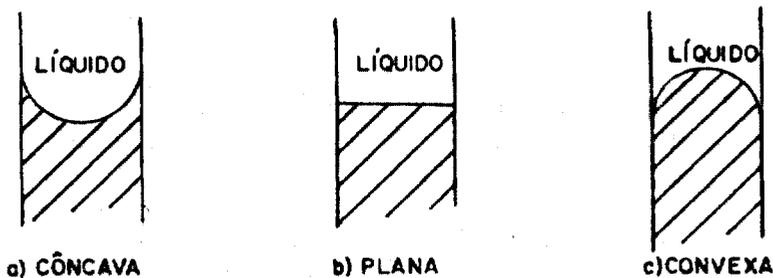


FIGURA III-10 - Forma da interface sólido-líquido.

Se no caso (a), a velocidade de deslocamento do cadinho for muito alta, o resfriamento irá ocorrer primeiramente nas paredes do cadinho podendo produzir nelas nucleação e crescimento acarretando em policristalinidade do material. Nos casos (b) e (c) tal não ocorrerá, sendo a forma convexa a mais conveniente, mas se a interface não for plana e horizontal, haverá um gradiente térmico radial o qual introduzirá tensões no cristal durante o seu resfriamento, possibilitando deformação do cristal quando no estado plástico. Assim, é aconselhável ter-se uma interface plana ou apenas levemente convexa.

Material do Cadinho

O cadinho contendo o material deve ser inerte à atmosfera de crescimento, assim como não sofrer reação química com o material a ser crescido, evitando com isso, a introdução de impurezas no cristal. O material no estado líquido não deve molhar o cadinho, pois isto resulta, em geral, na aderência do cristal ao cadinho, dificultando sua retirada, além da introdução de tensões mecânicas no cristal, desde que as paredes do cadinho tendem a impedir sua contração durante o resfriamento. O cadinho deve, também, ser resistente a choques térmicos, e é aconselhável que seu coeficiente de expansão térmica seja mais baixo que o do material a ser crescido.

Manuseio do Cadinho e Transferência de Material

Depois de cuidadosamente limpo e tratado, o cadinho não deve ser tocado com as mãos desprotegidas de luvas. A transferência de material deve ser feita em ambiente inerte ao material e perfeitamente limpo, como dentro de uma "glove-box".

Ambiente de Crescimento

A câmara de crescimento não deve reagir com o cristal nem com a atmosfera de crescimento, esta podendo ser uma atmosfera de gás inerte, gás redutor, oxidante, vácuo ou um gás protetor, variando de acordo com o material. No caso deste ter pressão de vapor baixa e impurezas com pressão de vapor alta, vácuo será o mais indicado: se for necessário evitar dissociação do composto a ser crescido, usa-se pressões superiores à pressão atmosférica; no caso de halogenetos facilmente hidrolizáveis, usa-se uma atmosfera protetora constituída pelo gás halogêneo correspondente, por exemplo, no caso de cloretos pode-se usar Cl_2 ou HCl . Muitas vezes, os gases devem ser pré-purificados, com o sistema de purificação podendo ser adaptado ao próprio sistema de crescimento.

Controle da Temperatura

A temperatura na interface de cristalização deve ser mantida constante, pois ela acompanha a temperatura de cristalização e quanto maior for a área da seção reta do cristal, tanto mais difícil será o controle da forma da interface. O forno de crescimento deve ser protegido de correntes de ar, com o termopar de controle (quando usado), situado no ponto mais quente do forno e protegido por uma massa térmica alta.

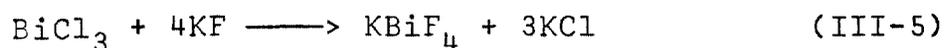
III-3. Parte Experimental

III-3.1. Síntese de KBiF_4

Bismuto metálico (suprapur Merck de pureza 99.999%), em pequenos pedaços, foi dissolvido, a quente, numa solução de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, na proporção volumétrica de 5:1. Por aque

cimento, a solução foi então, lentamente evaporada, deixando no final um líquido viscoso quando ainda quente, o qual se solidificou quando trazido à temperatura ambiente. O material sólido, BiCl_3 , foi dissolvido em HCl diluído, com concentração justamente a necessária para evitar a precipitação de BiOCl .

Uma certa quantidade de KF foi dissolvida, paralelamente, em água, num becker de teflon e aquecida, o peso de KF sendo baseado no peso de bismuto inicial, tal que:



Para que a reação (III-5) ocorresse, adaptou-se um funil separatório, contendo a solução de BiCl_3 , sobre o becker contendo a solução de KF, a qual era agitada continuamente, tal que a solução de BiCl_3 pudesse gotejar sobre a solução de KF, com ela reagindo de maneira controlada. KBiF_4 , insolúvel em água, precipitou-se, deixando em solução KCl, assim como qualquer excesso de KF ou BiCl_3 . KBiF_4 foi, então, separado da solução por filtração a vácuo utilizando um funil de Büchner, com papel de filtro para filtração rápida (Whatman #4). O material, um pó branco fino, foi, então, lavado com água acidificada (HF) e filtrado a vácuo. Este procedimento foi repetido três vezes, sendo que na última lavagem a água acidificada foi substituída por álcool etílico. O material foi, então, colocado num recipiente fechado contendo sulfato de cálcio, o controle de eliminação de água sendo feito por pesagem.

III-3.2. Purificação e Crescimento de KBiF_4 por Fusão por Zona

Descrição do Equipamento Padrão Utilizado

A Figura III-11 mostra um esquema do equipamento, o qual foi desenvolvido no próprio laboratório, consistindo de:

- A. forno de resistência platina-ródio,
- B. suporte do forno,
- C. rosca sem fim, cujo avanço desloca o forno na direção horizontal,
- D. barras lisas para guia do forno,
- E. caixa de controle de velocidade consistindo de:
 - 1. motor para passagem rápida
 - 2. motor para passagem lenta
 - 3. caixa diferencial com engrenagem que aco
pla a rosca sem fim alternativamente aos
motores 1 e 2, permitindo também, a redu
ção do número de rotações por minuto, do
motor lento, para as frações 1,1/4, 1/8 ,
1/16, 1/32, 1/64, 1/128 e 1/256
 - 4. seletor de redução
 - 5. chave de duas posições que selecionam o
sentido de passagem lenta (rápida) do forno.
 - 6. chave de duas posições, uma posição deter
minando uma única passagem lenta, a outra
posição sucessivas passagens lentas, com
passagens rápidas alternadas
 - 7. potenciômetro permitindo que para uma redu
ção fixa, a velocidade do forno seja varia
da num grande intervalo contínuo, com 100
valores bem definidos.

8. potenciômetro para variação da velocidade do motor rápido num intervalo contínuo e curto de velocidades, com 10 valores bem definidos
9. chaves reversoras do sentido do movimento, móveis ao longo da barra lisa dianteira
10. chave liga-desliga para o sistema E.

F. câmara de crescimento

G. barquinha para conter o material

H. controlador de temperatura do forno

I. sistema de gases

J. sistema de exaustão dos gases

Princípio de Funcionamento

Escolhida uma velocidade para a passagem lenta, selecionam-se: o conjunto de valores (3,7) de uma tabela de velocidades construída para este sistema em particular; o sentido de movimento do forno; a posição das chaves reversoras 9 que determinam a distância a ser percorrida pelo forno e liga-se a chave 10.

O forno se moverá com a velocidade pré-determinada e chegando ao fim do percurso, o suporte B pressionará o botão da chave F que dependendo da posição da chave 6 fará com que o forno pare seu movimento ou mude de sentido, passando de deslocamento lento para rápido. No caso de uma passagem rápida, o forno passará pelo material cristalizado sem que este sofra a ação da temperatura da zona quente. Ao fim do percurso, o suporte B pressionará a chave reversora 9 e o movimento mudará de sentido, passando de rápido para lento, e assim, sucessivamente.

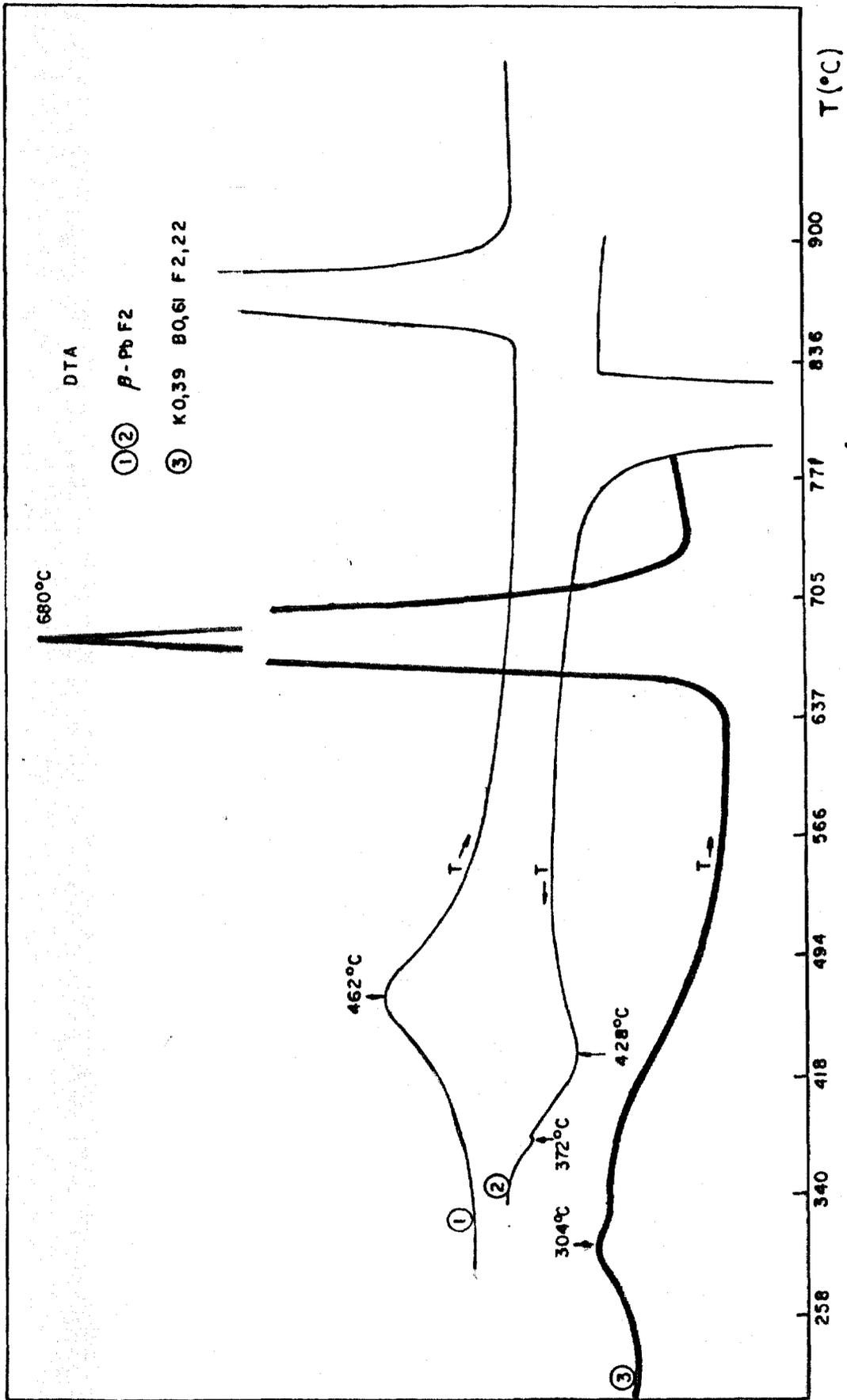


FIGURA III-11 - Esquema do equipamento utilizado para o crescimento por fusão por zona.

Procedimento e Resultados

A câmara de crescimento que consistia de um tubo de quartzo foi lavada com água destilada, e aquecida, em ar, com chama gerada pela reação de hidrogênio e oxigênio, para que as impurezas orgânicas aderidas ao quartzo fossem eliminadas. Em seguida, o tubo foi aquecido ao branco, em atmosfera de nitrogênio. O cadinho utilizado, de carbono vitrificado, foi lavado com ácido clorídrico diluído quente e enxaguado com água destilada.

A Figura III-12 mostra o arranjo que utilizamos para o tratamento do material, antes de sua fusão. O pó é colo cado no cadinho e deixado à temperatura ambiente, sob um fluxo de N_2 , cerca de 15 horas. A região aquecida pelo forno corregponde a uma temperatura de $200^{\circ}C$, tal que nesta região não ha já condensação de vapor de água. A fita aquecedora aquecendo o material é alimentada por um variac.

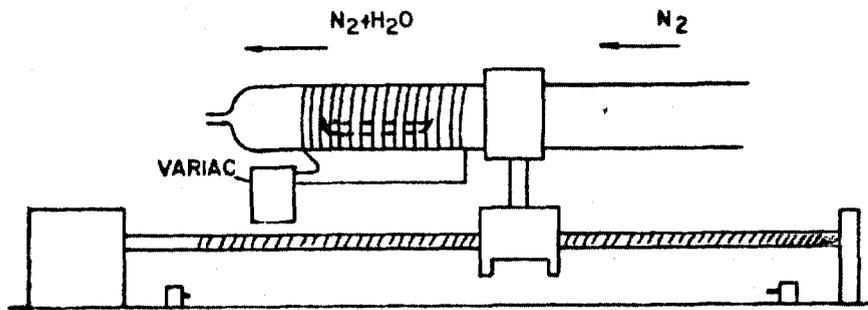


FIGURA III-12 - Tratamento térmico do material antes da fusão.

Seguimos o regime de aquecimento seguinte, o qual foi encontrado empiricamente:

temperatura ($^{\circ}C$)	tempo(horas)
60	4
100	12
150	4
200	4

Após este tratamento, retiramos a fita aquecedora, o aquecimento do material sendo feito, agora, através de passagens lentas (3cm/h) do forno sobre o material, às temperaturas seguintes: uma passagem a 200°C, uma passagem a 300°C, uma passagem a 400°C e duas passagens a 500°C.

Como quartzo não é um material conveniente para ser usado como câmara de crescimento no caso de fluoretos, devido à sua reação com o vapor do material, fechamos o cadinho com uma tampa de grafite pirolítica e repetimos as passagens lentas de uma zona de temperatura a 200, 300, 400 e 500°C.

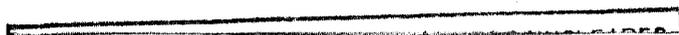
O material é em seguida fundido e cristalizado, sob fluxo de nitrogênio, com velocidade de deslocamento da zona fundida igual a 3cm/h. Se neste processo, o material fundir e começar a solidificar-se quando ainda na zona de fusão, terá havido hidrólise, isto indicando que a primeira etapa de aquecimento não foi rigorosamente seguida, o material se transformando num oxifluoreto, difícil de ser recuperado. Quando o material se fundia e se cristalizava normalmente, repetíamos o processo, mas desta vez com velocidade igual a 1cm/h.

Obtemos, no final, um cristal de 10cm de comprimento, 1,5cm de largura e 0,5cm de altura, transparente, incolor, mas levemente enegrecido nas extremidades. O cristal foi retirado facilmente do cadinho não mostrando nenhuma aderência a ele.

III-3.3. Crescimento pela Técnica de Bridgmann

Descrição do Equipamento Utilizado

Um esquema do arranjo experimental utilizado é mostrado na Figura III-13.



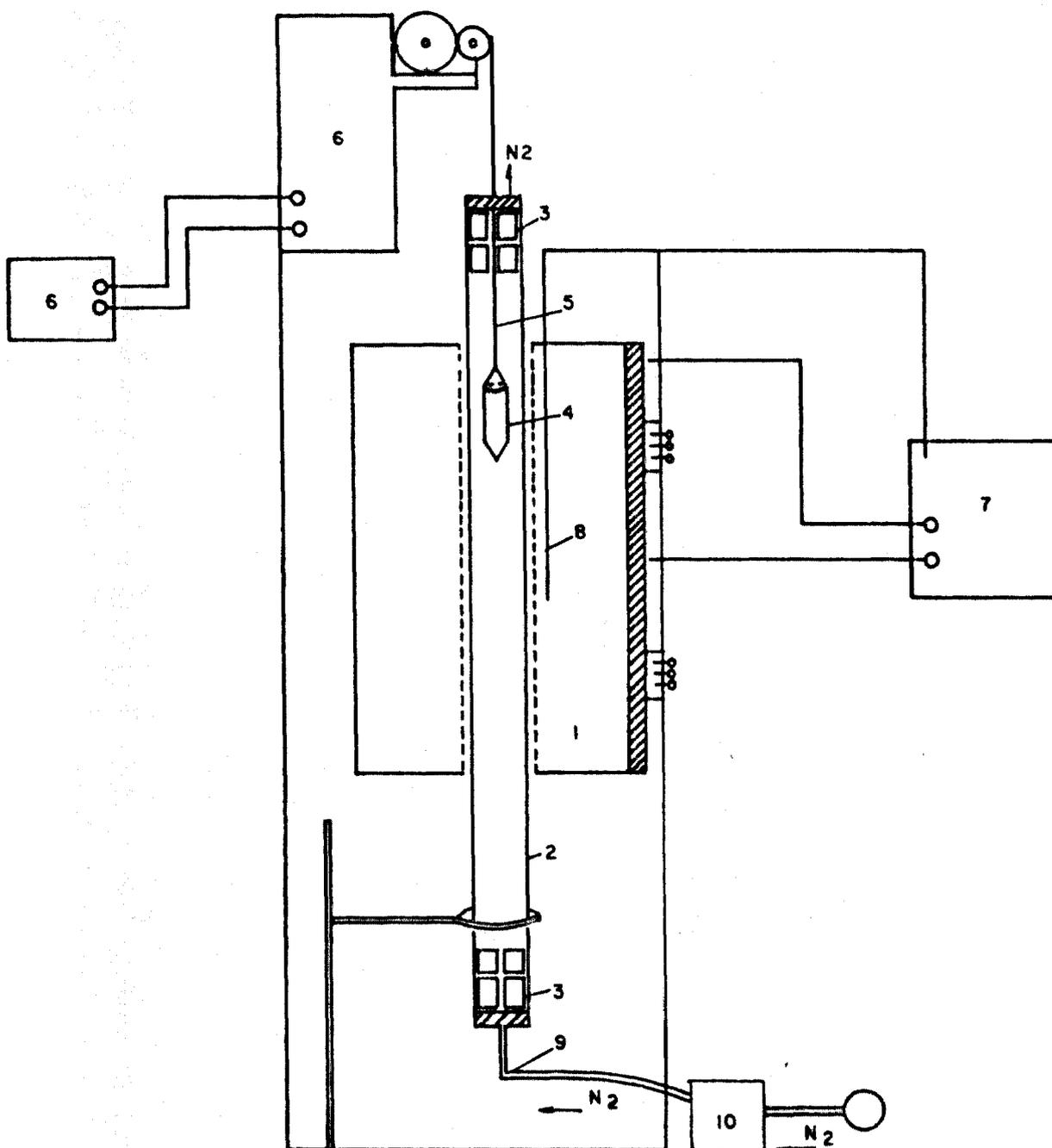


FIGURA III-13 - Arranjo experimental para crescimento pe
la técnica de Bridgmann

1. Forno resistivo, cujo perfil de temperatura é dado no gráfico da Figura III-14.
2. Câmara de crescimento, consistindo de um tubo de quartzo de 1m de comprimento.
3. "Plugs" de latão para passagem de gás.

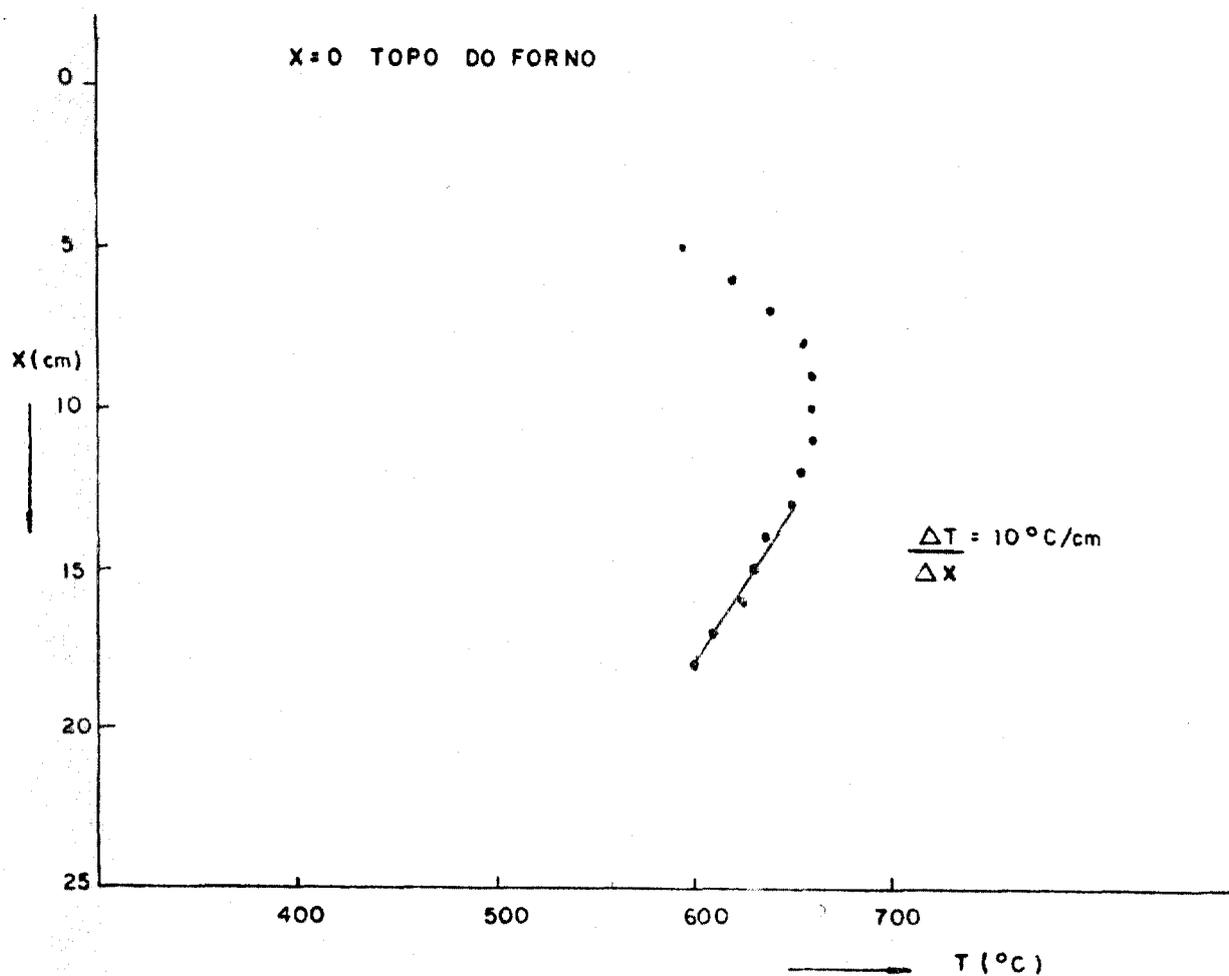


FIGURA III-14 - Perfil de temperatura do forno usado para o crescimento de " $\text{K B}_{12}\text{F}_4$ " pela técnica de Bridgmann.

4. Cadinho de grafite pirolítica, contendo o material a ser crescido, com tampa, também, de grafite pirolítica.
5. Fio de níquel trançado para sustentação do cadinho.
6. Sistema de motor e engrenagens para movimento vertical do cadinho.
7. Controlador de temperatura do forno.
8. Termopar de Pt-Pt/Rh para controle de temperatura do forno.
9. Tubo de "tygon" para entrada do nitrogênio gasoso.
10. Desumidificador e purificador de nitrogênio.
11. Sustentação e alinhamento da câmara de crescimento.

Considerações sobre o Equipamento de Bridgmann

O perfil de temperatura do forno não é o ideal, desde que na região inferior do forno há um gradiente térmico pronunciado. Procuramos compensar quaisquer efeitos causados por tal gradiente, recozendo o cristal a uma temperatura próxima a de seu ponto de fusão, e mantida uniforme ao longo do comprimento do cristal.

O fluxo de N_2 foi mantido tal que houvesse uma sobrepressão para impedir a entrada de ar no sistema, e, também, para evitar que o vapor de $KBiF_4$ se depositasse nas paredes envolvendo o cadinho. Os "plugs" de entrada e saída do gás foram mantidos suficientemente distantes do forno para evitar que os anéis de vedação se aquecessem.

Procedimento

O material inicial utilizado foi previamente crescido pela técnica de fusão por zona e colocado dentro do cadinho de crescimento de Bridgmann, em pequenos pedaços. O cadinho utilizado era de forma cilíndrica, com seção reta de 1cm de diâmetro e 6cm de comprimento. O cadinho foi, previamente, lavado com água destilada e tratado a $1500^{\circ}C$, em atmosfera de HF seco por cerca de 1 hora.

O cadinho contendo o material a ser crescido foi colocado na câmara de crescimento, já seca, e aí mantido por cerca de 15h, sob o fluxo de N_2 pré-aquecido, a fim de que o sistema todo ficasse completamente seco e o ar do sistema fosse substituído por nitrogênio.

O material foi aquecido segundo o regime seguinte:

<u>Temperatura</u>	<u>Tempo de aquecimento</u>
100°C	8h
200°C	14h
500°C	2h

A temperatura do forno foi, então, aumentada, tal que o perfil de temperatura indicado na Figura III-14 fosse obtido. Após uma situação de equilíbrio ter sido alcançada, deu-se início ao abaixamento do cadinho. A velocidade de deslocamento vertical do cadinho usada foi igual a 1,5mm/h. Após o crescimento do cristal, fez-se o seu recozimento a uma temperatura próxima à de fusão, por cerca de 24h. A taxa de resfriamento empregada foi de 20°C/h.

Resultados

Após o resfriamento, o cadinho apresentou-se limpo, sem quaisquer sinais de aderência ao cristal. Este sofreu contração em relação ao cadinho e sua remoção consistiu em se virar o cadinho com o cristal destacando-se apenas por gravidade.

O cristal apresentou a forma do cadinho, tendo 4cm de comprimento. Sua parte superior era uma superfície plana e horizontal e devido ao pequeno comprimento do cristal inferiu-se que a interface sólido-líquido manteve-se plana durante o crescimento.

A análise química semiquantitativa, que foi feita pelo laboratório analítico Lucius Pitkin, de N.York, revelou a presença das seguintes impurezas:

Al	0,000X
Ca	0,000X
Fe	0,000X
Mg	0,000X
Si	0,0X
Ti	0,000X
V	0,00X

numa amostra que foi utilizada em medidas de ressonância magnética nuclear. A concentração de impurezas acima é dada em peso por cento, onde X equivale a um valor compreendido entre 1 e 9. Das impurezas presentes a com maior concentração é o silício. No entanto, como as medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas com a amostra tocando as paredes de quartzo da célula de medida, e esta foi aquecida a uma temperatura maior que 500°C, não sabemos se a contaminação ocorreu durante o crescimento do cristal ou durante a medida de ressonância magnética nuclear, pois não foi realizada análise do material antes da medida.

CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL PREPARADO COMO KB_1F_4

IV-1. Introdução

Para caracterizarmos o composto em estudo, empregamos as seguintes técnicas:

1. Difração de raios-X: Técnica de Guinier-Hägg e técnica de Debye-Scherrer.
2. Análise química.
3. Densidade picnométrica.
4. Análise térmica diferencial.

Com as três primeiras técnicas obtemos informação sobre a estrutura cristalina do composto, mas de nenhum modo sua caracterização estrutural completa.

A técnica de Guinier ou de Debye-Scherrer nos dá o tipo de rede a que o composto pertence, assim como os valores das constantes da rede. A análise química nos dá informação sobre a fórmula química do composto. A medida de densidade gravimétrica, aliada às duas primeiras técnicas, nos permite, em princípio, a determinação da fórmula estrutural do composto.

A análise térmica diferencial nos permite a determinação do ponto de fusão do material e, também, a detecção de transições de fase.

IV-1.1. Difração de Raios-X

Um cristal pode ser considerado como um arranjo periódico de centros difratantes de raios-X, desde que o espaçamento da rede seja da ordem do comprimento de onda do raio-X incidente. Devido a essa periodicidade e aos fenômenos de interferência entre as ondas refletidas por átomos individuais,

os feixes de raios-X são difratados segundo direções bem definidas.

Lei de Bragg

Consideremos um cristal constituído de átomos idênticos dispostos nos nós de uma rede simples, sobre o qual se faz incidir um feixe monocromático de raios-X, de comprimento de onda λ , conforme ilustra a Figura IV-1.

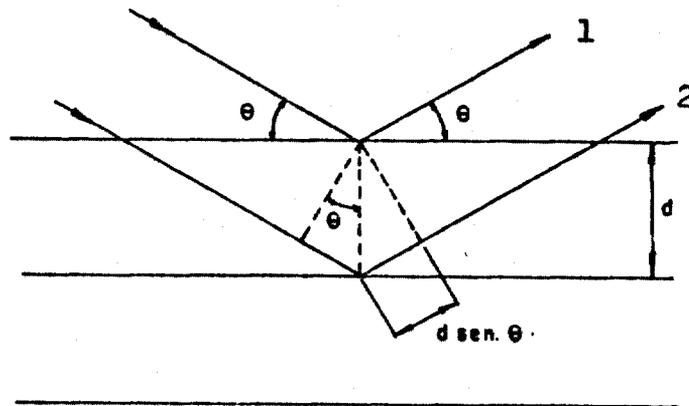


FIGURA IV-1 - Ilustração da Lei de Bragg

A diferença no caminho percorrido pelos feixes 1 e 2 é igual a $2d \text{sen } \theta$. Quando essa diferença é igual a um inteiro do comprimento de onda do raio incidente, a interferência entre as ondas refletidas 1' e 2' é construtiva e aparecerá um feixe difratado. Assim, $n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl}$, lei de Bragg, é a condição para que ocorra difração pela família de planos hkl.

Figura de Difração

Quando a lei de Bragg é satisfeita para uma famí

lia de planos hkl, a amplitude de espalhamento do raio-X difratado pode ser escrita como ⁽⁵³⁾:

$$a_{hkl} = N \mathcal{S}_{hkl} \quad (\text{IV-2})$$

onde \mathcal{S}_{hkl} é o fator de estrutura plano hkl e N é o número de células unitárias.

O fator de estrutura para um dado plano hkl pode ser escrito como ⁽⁵³⁾:

$$\mathcal{S}_{hkl} = \sum_j f_j \exp \left[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l) \right] \quad (\text{IV-3})$$

onde: (x_j, y_j, z_j) são as coordenadas do átomo j numa célula unitária,

f_j é o fator de forma atômico do átomo j , envolvendo o número de eletrons e sua distribuição no átomo j , assim como o comprimento de onda da radiação incidente, λ , e o ângulo de espalhamento, θ .

As posições dos feixes difratados são determinadas pelas dimensões da rede e pelo comprimento de onda da radiação incidente e não pela complexidade da base. Para cada tipo de rede, independente da base ser constituída por um ou mais átomos, não devem aparecer novas linhas, embora linhas previstas possam estar ausentes. Assim, as medidas de ângulo de difração permitem somente a determinação da rede de translação do cristal, enquanto que as medidas de intensidade dos feixes difratados dão informação sobre a distribuição dos átomos nas células unitárias.

Super-redes

Sabe-se que quando cristais isomorfos como NaCl e NaBr são cristalizados juntos, o cristal misto resultante apresenta propriedades físicas completamente análogas às de cristais puros. Do mesmo modo, soluções sólidas apresentam figuras de difração similares às das substâncias puras.

A estrutura das soluções sólidas pode ser razoavelmente explicada usando-se dois modelos simples: modelo de solução sólida perfeitamente ordenada e modelo de solução sólida perfeitamente desordenada.

Numa solução sólida perfeitamente desordenada AB, a figura de difração é idêntica a de um cristal da mesma rede, porém, com átomos idênticos em todas as células unitárias. A falta de periodicidade devida à distribuição irregular dos átomos A e B não afeta linhas de difração. Sendo o feixe de raios-X muito largo em comparação com o tamanho da célula unitária (cerca de 1000 vezes), a figura de difração corresponde a uma estrutura média.

Numa solução sólida perfeitamente ordenada AB, os átomos A e B ocupam posições rigorosamente alternadas, dando origem a linhas adicionais na figura de difração, estas linhas sendo chamadas de linhas de super-rede.

Obtenção das Constantes da Rede e Informação sobre a Estrutura Cristalina de um Cristal na Forma de Pó

As técnicas de raios-X mais utilizadas para tal fim são a técnica de Debye-Scherrer e a técnica de Guinier-Hagg. Ambas fornecem valores de θ_{hkl} . Conhecendo-se o valor do comprimento de onda da radiação monocromática incidente, calcula-se

d_{hkl} pela lei de Bragg, relação (IV-1). Pode-se, então, construir uma tabela $\theta \times d$, de onde se obtém informação sobre o tipo de rede cristalina. Conhecendo-se esta, calcula-se as constantes da rede pela relação apropriada. Para cristais pertencendo ao sistema cúbico, vale a relação:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} d_{hkl} \tag{IV-4}$$

onde a é a constante de rede procurada. Das intensidades relativas das linhas de difração, obtém-se informação sobre a estrutura do composto.

Descrição da Técnica de Debye-Scherrer

Nesta técnica, a amostra, na forma de pequenos cristais (dimensões entre 10^{-5} e 10^{-4} cm), com orientação, em relação ao feixe de radiação incidente, completamente aleatória, é colocada num tubo capilar que serve de eixo a um cilindro constituído de um filme fotográfico, o qual registra os feixes difratados. O raio-X incidente é normal ao eixo do cilindro e os cones de raios difratados interceptam o filme numa série de anéis concêntricos. O ângulo é obtido da medida de $S = 4R\theta$ (Figura IV-2).

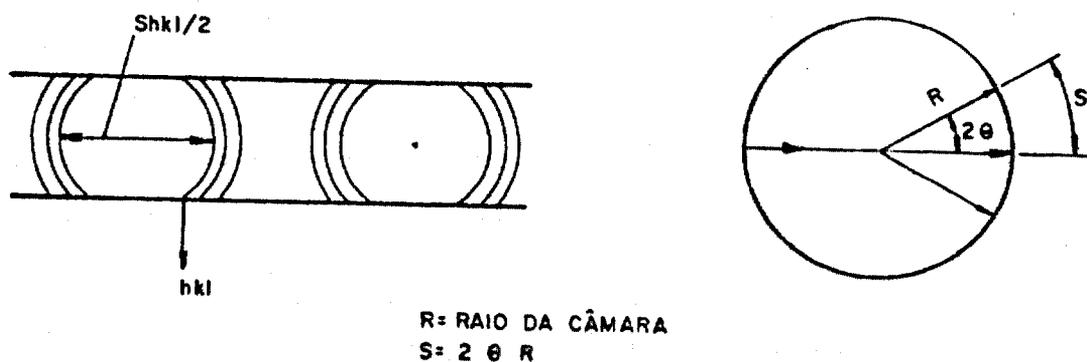


FIGURA IV-2 - Ilustração da técnica de Debye-Scherrer.

Neste método, a densidade da linha de difração é dada por:

$$I_{hkl} = |\mathcal{F}_{hkl}|^2 p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) \cdot D(\theta) \quad (\text{IV-5})$$

onde p é o fator de multiplicidade, o qual, para uma rede cúbica, assume os valores:

hkl	hhl	0kl	0kk	hhh	00l
48	24	24	12	8	6

$A(\theta)$ é um termo devido à absorção e $D(\theta)$ é o fator de temperatura de Debye.

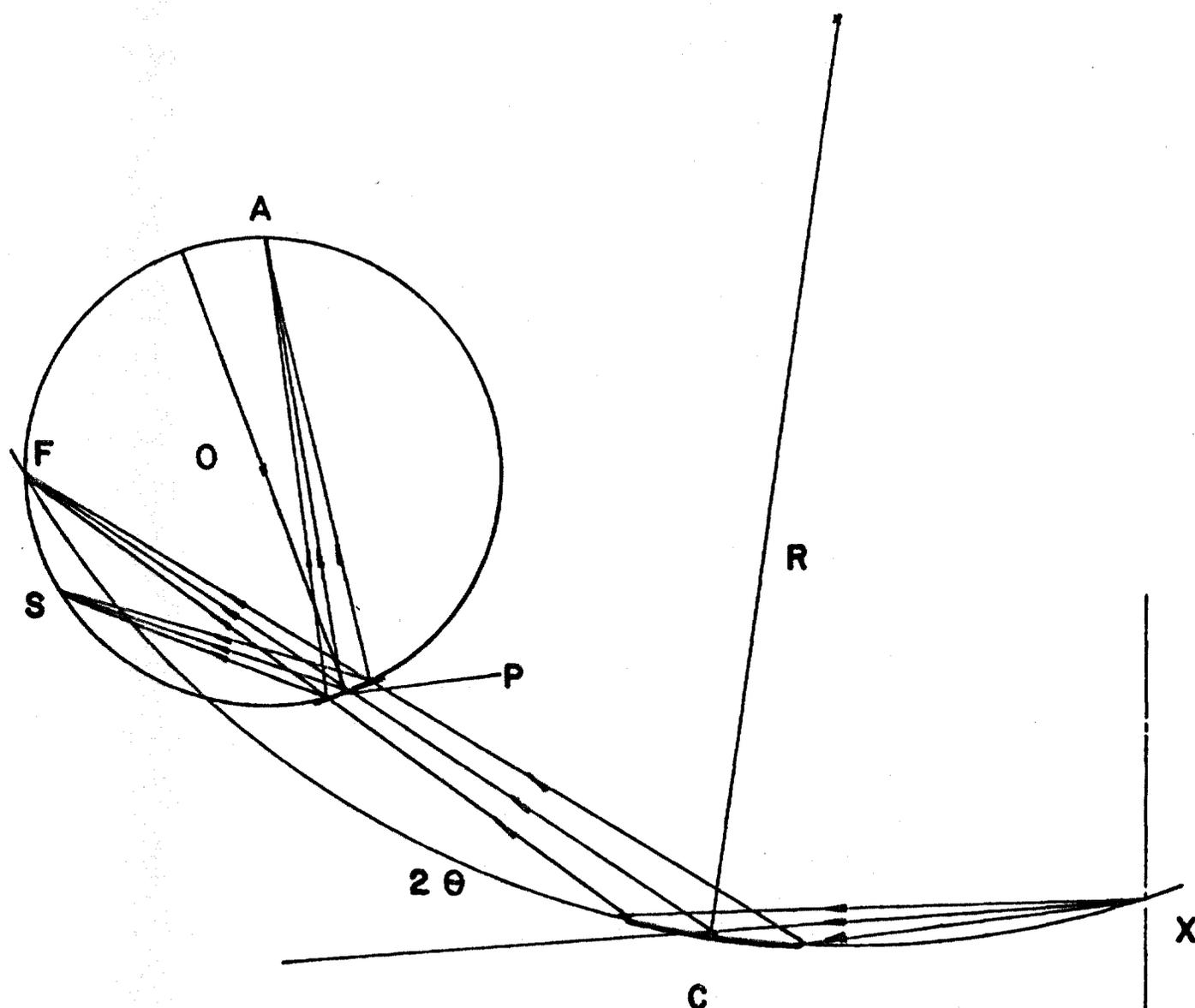
Descrição da Técnica de Guinier-Hagg por Transmissão

A câmara usada é uma focalizadora de raios-X, em combinação com cristais monocromadores. A amostra, na forma de pequenos cristais (dimensões entre 10^{-4} e 10^{-5} cm), é considerada aproximadamente plana, sendo tangente ao cilindro formado pelo filme. O diagrama na Figura (IV-3) mostra o princípio de funcionamento do método de Guinier.

Das medidas de S , a distância entre a raia difratada em consideração e a raia correspondente ao feixe direto, obtém-se o valor de θ da relação $\theta = K_0 S$, onde K_0 é uma constante da câmara usada.

Resultados Experimentais. Discussão

O composto KBiF_4 foi preparado por Lucat et al. (61), pela primeira vez, na forma sinterizada, a 550°C . Es



- X - Linha de foco do tubo de raio-X.
- T - Eixo do tubo de raio-X.
- C - Centro (eixo de rotação) do cristal monocromador.
- R - Raio do círculo focador do monocromador.
- O - Centro do cilindro do filme.
- P - Centro da amostra em pó.
- F - Linha focal.
- 2θ - Ângulo entre o feixe refletido CF e o feixe primário XC.
- FPO - 30° o que permite um limite superior em θ de 45° .

FIGURA IV-3 - Ilustração da técnica de Guinier.

ses autores, comparando o espectro de difração de raios-X (técnica de Guinier-Hägg) do composto com o espectro obtido para $\beta\text{-PbF}_2$, concluíram que, devido à semelhança entre os dois espectros, KBiF_4 deve apresentar a estrutura fluorita, e obtiveram para constante da rede o valor $a = 5,938\text{Å}$. Os autores não observaram linhas de super-rede.

Técnica de Guinier-Hägg

No nosso caso, a constante da câmara é igual a $K_0 = 0,285838$ e $\lambda = 1,5405\text{Å}$. Os resultados são apresentados nas Tabelas IV-1 e IV-2.

TABELA IV-1 - Valores encontrados para o espaçamento entre planos e para a intensidade relativa das raias observadas para o cristal 1

hkl	$d_{hkl}(\text{Å})$	I/I_0 (visual)
111	3,412	muito forte
200	2,953	moderada
220	2,089	forte
311	1,781	forte
222	-	-
400	-	-
331	1,355	fraca
420	-	-
422	-	-
333	-	-

TABELA IV-2 - Valores encontrados para o espaçamento entre planos e para a intensidade relativa das raias observadas para o cristal 2

hkl	d_{hkl}° (Å)	I/I ₀ (visual)
111	3,406	muito forte
200	2,950	moderada
220	2,086	forte
311	1,779	forte
222	-	-
400	-	-
331	1,353	fraca
420	-	-
422	1,204	muito fraca
333	1,135	fraca

Dos resultados apresentados nas Tabelas IV-1 e IV-2, observamos que as raias presentes correspondem a valores de hkl todos pares ou todos ímpares. Como dissemos antes, as posições dos feixes difratados não dependem da complexidade da base. Valores de hkl todos pares ou todos ímpares correspondem à rede cúbica de face centrada (fcc) com átomos idênticos nas posições (0,0,0) (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1,2,1/2,0). Para esta rede, o fator de estrutura dado pela expressão (IV-3) se anula para valores de hkl não obedecendo a condição citada acima.

Pela fórmula (IV-4) calculamos a constante da rede para os dois cristais analisados, obtendo:

cristal 1 $a=(5,907 \pm 0,003) \overset{\circ}{\text{A}}$
cristal 2 $a=(5,900 \pm 0,003) \overset{\circ}{\text{A}}$

Técnica de Debye-Scherrer

Foram obtidos os espectros de Debye-Scherrer do cristal 1 e de uma amostra de $\beta\text{-PbF}_2$ para comparação. Visualmente as intensidades das raias são comparáveis.

Intensidades Relativas das Raias Difractadas para $\beta\text{-PbF}_2$ e KBiF_4

A intensidade da raia correspondendo à família de planos hkl é dada pela expressão (IV-5):

$$I_{hkl} \propto |f_{hkl}|^2 \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) D(\theta)$$

Se considerarmos o fator de absorção $A(\theta)$ e o fator de temperatura, $D(\theta)$ aproximadamente iguais para os dois compostos, podemos escrever:

$$I_{h'k'l'}^{(2)} = \frac{|f_{hkl}^{(1)}|^2}{|f_{h'k'l'}^{(1)}|^2} \times \frac{|f_{h'k'l'}^{(2)}|^2}{|f_{hkl}^{(2)}|^2} \times I_{hkl}^{(2)} \times \frac{I_{h'k'l'}^{(1)}}{I_{hkl}^{(1)}} \quad (\text{IV-6})$$

onde (1) se refere a $\beta\text{-PbF}_2$ e (2) se refere a KBiF_4 , uma vez que as constantes da rede de $\beta\text{-PbF}_2$ ($a=5,940\text{\AA}$) e de KBiF_4 ($a=5,938\text{\AA}$) são suficientemente próximas para considerarmos iguais os fatores $(1 + \cos^2 2\theta)/\sin^2 \theta \cos \theta$.

Na estrutura fluorita, os íons Ca^{2+} e F^- ocupam as posições:

Ca: (0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2).

F : (1/4,1/4,1/4); (1/4,1/4,3/4); (1/4,3/4,1/4); (3/4,1/4,1/4);
(3/4,3/4,1/4); (3/4,1/4,3/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,3/4,3/4).

Os fatores de estrutura, usando-se a expressão

(IV-3) são:

$$\begin{aligned} f_{111} &= f_{311} = f_{331} = 4 f_{Ca} \\ f_{200} &= f_{222} = f_{420} = 4(f_{Ca} - 2f_F) \\ f_{220} &= f_{422} = 4(f_{Ca} - 2f_F) \end{aligned}$$

Usando a expressão (IV-6) e os valores das intensidades relativas experimentais de $\beta\text{-PbF}_2$ ⁽⁹¹⁾, obtemos os valores das intensidades relativas das raias para KBiF_4 , mostrados na Tabela IV-3.

TABELA IV-3 - Fatores de estrutura e intensidades relativas para $\beta\text{-PbF}_2$ e KBiF_4

hkl	$16x \frac{f_{hkl}^{(1)}}{hkl}$	$16x \frac{f_{hkl}^{(1)}}{hkl}$	$I^{(1)}/I_0$	$I^{(2)}/I_0$
111	$(72,5)^2$	$(44,15)^2$	100	100
200	$(55,3)^2$	$(28,05)^2$	55	38
220	$(75,8)^2$	$(50,40)^2$	75	89
311	$(61,0)^2$	$(36,70)^2$	65	63
222	$(50,0)^2$	$(26,10)^2$	14	10
400	$(65,6)^2$	$(42,43)^2$	10	11
331	$(54,5)^2$	$(32,50)^2$	30	30
420	$(45,9)^2$	$(24,25)^2$	20	20
422	$(58,0)^2$	$(37,45)^2$	25	28

Discussão dos Resultados

Dos valores encontrados para as constantes da rede dos cristais 1 e 2, concluímos que nossos cristais apresentam um desvio na composição em relação à composição esperada - KBiF_4 , tal desvio sendo comprovado por análise química como será visto a seguir.

IV-1.2. Análise Química

O cálculo do peso percentual de cada elemento em KBiF_4 , considerando tal composto estequiométrico, com o íon potássio monovalente positivo, o íon bismuto trivalente positivo e o íon fluor monovalente negativo, nos dá:

$$\text{Peso percentual de K: } \frac{1 \times 39,102}{324,074} \times 100\% = 12,07\%$$

$$\text{Peso percentual de Bi: } \frac{1 \times 208,98}{324,074} \times 100\% = 64,49\%$$

$$\text{Peso percentual de F: } \frac{4 \times 18,9984}{324,074} \times 100\% = 23,45\%$$

O resultado de uma análise química quantitativa dos elementos potássio e bismuto numa amostra obtida do mesmo material sintetizado utilizado na obtenção do cristal 1, realizada pelo Laboratório L.Pitkin (USA) foram:

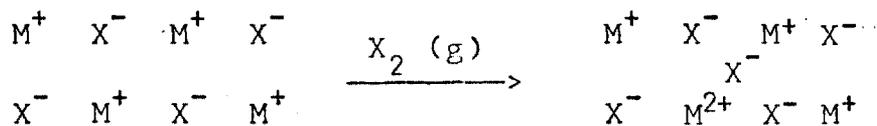
$$\text{Peso percentual de K: } 8,25\%$$

$$\text{Peso percentual de Bi: } 69,4\%$$

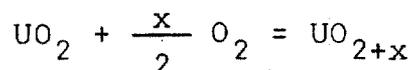
Os valores dos pesos percentuais obtidos pela análise química quando comparados com os valores esperados apre

sentam desvios muito grandes para serem considerados erros experimentais. Já que os valores obtidos para as constantes da rede são diferentes do valor esperados, podemos afirmar que o composto em estudo apresenta um desvio real de composição, não sendo uma mistura de duas fases. Podemos escrever para o composto a fórmula $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$, supondo que o mesmo seja este queométrico. Antes de passarmos adiante, vamos esclarecer o que entendemos pelo termo estequeometria no contexto do presente trabalho.

O conceito de que um composto químico deve ter uma composição constante e racional (lei de Dalton) se aplica a espécies moleculares, mas não necessariamente a compostos formados de conjuntos de átomos ou íons. A não - estequeometria é, em geral, devida à possibilidade de uma espécie química assumir num composto, mais de uma valência. Na realidade, a linha divisória entre sólidos não-estequeométricos e sólidos estequeométricos com defeitos estabilizados é arbitrária. A única distinção clara entre não-estequeometria e solução sólida de impurezas é que no primeiro caso o íon de valência distinta é da mesma espécie química. Exemplo de variação estequeométrica (39):



Isto é observado experimentalmente em certos compostos de estrutura fluorita como UO_2 :



Esta variação em estequeometria é muito similar ao comportamen

to de CaF_2 , ao qual quantidades consideráveis de YF_3 podem ser adicionadas, formando soluções sólidas do tipo $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, com os íons F^- em excesso indo ocupar posições intersticiais.

Cálculo da composição de $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ usando os resultados da análise química:

$$\text{Peso percentual de K: } \frac{39,102(1-x)}{207,87 + 58,100} = \frac{8,25}{100}$$

$$x = 0,6099$$

$$\text{Peso percentual de Bi: } \frac{208,98 x}{207,87 + 58,100} = \frac{69,4}{100}$$

$$x = 0,623$$

Para $x = 0,6099$, o valor do peso percentual de Bi, calculado, será 68,9%. Isto é, há um desvio de 1% em relação ao valor obtido experimentalmente.

Para $x = 0,623$, o valor do peso percentual de K, calculado, será 7,86%. Isto é, há um desvio de 5% em relação ao valor obtido experimentalmente.

Como o laboratório que fez a análise química não especificou o erro envolvido na determinação do peso percentual de cada elemento examinado, podemos apenas afirmar que existe um desvio na composição do cristal enviado para análise, em relação à composição esperada, com um valor médio de x igual a 0,617.

Dos resultados de Matar et al ⁽⁶³⁾, recentemente publicados, podemos determinar a composição dos cristais 1 e 2, utilizando apenas as constantes da rede, já que esses autores mostraram que as soluções sólidas $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ obedecem à

lei de Vegard ⁽⁵⁷⁾. Obtemos, assim, para x o valor $x \approx 0,61$ no caso do cristal 1 e $x \approx 0,63$ no caso do cristal 2.

Para $x=0,61$ e $x=0,63$, o peso percentual calculado para K e Bi será:

$x = 0,61$ (cristal #1) K: 8,25% Bi: 68,9%

$x = 0,63$ (cristal #2) K: 7,65% Bi: 69,6%

A Tabela IV-4 mostra os valores das intensidades relativas teóricas das raias de difração para estas duas composições, em comparação com os valores para KBiF_4 .

TABELA IV-4 - Intensidades relativas teóricas para $\beta\text{-PbF}_2$, KBiF_4 , $\text{K}_{0,39}\text{Bi}_{0,61}\text{F}_{2,22}$, $\text{K}_{0,37}\text{Bi}_{0,63}\text{F}_{2,26}$.

hkl	$\beta\text{-PbF}_2$	KBiF_4	$\text{K}_{0,39}\text{Bi}_{0,61}\text{F}_{2,22}$	$\text{K}_{0,37}\text{Bi}_{0,63}\text{F}_{2,26}$
	I_o	I_o	I_o	I_o
111	100	100	100	100
200	55	38	44	44
220	75	89	85	84
311	65	63	64	64
222	14	10	12	12
400	10	11	11	11
331	30	30	29	29
420	20	20	16	17
422	25	28	27	27

IV-1.3. Densidade

A densidade de um cristal é dada por:

$$\rho = \frac{\text{massa atômica total numa célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}} \quad (\text{IV-7})$$

Conhecendo o tipo de rede do cristal e a constante da rede (obtida de medidas de raios-X) podemos obter o volume da célula unitária. Comparando ρ dado pela expressão (IV-7), com a densidade picnométrica, podemos, em princípio, obter informação sobre quantos átomos estão contidos na célula unitária em cristais estequiométricos simples. Devido à presença de defeitos pontuais na rede, a densidade picnométrica pode ser diferente da densidade obtida de medidas de raios-X. Quando o cristal apresenta defeitos Schottky, por exemplo, a densidade picnométrica é inferior à densidade obtida de medidas de raios-X, porque a presença de vacâncias aumenta o volume do cristal sem alterar a constante da rede. No caso de defeitos Frenkel, as densidades são iguais porque a criação de vacâncias é compensada pela criação de intersticiais.

No caso de cristais não-estequiométricos como UO_{2+x} ou cristais como CaF_2 dopado com YF_3 , para os quais os íons em excesso ocupam posições intersticiais da rede sem a correspondente criação de vacâncias, a densidade picnométrica pode aumentar em relação à densidade obtida de medidas de raios-X. (87).

Portanto, a medida precisa de densidade picnométrica associada à medida de densidade obtida de medidas de raios-X pode fornecer informação sobre o tipo de defeito envolvido.

Em analogia com CaF_2 , para o qual numa célula unitária há 4 íons de cálcio e 8 de fluor, suporemos que para

$K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ a célula unitária "média" terá íons de potássio e bismuto ocupando os lugares equivalentes aos ocupados pelos íons de cálcio em CaF_2 , na proporção dada pela composição do composto, tal que na célula unitária "média" haja o equivalente a 4 íons de cálcio. A densidade, ρ , pode, então, ser escrita como:

$$\rho = \frac{4 [39,102(1-x) + 208,98x + 18,9984(2x+1)]}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot a_x^3} \text{ g/cm}^3$$

onde a_x é a constante da rede para um dado valor de x .

Os valores encontrados para a densidade picnométrica dos cristais 1 e 2, usando água destilada como o líquido de comparação foram:

$$\text{cristal 1 } \rho = 5,99 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{cristal 2 } \rho = 6,05 \text{ g/cm}^3$$

Nossas medidas foram afetadas por um erro sistemático, ou seja, pela presença de ar na água, implicando num valor medido menor que o valor real. Assim, a precisão de nossas medidas não é suficiente para delas obtermos informação sobre o tipo de defeito presente no material.

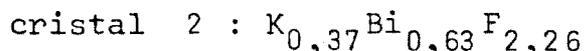
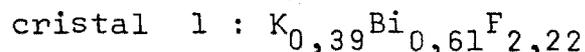
Comparando as duas densidades, obtemos para x , os valores:

$$\text{cristal 1 } : x = 0,61$$

$$\text{cristal 2 } : x = 0,62$$

Estes valores se comparam razoavelmente com os valores encontrados utilizando-se os valores das constantes da rede e o trabalho de Matar et al ⁽⁶³⁾. Representaremos, portan

to, os cristais 1 e 2 pelas fórmulas:



IV-1.4. Análise Térmica Diferencial

Nesta técnica a amostra e um material de referência conveniente são sujeitos a regimes idênticos de temperatura num forno aquecido ou resfriado a uma taxa controlada. O equipamento registra a temperatura da amostra em função do tempo, assim como diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência decorrentes da absorção ou liberação de calor latente envolvido na transição de fase.

Para uma transição de fase que ocorre abruptamente a uma temperatura fixa T_0 para uma dada pressão, a temperatura e o calor latente podem ser facilmente observados, estando relacionado à mudança de entropia e de entalpia pelas seguintes relações termodinâmicas:

$$L = \Delta H$$
$$\Delta S = \frac{L}{T_0}$$

onde: L é o calor latente da transição

ΔH é a mudança na entalpia

ΔS é a mudança na entropia

T_0 é a temperatura da transição abrupta

Condições Experimentais

O equipamento usado é da DuPont Instruments:

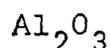
"DuPont 990 Thermal Analysis Systems" com uma célula de alta

temperatura - 1600 DTA Cell, também da DuPont.

Material analisado

- (i) uma amostra cristalina proveniente do mesmo cristal que a amostra 1
- (ii) uma amostra de β -PbF₂ para efeito de comparação entre os dois cristais.

Material de referência utilizado nos dois casos:



A amostra analisada e o material de referência foram encapsulados a vácuo ($\approx 10^{-6}$ torr) em cadinhos de platina.

Taxa de aquecimento para ambos os casos: 20°C/min

Taxa de resfriamento para β -PbF₂: 20°C/min

IV-1.5. Resultados e Discussão

O gráfico obtido por análise térmica diferencial é mostrado na Figura IV-4. Neste gráfico observamos:

- (i) curva de aquecimento da amostra 1:
 - (a) um evento endotérmico largo, no intervalo de temperatura $\sim 243^{\circ}\text{C}$, com pico em 340°C .
 - (b) Dois eventos endotérmicos largos, não bem definidos, um no intervalo de temperatura $\sim 360^{\circ}\text{C}$ e outro no intervalo de temperatura de $\sim 360^{\circ}\text{C}$ a $\sim 410^{\circ}\text{C}$.
 - (c) Um evento endotérmico pronunciado, com pico em 680°C .

A temperatura em que ocorre o pico pronunciado corresponde à temperatura de fusão do material.

- (ii) curva de aquecimento da amostra de PbF₂:

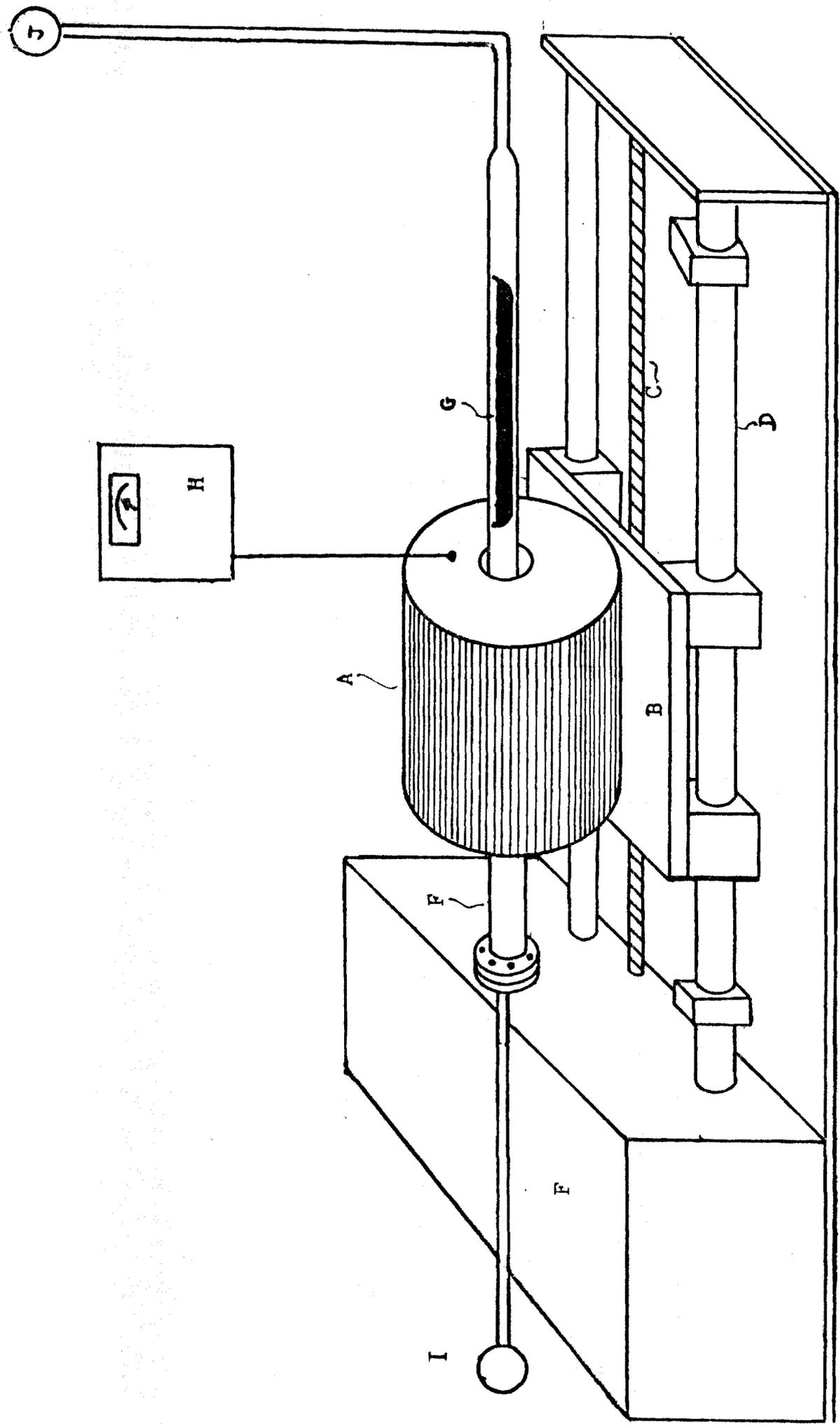


FIGURA IV-4 - Dados de análise térmica diferencial para $\beta\text{-PbF}_2$ e para a amostra 1.

(a) um evento endotérmico largo, no intervalo de temperatura de $\sim 340^{\circ}\text{C}$ a $\sim 566^{\circ}\text{C}$, com pico em $\sim 462^{\circ}\text{C}$.

(b) Um evento endotérmico com pico em 856°C .

A temperatura em que ocorre o pico pronunciado correspondente à temperatura de fusão do material

(iii) curva de resfriamento da amostra de PbF_2 :

(a) um evento exotérmico largo, com pico em 428°C .

(b) Um evento em 372°C .

(c) Um evento exotérmico com pico em 807°C .

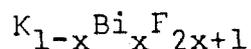
A temperatura em que ocorre o pico pronunciado corresponde à temperatura de cristalização dessa amostra particular.

Os eventos não correspondendo aos pontos de fu são ou temperaturas de cristalização serão discutidos num ou tro capítulo tratando das transições de fase em cristais e es trutura fluorita.

IV-1.6. Conclusão

O material por nós preparado apresentou uma de ficiência de KF, que é dependente do método utilizado na sínte se do composto. Entretanto, este desvio na composição do mate rial não é grande o suficiente para provocar uma mudança de fase estrutural, o que ocorreria para $x > 0,70$, como constatado por Matar et al ⁽⁶³⁾. Desde que a composição do material pode ser determinada, o composto KBiF_4 pode, também, ser obtido na forma monocristalina, adicionando-se KF em proporção estequiométrica ao material inicial

CAPÍTULO V - ESTUDO EXPERIMENTAL DE FENÔMENOS DE TRANSPORTE EM



O estudo experimental de fenômenos de transporte iônico em $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ foi feito através de medidas de condutividade elétrica em amostras puras e dopadas, e de medidas de tempos de relaxação de ressonância magnética nuclear, em função da temperatura numa amostra pura.

V-1. Condutividade Elétrica

Foram realizadas medidas elétricas em amostras puras e em amostras dopadas com íons aliovalentes positivos e em uma amostra dopada com íon aliovalente negativo, para o intervalo de temperatura variando entre a ambiente e aproximadamente 450°C. Foi medida, também, a condutância elétrica de uma amostra pura, em função da temperatura, para temperaturas próximas ao ponto de fusão do material, nos estados sólido e líquido.

V-1.1. Parte Experimental

As amostras com impurezas aliovalentes foram dopadas com o íon positivo na forma de fluoreto e com o íon negativo, oxigênio, na forma de Bi_2O_3 . Os cristais foram dopados e crescidos pelo método de fusão por zona, este sendo um método muito conveniente para dopagem de cristais como discutido no Capítulo III. O material puro com o dopante foram reduzidos a pedaços num almofariz de ágata, e bem misturados numa barquinha de grafite pirolítica. A mistura, depois de fundida e solidificada foi, novamente, reduzida a pequenos pedaços, e, após ser fundida e recristalizada, foi crescida por fusão por zona

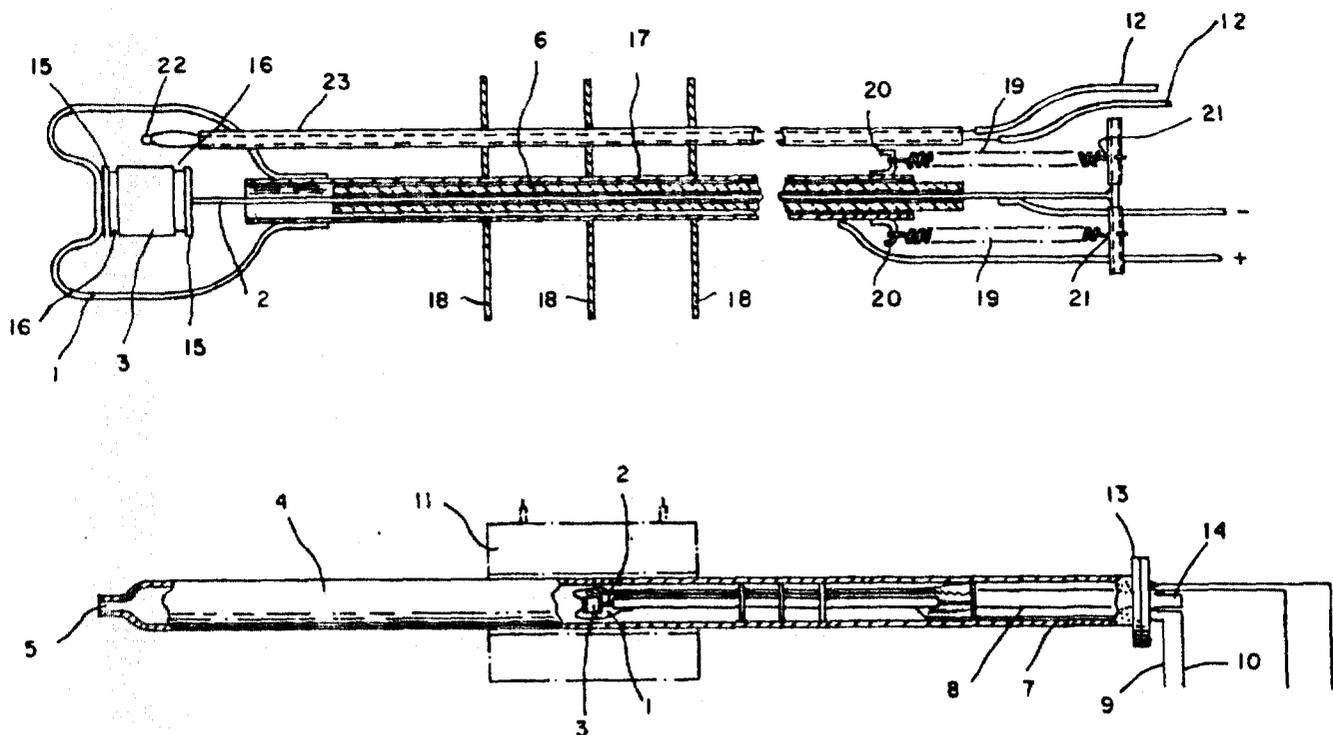
horizontal a uma velocidade de 1 cm/h. As amostras dopadas foram cortadas da região central do cristal para que se pudesse obter uma maior homogeneidade da concentração, com um valor aproximado do nominal.

As amostras depois de cortadas na forma de prismas de base retangular, foram lixadas com lixas de água 400 e 600, e, em seguida, polidas com pasta de diamante, o que resultava numa superfície plana que permitia um bom acoplamento mecânico com os eletrodos.

A célula de condutividade, confeccionada em platina, foi colocada numa câmara de quartzo por onde fluía nitrogênio purificado. A célula de condutividade é mostrada na Figura V-1. O aquecimento da amostra foi feito por um forno resistivo, construído de maneira que a temperatura da amostra fosse uniforme. As molas que mantinham a amostra bem ajustada aos eletrodos, assim como os terminais destes e do termopar que media a temperatura da amostra estavam sempre à temperatura ambiente. O controle da temperatura do forno foi feito por um controlador proporcional alimentado por um termopar de ferro - constantan, justaposto à amostra e referenciado eletronicamente a zero.

Vários tipos de contatos entre a amostra e os eletrodos da célula de condutividade foram testados, tendo-se obtido resultados reprodutíveis quando se pintava as faces do cristal com grafite coloidal em solução aquosa (Aquadag), colocando-se uma folha de grafite (Graphoil) entre a amostra e o eletrodo.

Para que qualquer traço de umidade na amostra e na célula de condutividade fosse eliminado e, também, para que houvesse uma boa aderência do contato às amostras e aos eletrodos da célula de condutividade, adotou-se o seguinte procedimento: a amostra, colocada na célula de condutividade, foi la



- | | |
|---------------------------|----------------------------------|
| 1. Suporte do eletrodo + | 13. Flange metálica |
| 2. Suporte do eletrodo - | 14. Entrada do gás |
| 3. Amostra | 15. Eletrodos |
| 4. Tubo de quartzo | 16. Contatos elétricos |
| 5. Saída do gás | 17. Tubo de platina (eletrodo +) |
| 6. Isolante (quartzo) | 18. Refletores de calor |
| 7. Tubo de metal | 19. Molas |
| 8. Ligações elétricas | 20. Prendedor de mola (Pt) |
| 9. Ligação do eletrodo + | 21. Prendedor de mola (isolado) |
| 10. Ligação do eletrodo - | 22. Junção do termopar |
| 11. Forno | 23. Isolante do termopar |
| 12. Terminais do termopar | |

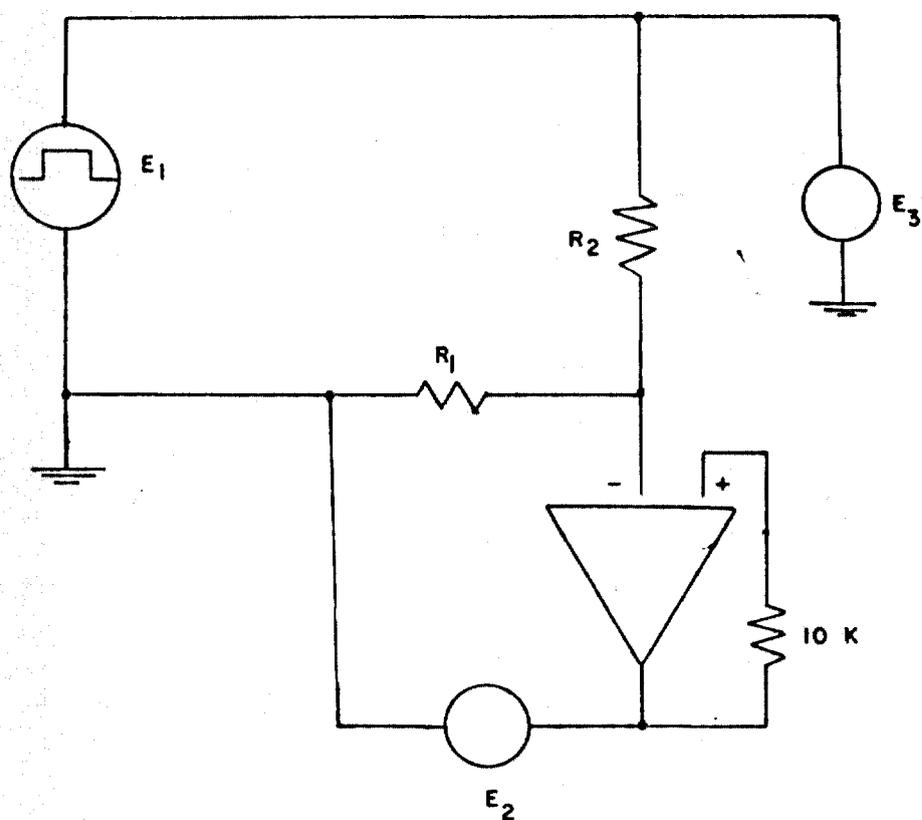
FIGURA V-1 - Célula de condutividade.

vada com álcool etílico várias vezes e deixada a secar num fluxo de nitrogênio durante 12 horas. A amostra foi, então, aquecida a 50°C por 3 horas, e em seguida a 100°C por 1 hora. Após este tratamento térmico para eliminação de umidade, a amostra foi aquecida a 600°C por 2 horas para que se obtivesse boa aderência entre amostra, contato e eletrodos. Observou-se que quando a amostra era aquecida em fluxo de nitrogênio não purificado, ela adquiria uma coloração escura, e sua condutividade era alterada.

Para a medida da condutividade elétrica, utilizamos a técnica de pulso com dois terminais, desenvolvida por Nissen e Carlsen ⁽⁶⁸⁾, cuja vantagem está em se poder medir a condutividade elétrica na presença de efeitos de polarização ⁽⁵¹⁾. Pulsos de voltagem de onda quadrada, de pequena amplitude, são aplicados à amostra, em série com um resistor padrão. A resposta da amostra, assim como a queda de voltagem através do resistor padrão são mostradas num osciloscópio rápido. Das formas de onda que aparecem no osciloscópio, a resistência da amostra e, conseqüentemente, sua condutividade elétrica, pode ser medida.

As medidas foram feitas a uma frequência fixa de 5 kHz, após verificar-se que elas não se alteravam com uma variação de frequência de 10^{-2} Hz a 10^2 Hz, para todo o intervalo de temperatura. A amplitude do pulso de voltagem não excedeu a 100 mV. O circuito e a equação para o cálculo da resistência da amostra são mostrados na Figura V-2.

Utilizou-se um gerador de pulsos de voltagem H.P., modelo 214 A, um sincronizador Wavetek "voltage controlled generator VCG" modelo 111 e um osciloscópio Tektronix modelo 7904. O amplificador, com "tempo de subida" $\tau_r \approx 0,1 \mu s$ era alimentado por uma voltagem (~15 V) DC fornecida por baterias. Medimos, também, a condutância de uma amostra pura, em função



- E_1 = VOLTAGEM DO GERADOR DE PULSO
- E_2 = QUEDA DE VOLTAGEM ATRAVÉS DA RESISTÊNCIA PADRÃO
- E_3 = QUEDA DE VOLTAGEM ATRAVÉS DA AMOSTRA
- R_1 = RESISTÊNCIA PADRÃO
- R_2 = RESISTÊNCIA DA AMOSTRA

$$R_2 = \frac{E_3 \cdot E_2}{E_2 / R_1} = \frac{(E_3 - E_2) R_1}{E_2}$$

FIGURA V-2 - Ilustração da técnica do pulso.

da temperatura, para temperaturas próximas da fusão, nos estados sólido e líquido. A célula de condutividade, agora, vertical, confeccionada em platina, foi colocada numa câmara também de platina, por onde fluía nitrogênio purificado. O aquecimento da amostra foi feito por um forno de resistência de platina controlado por um termopar de platina-platina/ródio que realimentava um controlador proporcional. A temperatura era medida por um termopar de platina-platina/ródio 10%, tocando a base do cadinho contendo o material, mas isolado deste eletricamente e referenciado eletronicamente a zero. O arranjo experimental é mostrado na Figura V-3. A condutância foi medida com uma ponte Serfass Conductivity Bridge, modelo RCM 15 B1. Foram feitos testes do equipamento com cristais de KCl e NaCl, e observou-se que para estes materiais, como se era de esperar, a condutância na fusão aumentou de 4 ordens de grandeza. Medimos a constante da célula de condutividade usando uma solução aquosa de KCl (0,01N) como padrão, mas não chegamos a utilizar o valor encontrado por causa da alta pressão de vapor do composto em estudo. Uma tentativa de se usar uma tampa de BN no cadinho, para impedir a evaporação do material falhou, pois ocorria precipitação de bismuto, o qual formava uma liga com a platina dos eletrodos tornando estes quebradiços.

V-1.2. Resultados

As medidas de condutividade foram obtidas tendo-se adotado um procedimento que consistia em submeter a amostra a sucessivos ciclos alternados de aquecimento e de resfriamento até que o valor da condutividade se tornasse reproduzível para os ciclos de temperatura seguintes. O ciclo de aquecimento ou resfriamento consistia em se elevar ou diminuir a temperatura de 10 em 10°C, esperando-se, em média, 15 minutos entre uma medida e outra para estabilização da temperatura.

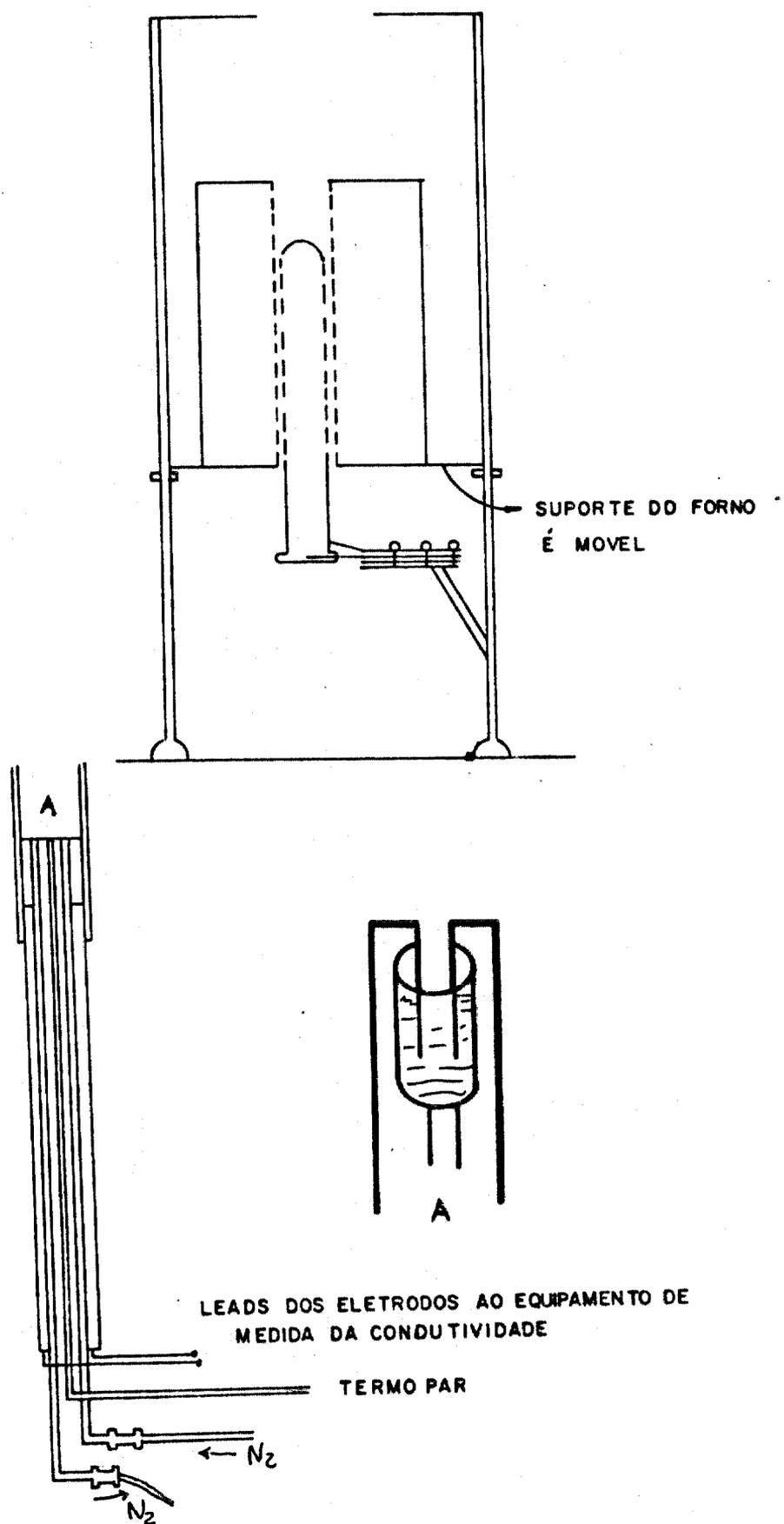


FIGURA V-3 - Célula de condutividade para medidas elétricas de material fundido.

Vários fatores experimentais podem influenciar a medida da condutividade mascarando seu valor real. Desta forma, foi feita uma verificação para avaliar qual a influência destes fatores nas medidas:

(a) Contato entre a amostra e o eletrododo - Para cada amostra foi feito um teste para verificação da qualidade do contato elétrico entre a amostra e os eletrodos, como sugerido por Nissen e Carlsten ⁽⁶⁸⁾. O teste consistia em se variar a frequência do pulso de voltagem aplicado aos eletrodos e verificar se não havia mudança no valor encontrado para a condutividade.

(b) Influência das dimensões da amostra na condutividade - Para isso foram realizados dois conjuntos de medidas elétricas numa mesma amostra policristalina. Para se variar as dimensões girou-se a amostra de 90° em relação à posição anterior não se observando mudança nos valores encontrados para a condutividade elétrica. (ver Figura V-4).

Condutividade Elétrica de Amostras Puras

(i) Cristal 1 - O cristal 1 foi caracterizado no Capítulo IV. Uma mesma amostra obtida deste cristal foi submetida a medidas de tempos de relaxação de ressonância magnética nuclear e posteriormente a medidas de condutividade elétrica. Como visto no Capítulo III, uma análise química desta amostra revelou a presença das seguintes impurezas em peso %: Al(0,000X); Ca (0,000X); Fe (0,000X), Mg (0,000X); Si (0,0X), Ti (0,000X); e V (0,00X) onde X varia entre um mínimo de 1 e um máximo de 9. Os resultados para esta amostra, monocristalina, com a direção $\langle 100 \rangle$ coincidindo com a direção do campo elétrico, para o intervalo de temperatura compreendido entre a ambiente e 412°C são apresentados na forma de um gráfico $\log(\sigma T)$ em função de $100/T$ (Figura V-5), onde σ é a condutividade elétrica e T é a

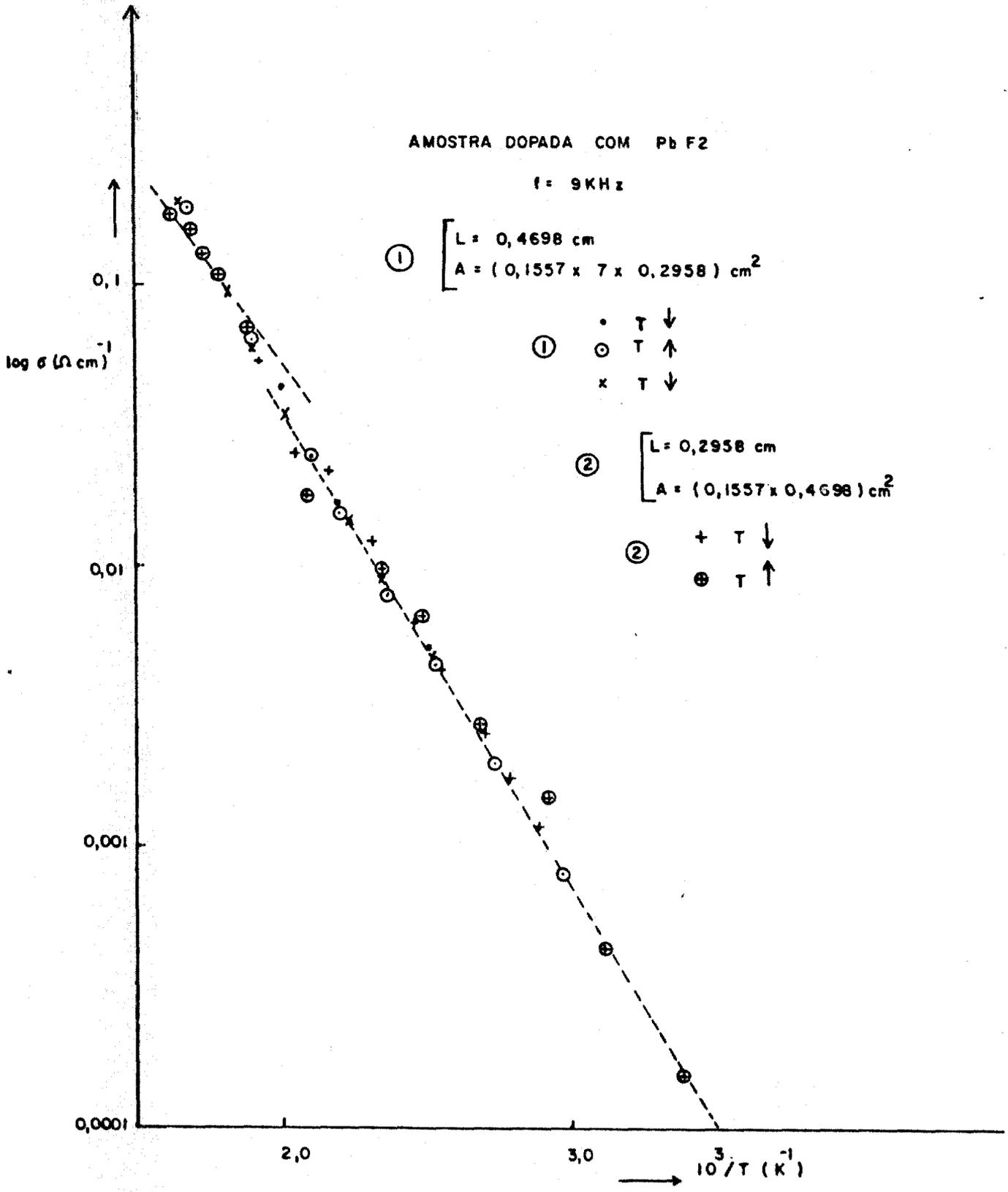


FIGURA V-4 - Influência das dimensões da amostra na condutividade.

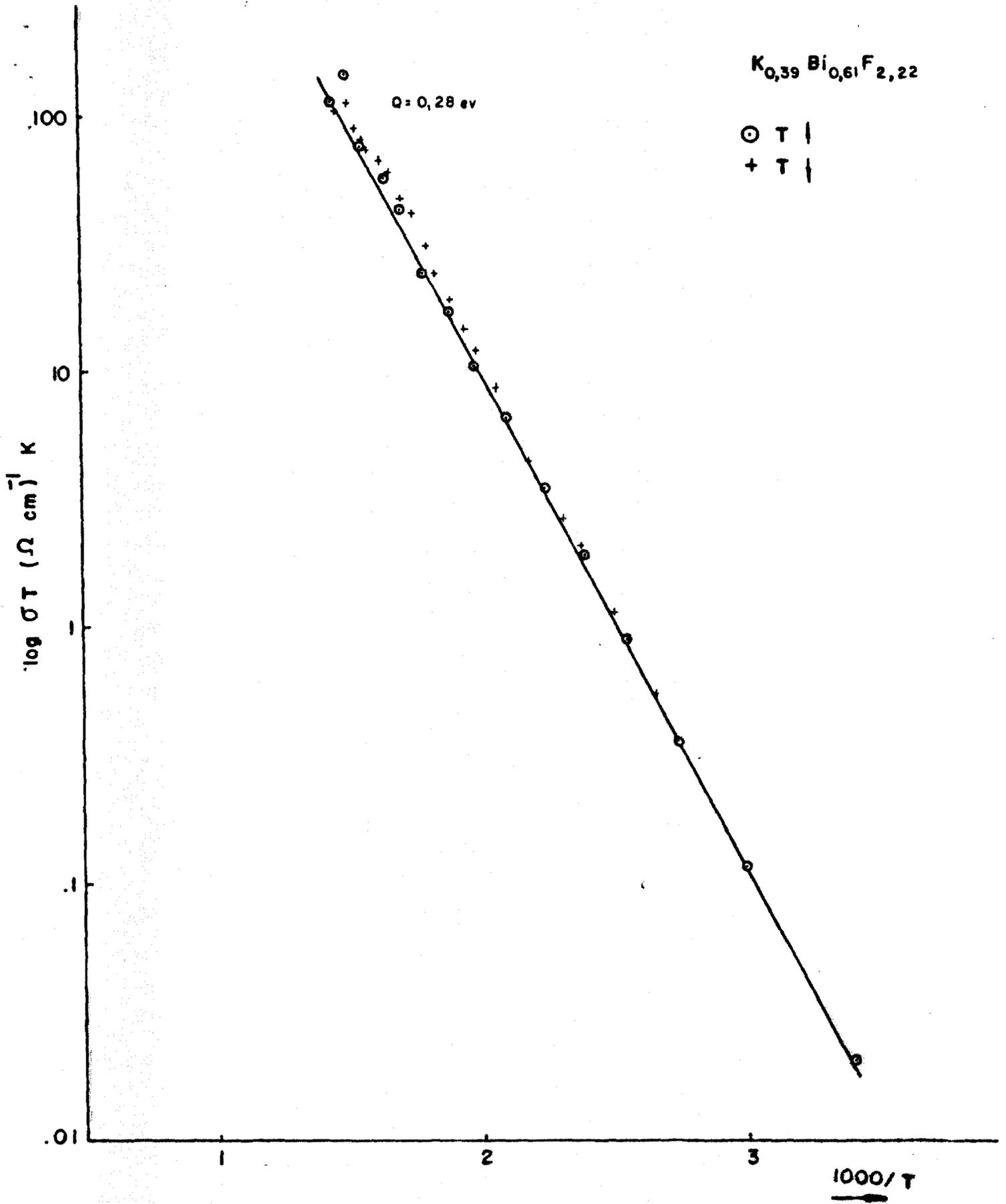


FIGURA V-5 - Condutividade elétrica da amostra 1 em função da temperatura (amostra pura).

temperatura em graus absolutos. A reta traçada foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados somente para os pontos obtidos com o aumento da temperatura, no intervalo de temperaturas compreendido entre 21 e 255°C.

Para o intervalo de temperaturas entre ~210°C e ~410°C observa-se efeitos de histerese na condutividade elétrica, ou seja, diminuindo-se a temperatura, obtém-se valores de condutividade sistematicamente superiores aos obtidos durante o ciclo de aquecimento. Com o intuito de se ressaltar este efeito de histerese e de comparar a condutividade com resultados existentes na literatura, fez-se um gráfico de $\log \sigma$ em função de $1000/T$, como mostrado na Figura V-6. Como se pode observar desta figura, para o ciclo de resfriamento há uma mudança no comportamento da condutividade, ou seja, aparentemente observa-se uma diminuição na energia de ativação que pode ser extraída do ajuste de σ . Esta indicação de um efeito adicional, com energia de ativação de 0,24 ev será correlacionada, com dados de análise térmica diferencial, como veremos mais adiante.

(ii) Cristal 4.a e cristal 4.b. - As duas amostras analisadas foram cortadas de regiões não adjacentes do mesmo cristal e eram policristalinas. Como pode ser visto na Figura V-7, para estas amostras os resultados de condutividade são essencialmente os mesmos, mas diferem dos resultados para o cristal 1. Podemos, baseados nesses resultados, fazer a seguinte afirmação: para um mesmo cristal, dentro dos limites dos erros experimentais, não há variação de composição ao longo de seu comprimento. Quanto à diferença entre os resultados do cristal 1 e do cristal 4, temos que considerar que além de uma amostra ser monocristalina (cristal 1) e a outra policristalina (cristal 4), o material inicial usado para crescimento de ambos cristais foi sintetizado separadamente, o que pode ter resultado em cristais de composição diferente, como observado

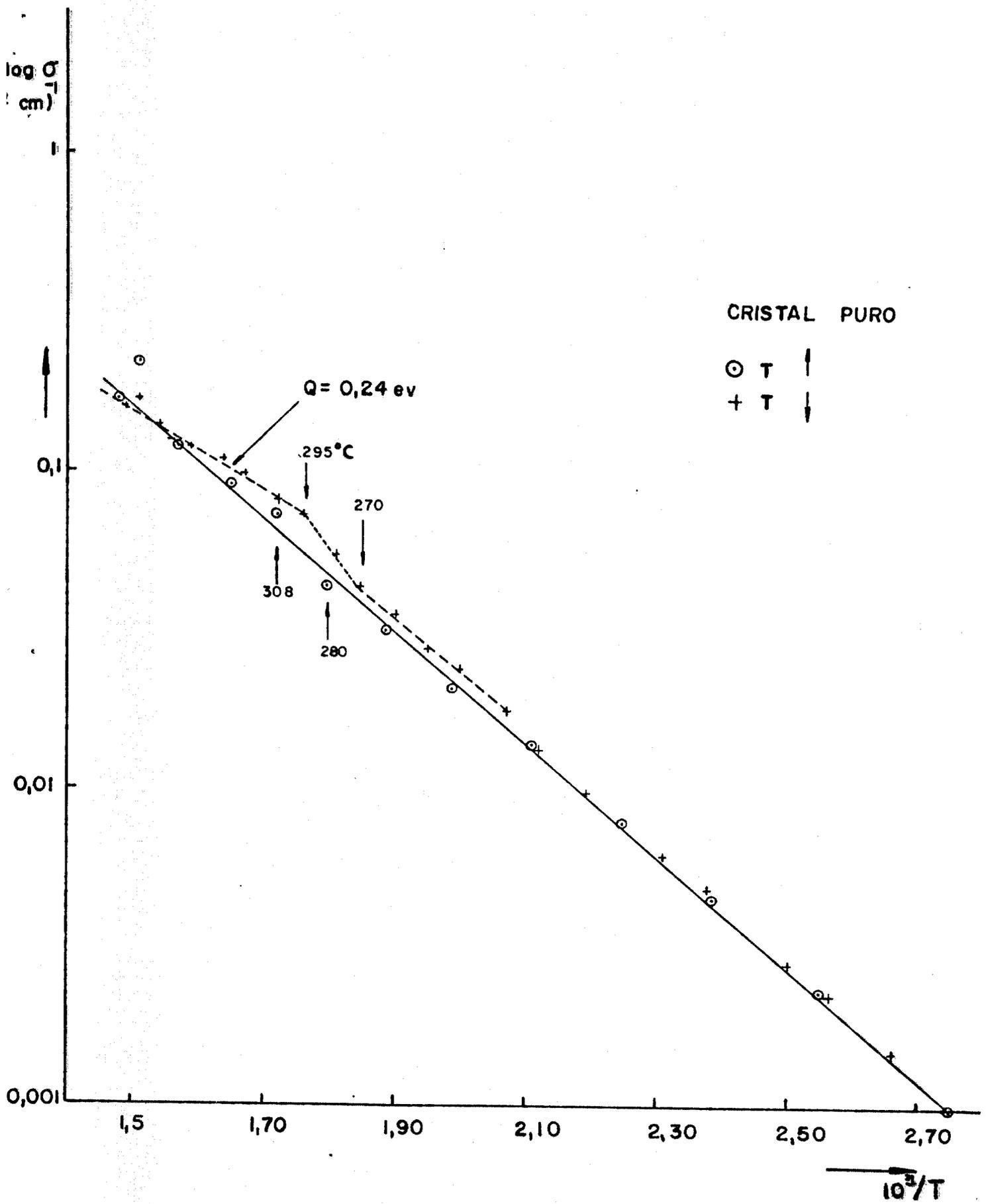


FIGURA V-6 - Condutividade da amostra 1 em função da temperatura (amostra pura).

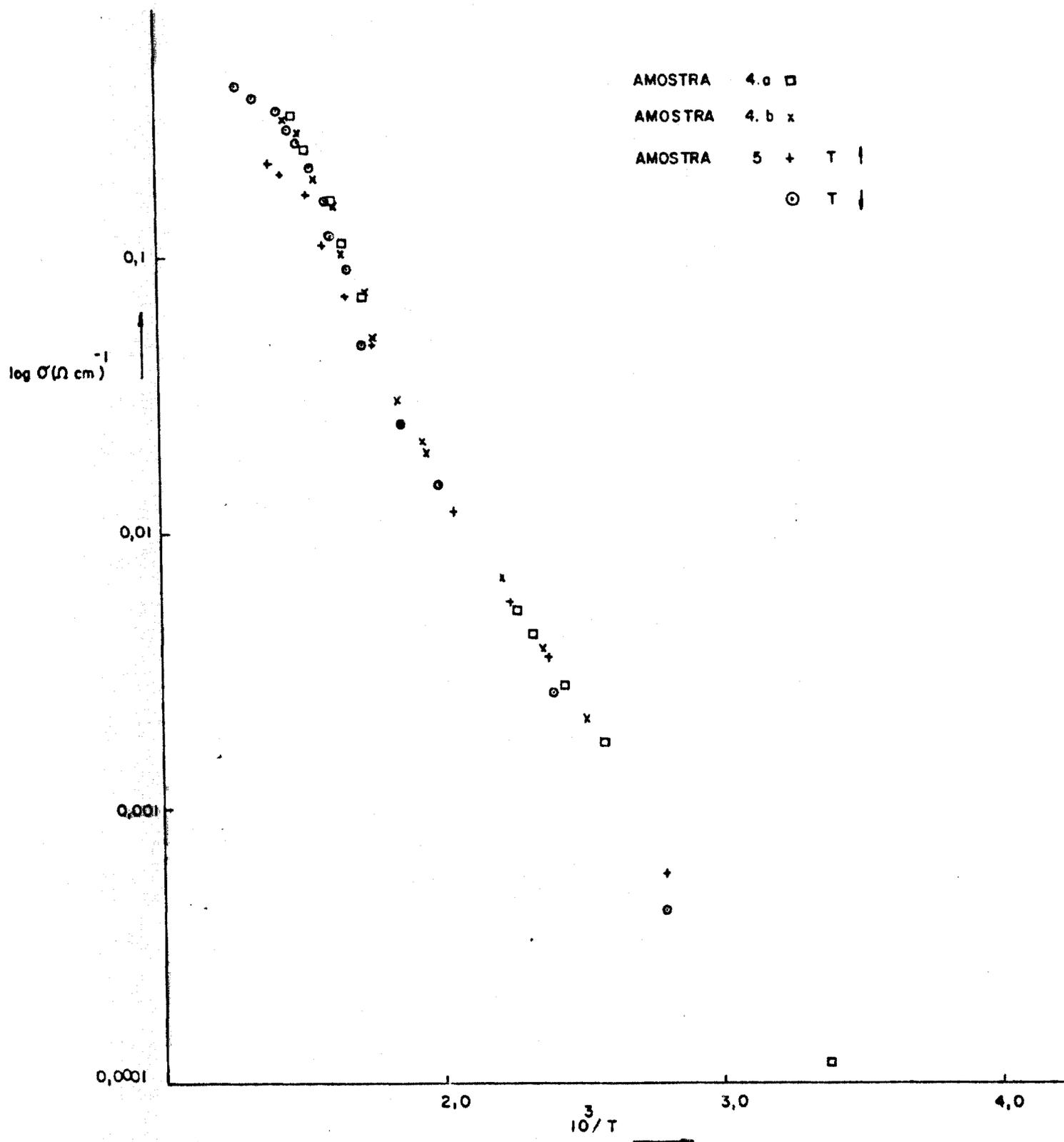


FIGURA V-7 - Condutividade elétrica em função da temperatura para as amostras 4.a, 4.b e 5 (amostras puras).

para os cristais 1 e 2.

Cristal 5 - Os resultados de condutividade para este cristal (crescido pela técnica de Bridgmann) estão próximos dos resultados para o cristal 4. Nesse caso foram feitas medidas de condutividade para temperaturas crescentes e decrescentes, o efeito de histerese sendo agora mais pronunciado que no caso do cristal 1 (ver Figura V-7).

Cristal 4c - A condutância da amostra em função da temperatura nos estados sólido e líquido é mostrada na Figura V-8. Esta medida foi feita com o intuito de se observar se haveria uma descontinuidade na condutividade quando da passagem do estado sólido ao líquido. Constatou-se que, à semelhança de outros materiais superiônicos (como já ilustrado na Figura I-2), tal descontinuidade não existe embora não se observe saturação da condutividade. Podemos ainda observar efeitos de histerese lembrando no entanto que, como o material foi fundido, é de se esperar a ocorrência de super-resfriamento, isto é, a temperatura de cristalização será menor que a temperatura de fusão.

Condutividade Elétrica de Amostras com Impurezas Aliovalentes

A condutividade elétrica de um cristal pode ser escrita como:

$$\sigma = \sum_m \sigma_m = \sum_m n_m q_m u_m \quad (\text{expressão II-30})$$

Nos fluoretos binários de estrutura fluorita, por exemplo, os defeitos intrínsecos predominantes são os defeitos Frenkel afetando a sub-rede aniônica⁽³⁹⁾, com a condutividade iônica total do cristal puro podendo ser escrita como:

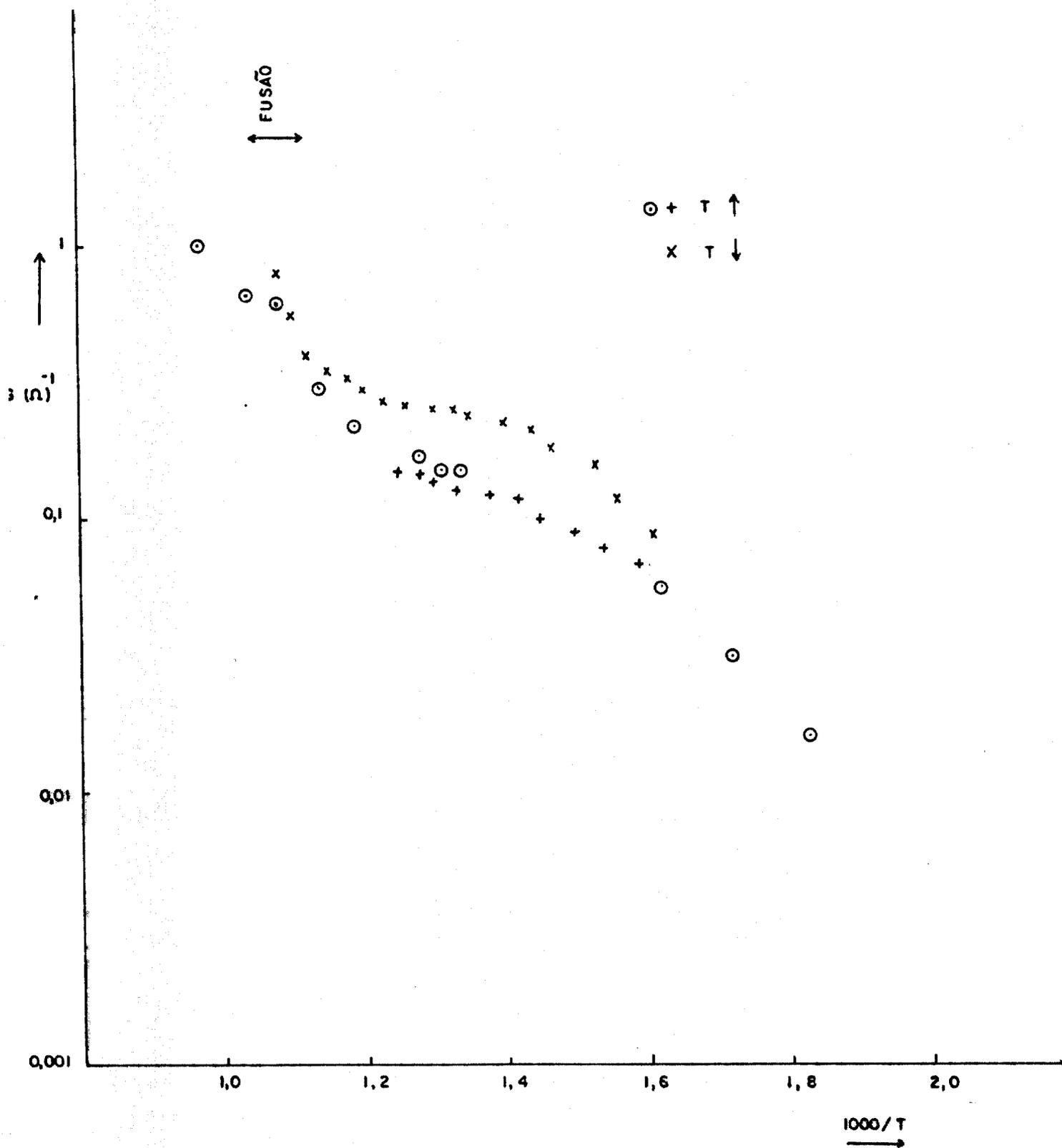


FIGURA V-8 - Condutância em função da temperatura para amostra 4.c (amostra pura).

$$\sigma = \frac{a^2 e^2}{2kT} (N N^*)^{1/2} \exp\left(\frac{S_F}{2k}\right) \exp\left[-\frac{H_F}{2kT}\right].$$

$$\frac{v_{o,v}}{2} \exp\left(\frac{S_{m,v}}{k}\right) \exp\left[-\frac{H_{m,v}}{kT}\right] + v_{o,i} \exp\left(\frac{S_{m,i}}{k}\right) \exp\left[-\frac{H_{m,i}}{kT}\right] \quad (V-1)$$

$$\left[-\frac{H_{m,i}}{kT}\right]$$

onde $a \equiv$ constante da rede.

$v_{o,v} \equiv$ frequência de vibração da vacância em sua posição de equilíbrio.

$v_{o,i} \equiv$ frequência de vibração do intersticial em sua posição de equilíbrio.

Quando apenas um tipo de defeito é móvel, a expressão (V-1) se simplifica, mas a condutividade continua sendo um produto da concentração desse defeito móvel pela sua mobilidade, sendo estes dois fatores dependentes da temperatura. Como vimos no Capítulo II, a introdução de impurezas aliovalentes (concentração menor que 1 por cento molar) influencia fortemente a condutividade a temperaturas baixas (temperaturas para as quais a concentração de defeitos intrínsecos é baixa), e essa influência é devida a uma grande variação na concentração de defeitos decorrente da diferença de valência entre o íon substituído e o íon dopante.

No nosso caso, vários fatores devem ser levado em consideração devido à grande concentração de defeitos extrínsecos já existentes no cristal puro resultante da própria estrutura*

* o termo extrínseco é usado aqui com o sentido de que os defeitos decorrentes da estrutura não dependem explicitamente da temperatura e podem ser tratados como defeitos produzidos por impurezas aliovalentes.

(i) A introdução de um pequeno número de íons aliovalentes (ppm) não afetará fortemente a condutividade do material.

(ii) Não há uma separação entre região extrínseca e região intrínseca.

(iii) Devido à grande concentração de defeitos já existentes ocorre associação destes e a natureza desta associação pode ser perturbada pela polarizabilidade do íon "dopante".

(iv) A energia de ativação para migração de defeitos livres pode ser influenciada pela polarizabilidade do íon dopante e por sua valência.

Realizamos, assim, uma série de medidas em amostras dopadas com cations de valência (2+) e (4+) e anion de valência (2-) sendo que no caso dos cations bivalentes estes diferiam quanto à polarizabilidade e o raio iônico podendo haver substituição tanto do íon K^+ quanto do íon Bi^{3+} , dependendo do raio iônico do dopante. A identificação das amostras é feita na Tabela V-1. Os resultados são apresentados de maneira a facilitar sua discussão dividindo-se em várias figuras e tabelas.

A influência da concentração de um mesmo dopante sobre a condutividade do material foi estudada utilizando-se amostras dopadas com PbF_2 e amostras dopadas com ThF_4 . Os resultados, na forma de gráficos $\log(\sigma T)$ em função de $1000/T$ são mostrados nas Figuras V-9 e V-10, para PbF_2 e ThF_4 respectivamente. As Tabelas V-2 e V-3 mostram a energia de ativação e o fator pré-exponencial para o intervalo de temperatura entre ambiente e $\sim 250^\circ C$. Efeitos de precipitação foram observados numa amostra dopada com tório. A Figura V-11 mostra o efeito de precipitação, o qual depende da taxa de resfriamento do cristal.

TABELA V-1 - Identificação das amostras usadas nas medi
das de condutividade elétrica

amostra	dopante	concentração nominal (% molar)	concentração real (% molar)
1	pura	-	-
P.2	PbF ₂	0,5	0,36
P.3	PbF ₂	1,0	0,72
P.4	PbF ₂	2,0	1,50
P.5	PbF ₂	3,0	2,07
P.6	PbF ₂	5,0	3,40
P.7	PbF ₂	7,7	5,23
P.8	PbF ₂	10,0	6,90
P.9	PbF ₂	20,0	-
T-10	ThF ₄	0,5	0,31
T.11	ThF ₄	1,0	0,65
T.12	ThF ₄	2,0	1,28
T.13	ThF ₄	5,0	2,60
O.14	Bi ₂ O ₃	1,0	-
B.15	BaF ₂	5,0	-
S.16	SrF ₂	5,0	-
C.17	CaF ₂	5,0	-

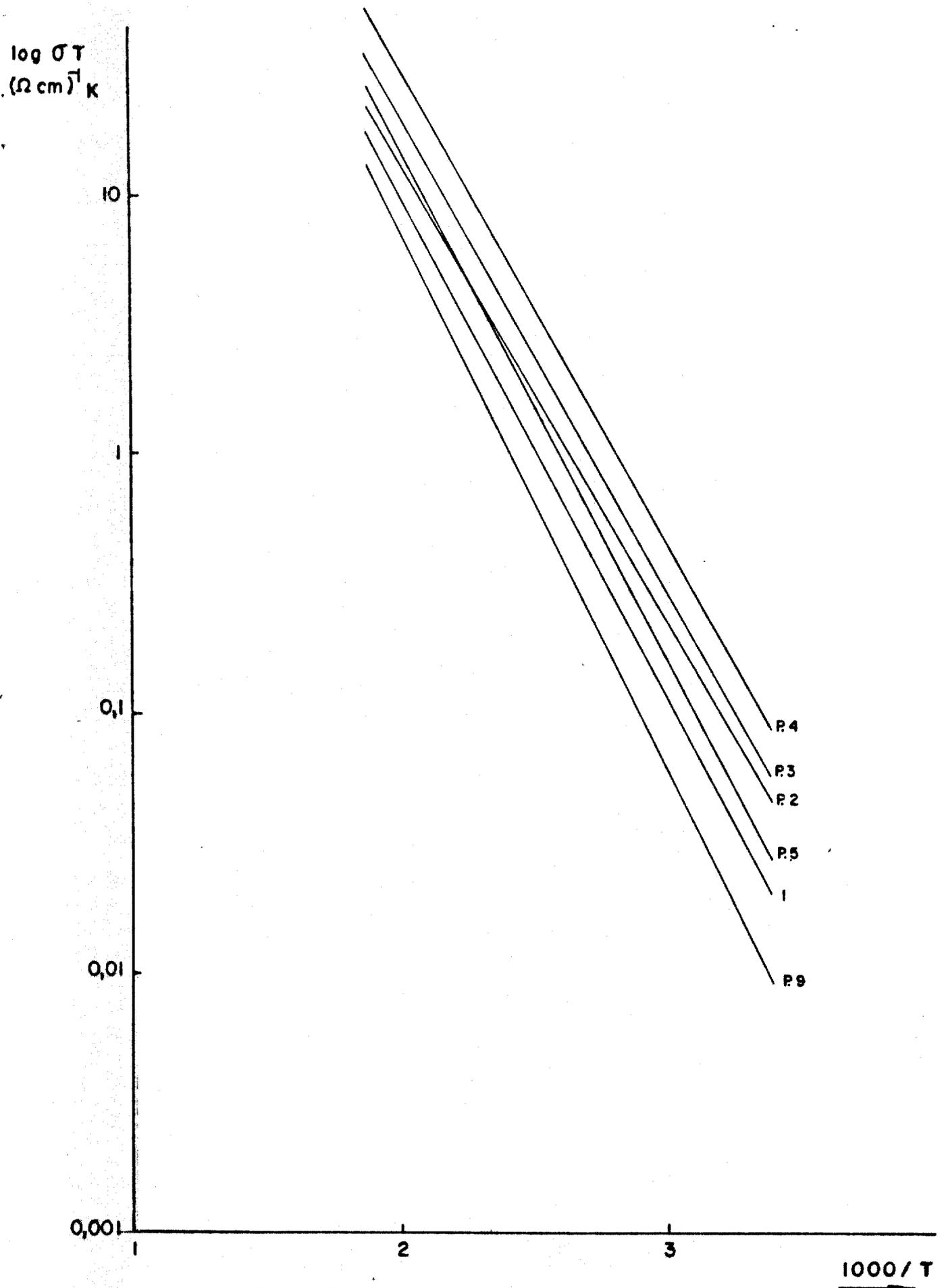


FIGURA V-9 - Condutividade em função de temperatura para amostra pura 1 e para amostras do padas com chumbo.

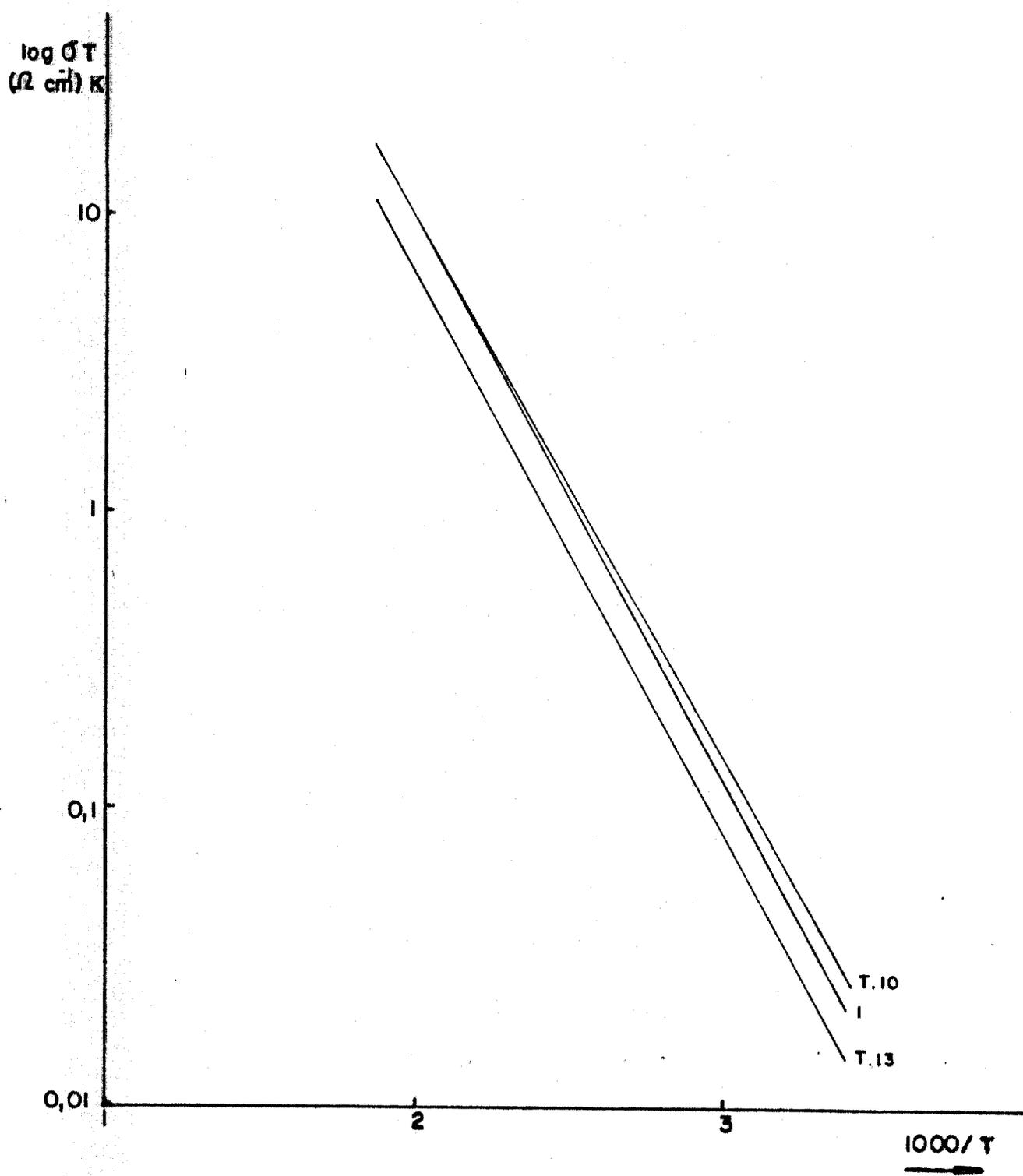


FIGURA V-10 - Condutividade em função da temperatura para amostra pura I e para amostras do padas com tório.

TABELA V-2 - Fator pré-exponencial e energia de ativação para amostra pura, amostras dopadas com PbF_2 e uma amostra dopada com Bi_2O_3 .

Amostra	P.2	P.3	P.4	P.5	P.6	P.7	P.8	P.9	P.10
σ_0^{-1} (93 ± 6) $\times 10^3$	($57,4 \pm 0,1$) $\times 10^3$	(123 ± 8) $\times 10^3$	(203 ± 25) $\times 10^3$	(138 ± 30) $\times 10^3$	(133 ± 30) $\times 10^3$	(124 ± 2) $\times 10^3$	(197 ± 12) $\times 10^3$	(134 ± 13) $\times 10^3$	(140 ± 5) $\times 10^3$
Q (ev)	$0,355 \pm 0,007$	$0,369 \pm 0,002$	$0,371 \pm 0,004$	$0,390 \pm 0,007$	$0,379 \pm 0,002$	$0,373 \pm 0,004$	$0,385 \pm 0,002$	$0,417 \pm 0,004$	$(0,46 \pm 0,01)$

TABELA V-3 - Fator pré-exponencial e energia de ativação para amostra pura, amostras dopadas com ThF_4 e uma amostra dopada com Bi_2O_3

Amostra	T.10	T.11	T.12	T.13	T.14
σ_0^{-1} (93 ± 6) $\times 10^3$	(66 ± 7) $\times 10^3$	(20 ± 4) $\times 10^3$	(20 ± 4) $\times 10^3$	(56 ± 3) $\times 10^3$	(140 ± 5) $\times 10^3$
Q (ev)	$0,373 \pm 0,003$	$0,36 \pm 0,01$	$0,336 \pm 0,006$	$0,385 \pm 0,002$	$0,46 \pm 0,01$

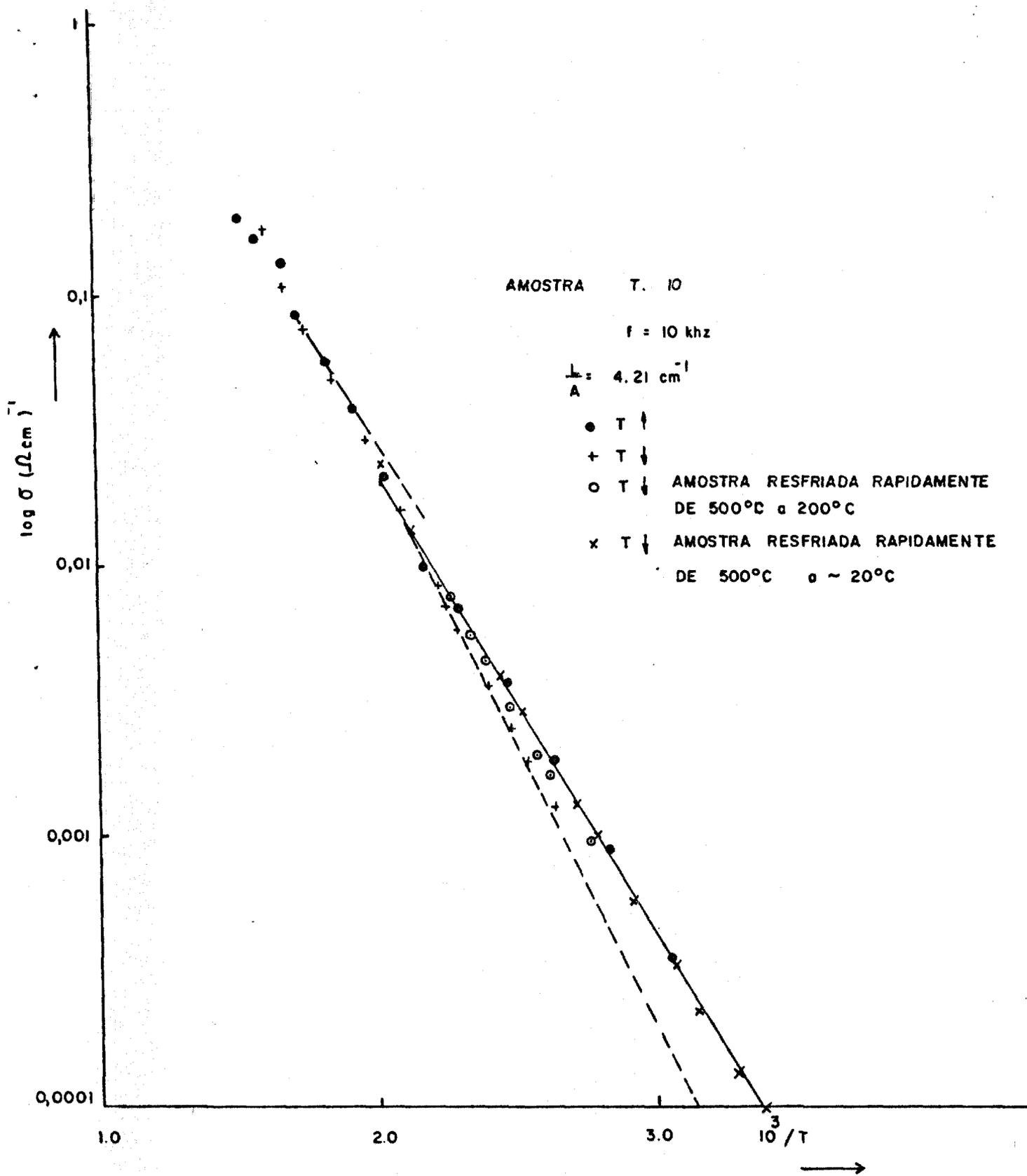


FIGURA V-11 - Efeitos de precipitação para uma amostra dopada com tório.

Os resultados para as amostras dopadas com cations bivalentes diferindo na polarizabilidade e no raio iônico são mostrados na Figura V-12, onde as retas traçadas foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Os pontos experimentais não são mostrados para maior clareza na comparação das curvas. A Tabela V-4 mostra a energia de ativação e o fator pré-exponencial obtidos para o intervalo de temperatura entre a ambiente e -250°C .

A condutividade de uma amostra dopada com 1 por cento molar de Bi_2O_3 é mostrada na Figura V-13, juntamente com a condutividade do material puro e a condutividade de algumas amostras dopadas com PbF_2 e ThF_4 . A energia de ativação e o fator pré-exponencial para essa amostra, no intervalo de temperatura compreendido entre a ambiente e -250°C , são, respectivamente:

$$Q = (0,46 \pm 0,01) \text{ ev}$$

$$\tau_0 = (140 \pm 5) \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$$

Isotermas de condutividade em função da concentração do dopante são mostradas nas Figuras V-14a e V-14b.

V-1.3. Discussão dos Resultados

Para discutirmos nossos resultados de condutividade elétrica vamos valer-nos de resultados experimentais e teóricos específicos para sistemas ternários de estrutura fluorita encontrados na literatura e para isso faremos primeiramente uma revisão dos trabalhos tratando desse assunto.

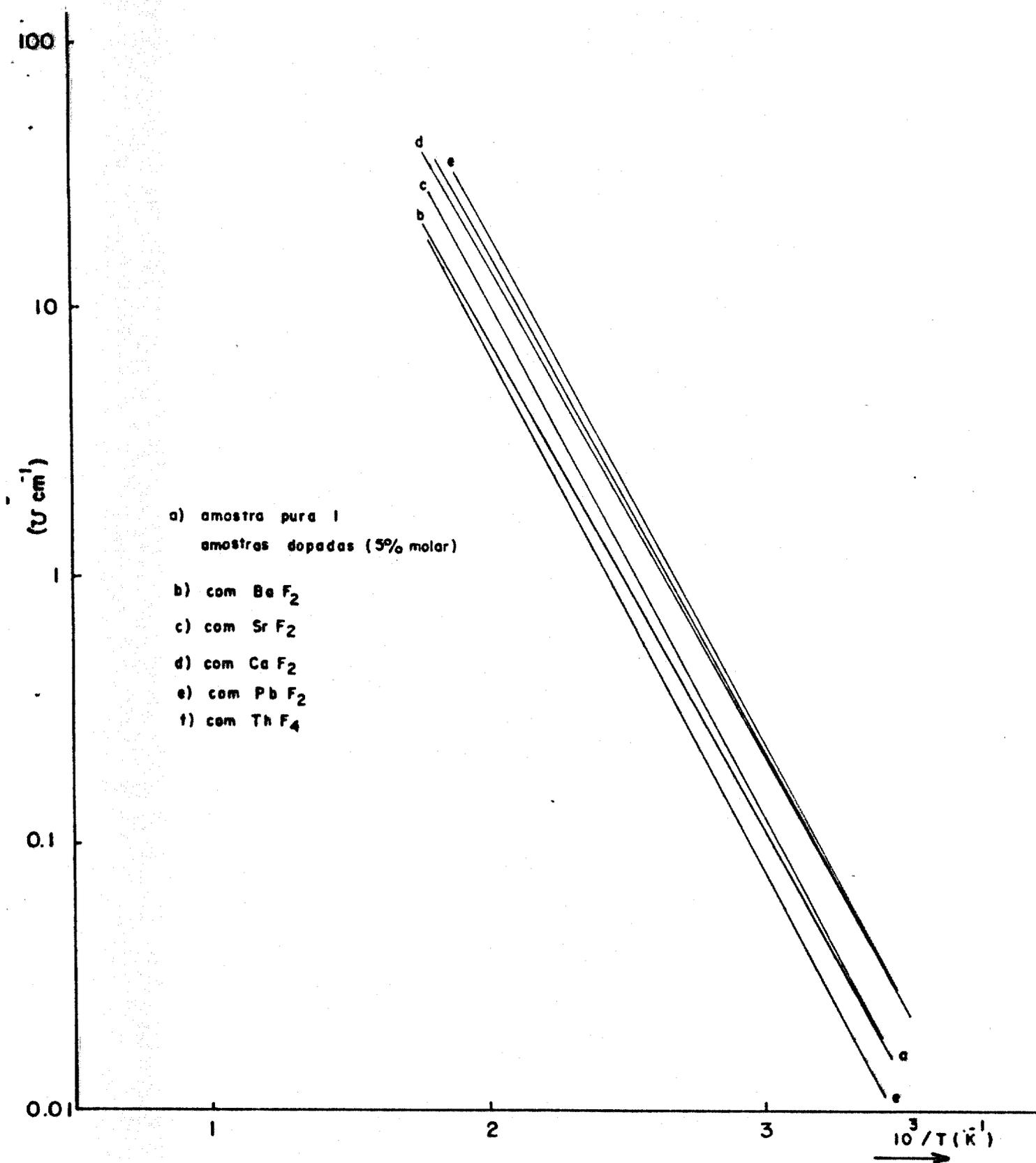


FIGURA V-12 - Condutividade elétrica em função da temperatura para amostras dopadas com íons bivalentes positivos.

TABELA V-4 - Fator pré-exponencial e energia de ativação para a amostra pura e amostras dopadas com MF₂ (M=Ba,Ca,Sr,Pb)

Amostra	1 (pura)	B.15	S.16	C.17	P.6
$\sigma_0 (\Omega\text{cm})^{-1}$	$(93 \pm 6) \times 10^3$	$(37 \pm 3) \times 10^3$	$(77 \pm 3) \times 10^3$	$(99 \pm 7) \times 10^3$	$(133 \pm 8) \times 10^3$
Q(ev)	$0,389 \pm 0,0002$	$0,363 \pm 0,003$	$0,367 \pm 0,003$	$0,373 \pm 0,002$	$0,379 \pm 0,002$

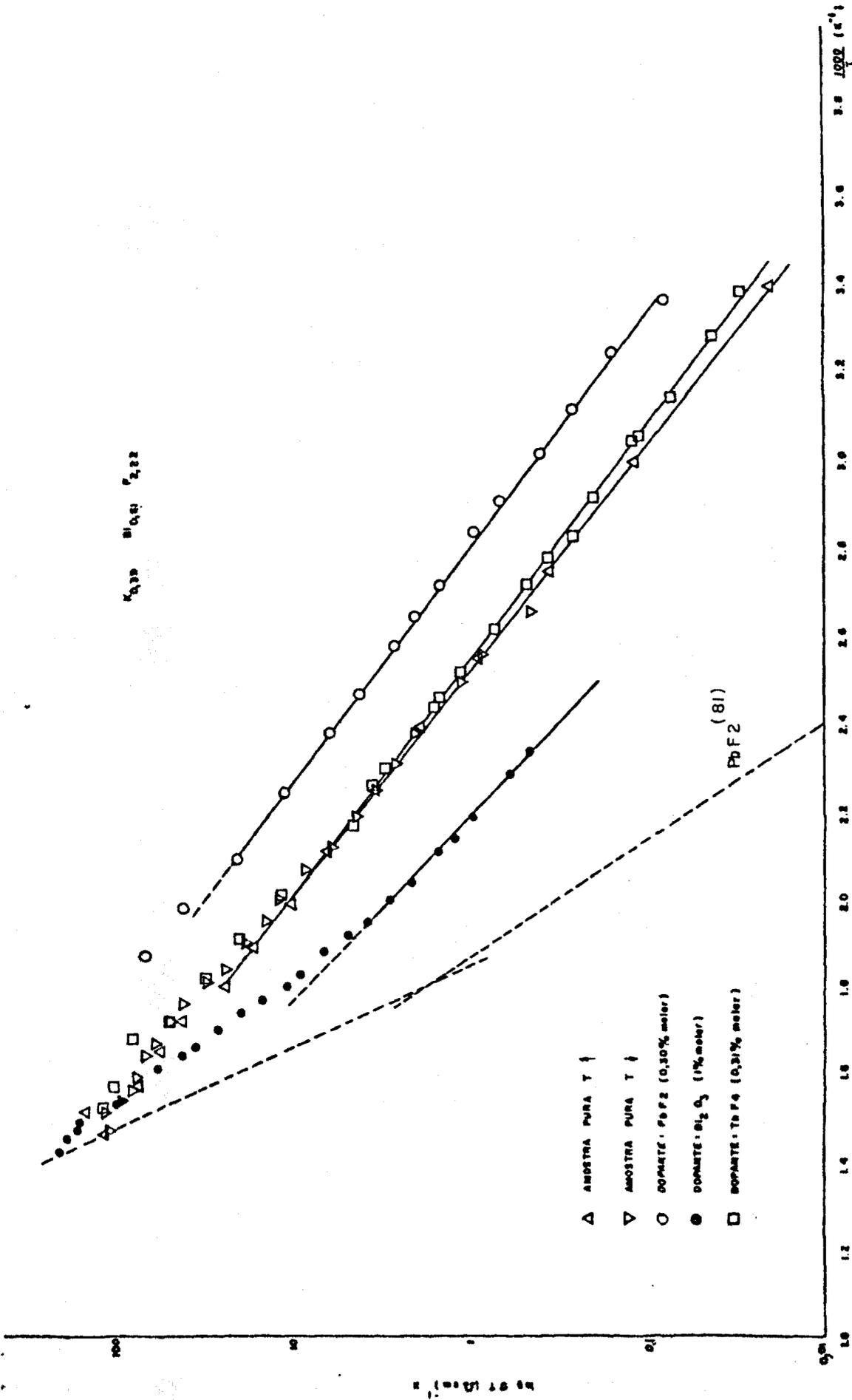


FIGURA V-13 - Condutividade elétrica em função da tem

peratura para a amostra pura l e amos
tras dopadas.

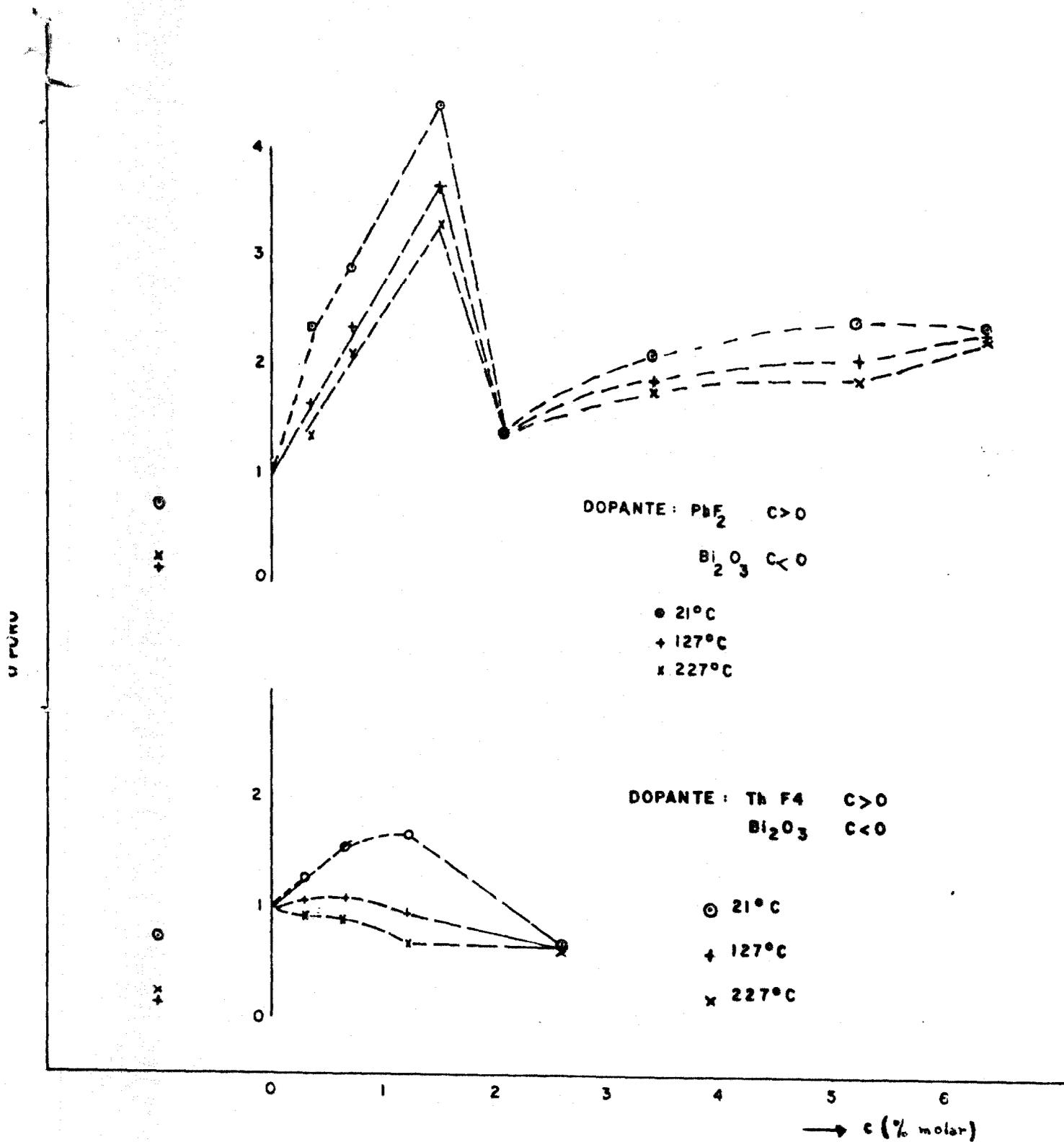


FIGURA V-14 - Isothermas de condutividade dopante:

(a) PbF₂ (b) ThF₄.

V-1.3.1. Revisão da Literatura

Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x < 0,32$)

Para os fluoretos alcalino-terrosos MF_2 ($M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) de estrutura fluorita e $\beta\text{-PbF}_2$, a incorporação de um pequeno número de impureza aliovalente implica na criação de um número proporcional de defeitos isolados. Assim, espera-se que a condutividade iônica desses materiais aumente linearmente com a concentração do dopante, como de fato tem sido observado por diversos autores ^(6,94), para concentrações inferiores a 1 por cento molar. O mesmo não ocorre para concentrações superiores a 1 por cento molar nas soluções sólidas CaF_2/YF_3 ^(64,76), $\text{PbF}_2/\text{BiF}_3$ ⁽⁵⁹⁾ e $\text{PbF}_2/\text{ThF}_4$ ⁽⁷⁵⁾, sistemas para os quais se observou um aumento supralinear da condutividade com a concentração do "dopante".

Medidas de espalhamento de neutrons nas soluções sólidas $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0,0 < x < 0,32$) ^(21,88) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0,05 < x < 0,50$) ⁽⁵⁹⁾, assim como cálculos teóricos para o sistema CaF_2/YF_3 ^(17, 18) indicam a formação de agregados de defeitos pontuais, agregação essa que se vai tornando mais complexa à medida que se aumenta a concentração do dopante.

Vejamos, primeiramente, o que se conhece de relevante na literatura sobre estudos estruturais no sistema MF_2/LnF_3 , onde M é um cation alcalino terroso.

Sistema MF_2/LnF_3 , em especial $\text{CaF}_2/\text{LnF}_3$

Medidas de parâmetros da rede associada a medidas de densidade gravimétrica no sistema CaF_2/YF_3 (0-40% molar) de YF_3 ⁽⁸⁷⁾ confirmaram a suposição de que Ca^{2+} e Y^{3+} ocupam posições cationicas normais, com o excesso de íons de fluor introduzidos pelo YF_3 ocupando posições intersticiais. Pa

ra concentrações de dopantes baixas (menores que 1% molar), a cada íon Y^{3+} incorporado substitucionalmente à rede, corresponde um íon de fluor ocupando a posição intersticial de corpo centrado $\{1/2, 1/2, 1/2\}$, para compensação de carga elétrica.

Experimentos de ressonância paramagnética de spin em soluções sólidas diluídas do sistema CaF_2/LnF_3 ⁽⁴⁰⁾ detetaram posições de simetria cúbica que correspondem a cations Ln^{3+} , ocupando a posição de Ca^{2+} . Técnicas de Endor ⁽⁷¹⁾ aplicadas a CaF_2/YbF_3 detetaram centros de simetria tetragonal que sugerem o emparelhamento (NN) do íon substitucional com o fluor intersticial, como ilustrado na Figura V.15a, e, também, que há apenas distorções mínimas do fluor em relação ao sítio intersticial regular. Kitts et al ⁽⁷²⁾ detetaram centros de simetria trigonal que corresponderiam ao emparelhamento (NNN) do íon substitucional, como ilustrado na Figura V-15b. Segundo estes autores a concentração destes centros em relação aos centros de simetria tetragonal é $\sim \frac{1}{10}$ em CaF_2 , $\sim \frac{1}{4}$ em SrF_2 e ~ 10 em BaF_2 .

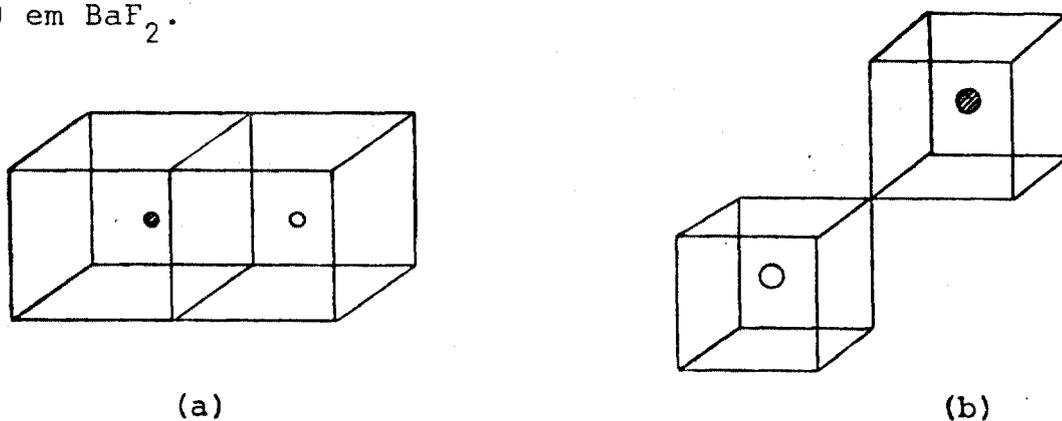


FIGURA V-15 - ● representa o cation trivalente substitucional, ○ o fluor intersticial
(a) Par NN (b) Par NNN

Estudos estruturais por Alexandrov et al ⁽²⁾ no monocristal $Ca_{0,67}Ce_{0,393}F_{2,393}$ mostraram que os íons de fluor

intersticiais estavam, na realidade, deslocados em relação às posições centrais segundo a direção $\{x\ x\ x\}$, com $x \approx 0,42$, resultando numa pequena distorção romboédrica na malha do fluor.

Os estudos de espalhamento Bragg de neutrons por Cheetham et al ⁽²¹⁾ na solução sólida $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ indicaram além da presença de vacâncias de fluor V_F , a presença de dois tipos de intersticiais: F_{i_I} e $F_{i_{II}}$, localizados, respectivamente, ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, partindo da posição cúbica, como ilustrados na Figura V-16.

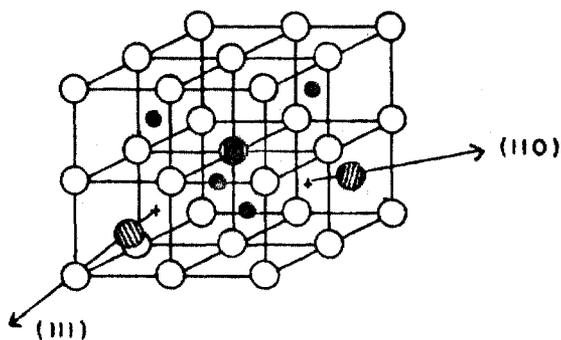
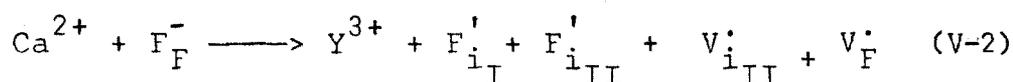


FIGURA V-16 - Estrutura fluorita para a qual: ● representa um átomo de cálcio, ○ um átomo de fluor, + um sítio intersticial cúbico, ⊙ um intersticial F_{i_I} , ⊗ um intersticial $F_{i_{II}}$
 Ref.: 21

Resultados do estudo de Cheetham et al

A distribuição de fluor nos sítios F_F , F_{i_I} e $F_{i_{II}}$ é mostrada na Figura V-17, onde a linha pontilhada corresponde à distribuição dada pelo modelo teórico:



o qual é válido para o intervalo $0,01 < x < 0,06$.

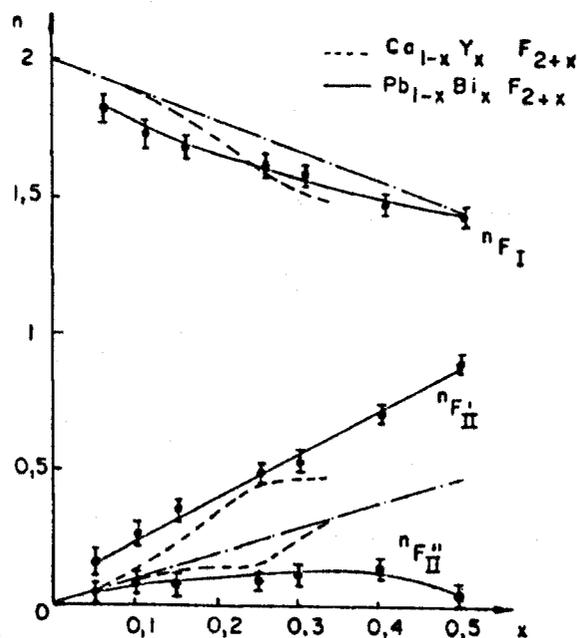


FIGURA V-17 - Distribuição de fluor nos sítios F_F , F_{i_I} e $F_{i_{II}}$ em $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ em função de x .

Ref.: 59

Para explicarem as distâncias muito curtas observadas entre intersticiais F_{i_I}' , em função da concentração do dopante, estes autores admitiram, por analogia com o trabalho de Willis⁽¹⁰²⁾ em UO_{2+x} , a presença de agregados de defeitos do tipo 2:2:2 (2 vacâncias V_F , e intersticiais F_{i_I} e 2 intersticiais $F_{i_{II}}$) que estão representados na Figura V-18. Para concentração de 6 por cento molar de YF_3 , a suposição da presença de agregados 2:2:2 concorda com os números de ocupação observados. Já para uma concentração de 10 por cento molar, o ajuste é melhorado supondo-se a existência de agregados 3:4:2. Entretanto, estes dois tipos de agregados não explicam os números de ocupação observados para as amostras com 25 e 32% molar. Para estas, um acordo satisfatório pode ser conseguido, supondo-se como modelos prováveis agregados octaédrais complexos formados por seis agregados simples 3:4:2, conforme Figura V-19.

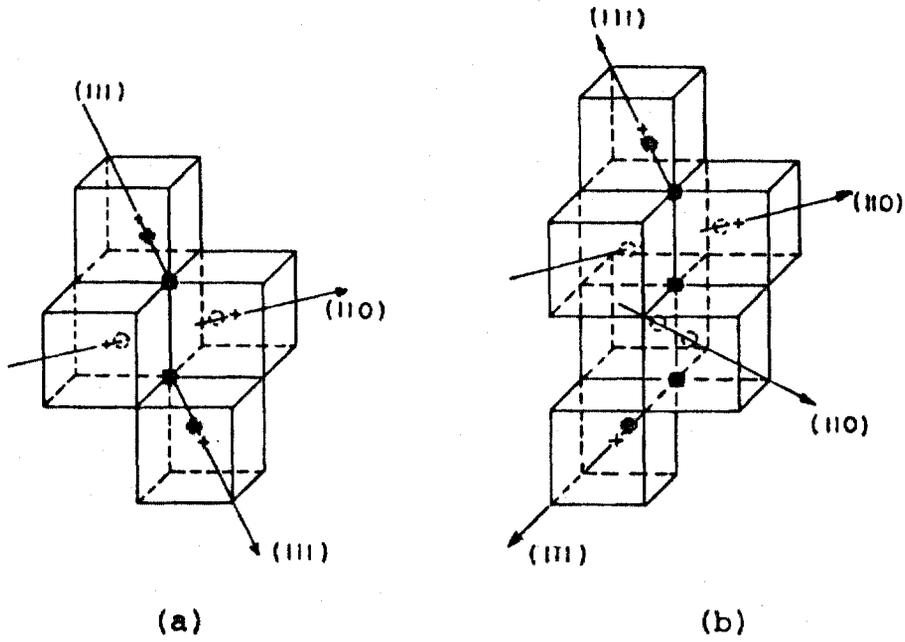


FIGURA V-18 - (a) Agregado 2:2:2 (b) Agregado 3:4:2
 ■ representa 1 vacância de fluor, o in
 tersticial F_{iI} , ● intersticial F_{iII}
 Ref.: 21

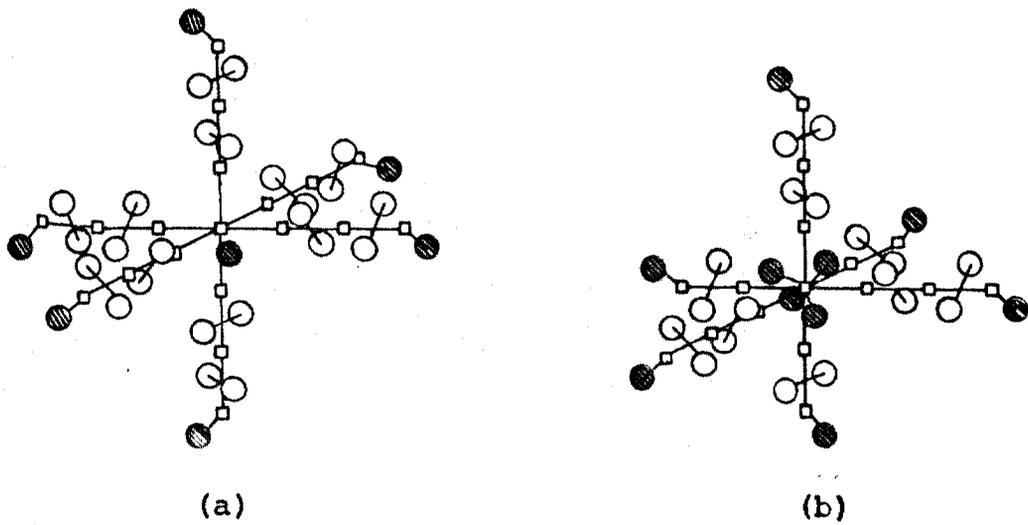


FIGURA V-19 - (a) Possível agregado para 25 por cento mo
 lar de YF_3 em CaF_2 (b) Possível agregado
 para 32 por cento molar de YF_3 em CaF_2 .
 □ representa uma vacância de fluor,
 ○ um intersticial F_{iI} e ● um intersti
 cial F_{iII} .
 Ref.: 21

Para a concentração de 25% molar, há a formação de um par va cância-intersticial $F_{i_{II}}$ adicional na intersecção das seis ca deias laterais de defeitos, enquanto que para a concentração 32% molar, as 3 posições $F_{i_{II}}$ vagas são agora preenchidas. Pa ra a concentração intermediária de 15% molar, os autores suge rem a presença de agregados octaedrais truncados ou misturas de agregados pequenos e grandes.

A distribuição local de defeitos não afeta a in tensidade das reflexões de Bragg, mas o espalhamento difuso é influenciado e o estudo de Steele et al ⁽⁸⁸⁾ na solução sólida $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ confirmou as suposições de Cheetham et al ⁽²¹⁾ quan to à estrutura dos agregados individuais 2:2:2 e 3:4:2, comple mentando seu trabalho no que se refere à localização dos cations substitucionais. Seus resultados indicam que estes es tão associados com os agregados de defeitos, mas não ocupam po sições de vizinhos mais próximos.

Catlow ⁽¹⁷⁾ utilizando em seus estudos teóricos o modelo de camada de Dick e Overhauser ⁽²⁸⁾, em lugar do mode lo do "íon ponto polarizável" utilizado por diversos autores ⁽⁴⁰⁾ no cálculo de energias de formação e de migração de defei tos intrínsecos nos fluoretos alcalino-terrosos, pôde explicar a ocorrência de pares do tipo (NNN) e o fato destes serem mais estáveis que os pares (NN) em BaF_2 , por exemplo, quando in cluia no potencial da rede o potencial de Morse. Já que o méto do teórico usado conseguiu explicar as características princi pais dos estudos experimentais sobre interações entre defeitos em soluções sólidas diluídas, Catlow sugeriu que após este pri meiro estágio de agregação cation substitucional-fluor inter ticial, o estágio seguinte consequente do aumento da concentra ção do dopante, no caso do sistema CaF_2/YF_3 , seria a formação de um agregado constituído por dois pares (NN) estabilizado pe la relaxação acoplada rede-intersticial, relaxação esta que

consistiria no deslocamento dos intersticiais da posição $\{1/2, 1/2, 1/2\}$ ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e o deslocamento dos íons da rede segundo a direção $\langle 111 \rangle$. Mas já que considerou a energia de ligação dos agregados como de origem eletrostática, apenas, os cations substitucionais deveriam estar presentes como vizinhos mais próximos dos intersticiais, o que contraria os resultados experimentais de Steele et al ⁽⁸⁸⁾. Assim, num estudo posterior, Catlow introduziu um termo de interação covalente entre os intersticiais F_{iI} que além de não exigir agora a presença dos cations substitucionais como vizinhos mais próximos para estabilização do agregado 2:2:2, explica ainda, as distâncias curtas entre $F_{iI} - F_{iII}$ observadas por Cheetham et al. Baseado em seus cálculos, Catlow supôs que a covalência entre os intersticiais é devida à deslocalização dos elétrons do fluor intersticial para a banda de condução no caso do dopante ser do tipo Y^{3+} . Já no caso do íon dopante ser altamente polarizável, como Bi^{3+} , segundo Catlow, interações cation dopante - anion serão mais importantes do que com Y^{3+} , onde interações anion-anion dominam. Portanto, os agregados existentes nas soluções sólidas $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ serão provavelmente diferentes dos encontrados no sistema CaF_2/YF_3 . Ainda segundo Catlow, o decréscimo na proporção dos intersticiais F_{iII} à medida que a concentração de dopante é aumentada (Figura V-17) seria devido à formação de trímeros de intersticiais, enquanto que a alta concentração de vacâncias para concentrações de 25 a 32% molar de YF_3 seria devida às interações entre diferentes agregados, não exigindo a existência de grandes estruturas complexas de defeitos como sugerido por Cheetham et al.

Sistema $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0,05 < x < 0,50$)

Um estudo experimental de difração de neutrons neste sistema por Lucat et al ⁽⁵⁹⁾ resultou na distribuição de intersticiais F_{i_I} e $F_{i_{II}}$ e anions normais F_F , em função da concentração do dopante mostrada na Figura V-17, onde para efeitos de comparação, é mostrada, também, a distribuição destes defeitos encontrada por Cheetham et al no sistema CaF_2/YF_3 . Ao contrário do observado neste sistema, no sistema PbF_2/BiF_3 há, inicialmente ($x < 0,25$) um aumento muito rápido da concentração de vacâncias V_F e dos intersticiais F_{i_I} , em função da concentração do dopante, seguindo-se um aumento menor da concentração destes, sobretudo para V_F . O modelo de substituição teórico



equivalente ao modelo dado pela equação (V-2) no caso do sistema CaF_2/YF_3 , não é válido nem para x bem pequeno. Para $x > 0,25$ a taxa de aumento da concentração de V_F é menor que a taxa de aumento observada para concentrações de dopante menores, observando-se um grande aumento de F_{i_I} e um decréscimo progressivo de $F_{i_{II}}$.

Vejamos, agora, estudos de condução iônica em sistemas, para os quais se dispõe de informação sobre a estrutura de defeitos e em sistemas correlatos, os quais foram estudados apenas quanto às suas propriedades elétricas.

Conforme já visto anteriormente (expressão II-30) a condutividade elétrica (nestes casos, iônica), é uma medida macroscópica envolvendo uma somatória de produtos de duas grandezas distintas, ou seja, a concentração do defeito e sua

mobilidade. Em sistemas simples, para os quais a concentração de defeitos é baixa, a introdução de impurezas aliovalentes permite em muitos casos uma separação entre a concentração e a mobilidade dos defeitos, obtendo-se, assim, informação sobre o mecanismo de condução. Para cristais binários de estrutura fluorita (ver parágrafo II-1.3 do Capítulo I), apesar de algumas divergências, tem-se chegado ao consenso de que os defeitos responsáveis pela condução iônica no intervalo de temperatura baixa são as vacâncias, enquanto que para temperaturas mais altas, os defeitos responsáveis pela condução são os intersticiais. À medida em que a concentração do dopante aumenta, efeitos de associação começam a tornar-se importantes, e nos casos de soluções sólidas concentradas, as diferentes interações entre defeitos torna a análise da condução iônica bastante complicada.

Sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$

Réau et al ⁽⁷⁴⁾ estudaram as propriedades elétricas deste sistema relacionando-as com os resultados de difração de neutrons de Cheetham et al. A concentração de vacâncias V_F , a condutividade iônica e a energia de ativação para condução são mostradas na Figura V-20 como uma função da concentração do dopante YF_3 .

De acordo com Réau et al ⁽⁷⁴⁾, o comportamento elétrico deste sistema pode ser explicado segundo três intervalos de composição:

(i) $0,01 < x < x_1$, com $x_1 = 0,05 \pm 0,01$ a 350°C .

O mecanismo de relaxação dipolar do fluor intersticial na vizinhança do íon Y^{3+} , responsável pela condução para $x < 0,01$ se torna difícil para este intervalo de composição de

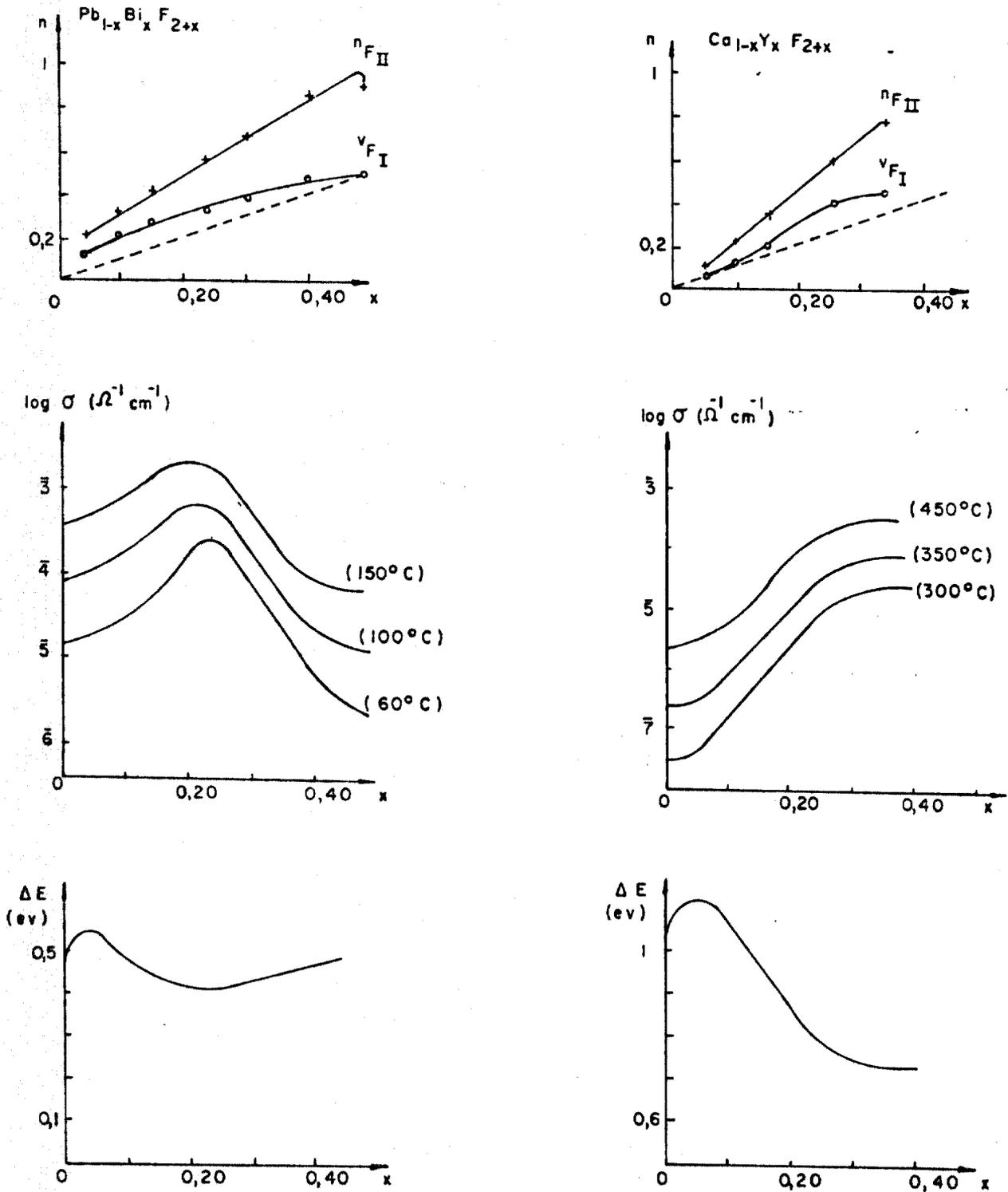


FIGURA V-20 - Concentração de vacâncias V_F , condutividade elétrica e energia de ativação em função da concentração do dopante para $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ e $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.

vido à formação de agregados 2:2:2. Como consequência, a energia de ativação para condução, ΔE , aumenta (ΔE é máxima para $x = x_1$ e igual a 1,15 ev) e a condutividade, σ , aumenta apenas fracamente.

$$(ii) x_1 < x < x_2, \text{ com } x_2 = 0,23 \pm 0,01$$

Neste intervalo de composição, a concentração de V_F e de F_{i_I} aumenta muito enquanto que a concentração de $F_{i_{II}}$ aumenta pouco. Com a formação de agregados 3:4:2, agora predominantes em relação aos agregados 2:2:2, há formação de 1 va cância livre para cada agregado 3:4:2 o que, segundo estes au tores, seria responsável pelo grande aumento da condutividade e a diminuição da energia de ativação (ΔE é mínima para $x > x_2$ e igual a 0,75 ev).

$$(iii) x > x_2$$

Neste intervalo, a concentração de V_F aumenta, po rém, mais moderadamente que no intervalo precedente, enquanto que a concentração de $F_{i_{II}}$ aumenta muito e a concentração de F_{i_I} continua praticamente constante. Aqui, a condutividade e a energia de ativação praticamente não mudam devido à associa ção dos agregados 2:2:2 e 3:4:2 para formarem agregados mais complexos.

Sistema $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ ($0 < x < 0,50$)

Lucat et al (59) estudaram as propriedades el étricas deste sistema relacionando-as com os estudos de difra ção de neutrons realizados pelos próprios autores. Seus resul tados são mostrados na Figura V-20: a concentração de vac âncias V_F , a condutividade iônica e a energia de ativação para

condução, em função da concentração de dopante BiF_3 . Os autores discutem seus resultados segundo três intervalos de composição:

$$(i) \ x < 0,05$$

Neste intervalo a condutividade é praticamente constante, enquanto que a energia de ativação para condução aumenta. Como para este intervalo de composição seus dados estruturais não são confiáveis, os autores apenas sugerem que os primeiros íons de Bi^{3+} ao entrarem na rede se ligam aos íons de fluor intersticiais impedindo seu movimento.

$$(ii) \ 0,05 < x < 0,25$$

Neste intervalo há um aumento importante na concentração de vacâncias e intersticiais e um aumento na condutividade elétrica com um correspondente decréscimo na energia de ativação para condução. Comparando os resultados deste sistema com os do sistema CaF_2/YF_3 , por meio de um gráfico de n_{V_F}/x em função de x (Figura V-21), os autores sugerem que o fator responsável pelo comportamento da condutividade elétrica, agora, seria a mobilidade dos íons de fluor intersticiais, já que a introdução de íons de fluor suplementares implicariam numa diminuição da energia livre entre sítios normais e intersticiais.

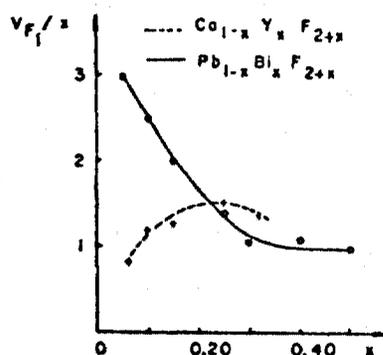


FIGURA V-21 - Variação da taxa relativa de vacâncias em função de x para $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$.

Ref.: 59

(iii) $0,25 < x < 0,50$

Neste intervalo de composição os autores sugerem que novamente a mobilidade dos portadores de carga está influenciando a condutividade, mas a diminuição da condutividade e o correspondente aumento da energia de ativação para condução são devidos a um ordenamento entre vacâncias e intersticiais, de início local, porém mais e mais extenso à medida que a concentração vai se aproximando da composição limite $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$, que é ordenada.

Sistema $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$)

Réau et al ⁽⁷⁵⁾ estudaram as propriedades elétricas deste sistema encontrando resultados análogos aos encontrados para o sistema $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, conforme a Figura V-22, onde são mostradas a condutividade elétrica e a energia de ativação para condução, em função da concentração de ThF_4 .

Sistema $M_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ ($M=K(0,50 \leq x \leq 0,70)$; $Rb(0,50 \leq x \leq 0,60)$)

Matar et al ⁽⁶³⁾ estudaram as propriedades elétricas deste sistema, no intervalo de temperatura variando entre 25 e 250°C, utilizando amostras na forma de pastilhas sintetizadas a 450°C em tubos de ouro selados a vácuo. A condutividade elétrica em função da temperatura é mostrada na Figura V-23 na forma de um gráfico $\log \sigma \times 1000/T$, supondo-se que a condutividade pôde ser representada pela equação de Arrhenius.

$$\sigma = n q u_0 \exp \left[- \frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (V-4)$$

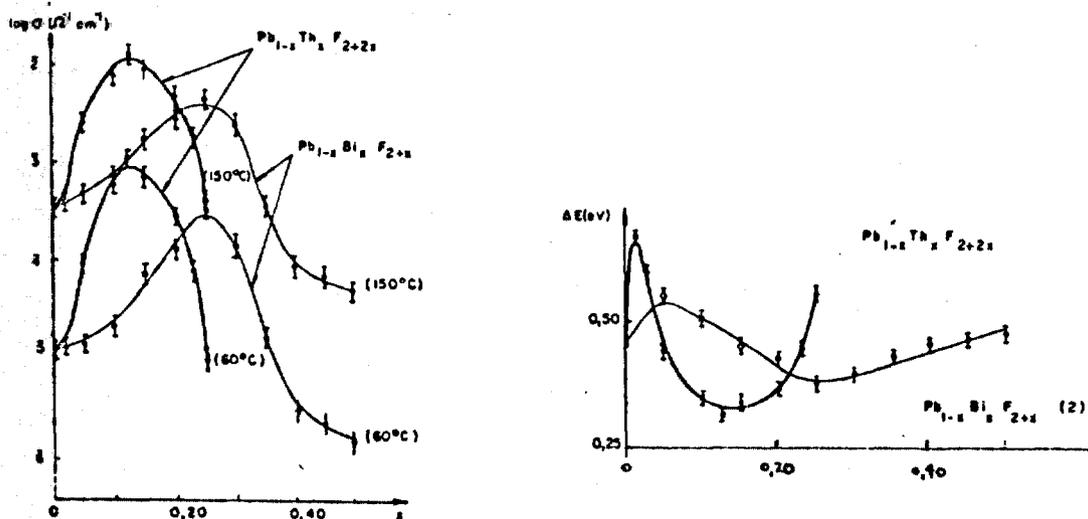


FIGURA V-22 - Condutividade e energia de ativação em função da concentração do dopante para $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$.

onde \underline{n} representa o número de portadores de carga q e \underline{u} , a mobilidade, é igual a $u = u_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right)$

As isotermas de σ e a energia de ativação em função da concentração de BiF_3 são mostradas na Figura V-23. A fórmula para o composto estequiométrico MBiF_4 ($\text{M}=\text{K},\text{Rb}$), cuja composição corresponde à condutividade elétrica máxima neste sistema, foi escrita aproximadamente com $\text{M}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{1,57}$ $\text{F}_{i 0,43} \text{V}_{F 0,43}$ e segundo os autores é equivalente à solução sólida de composição $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ (fórmula $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}$ $\text{F}_{F 1,66} \text{F}_{i 0,59} \text{V}_{F 0,34}$) que apresenta condutividade máxima no sistema $\text{PbF}_2/\text{BiF}_3$. Daí, comparando os resultados de isotermas de condutividade elétrica e energia de ativação em função de

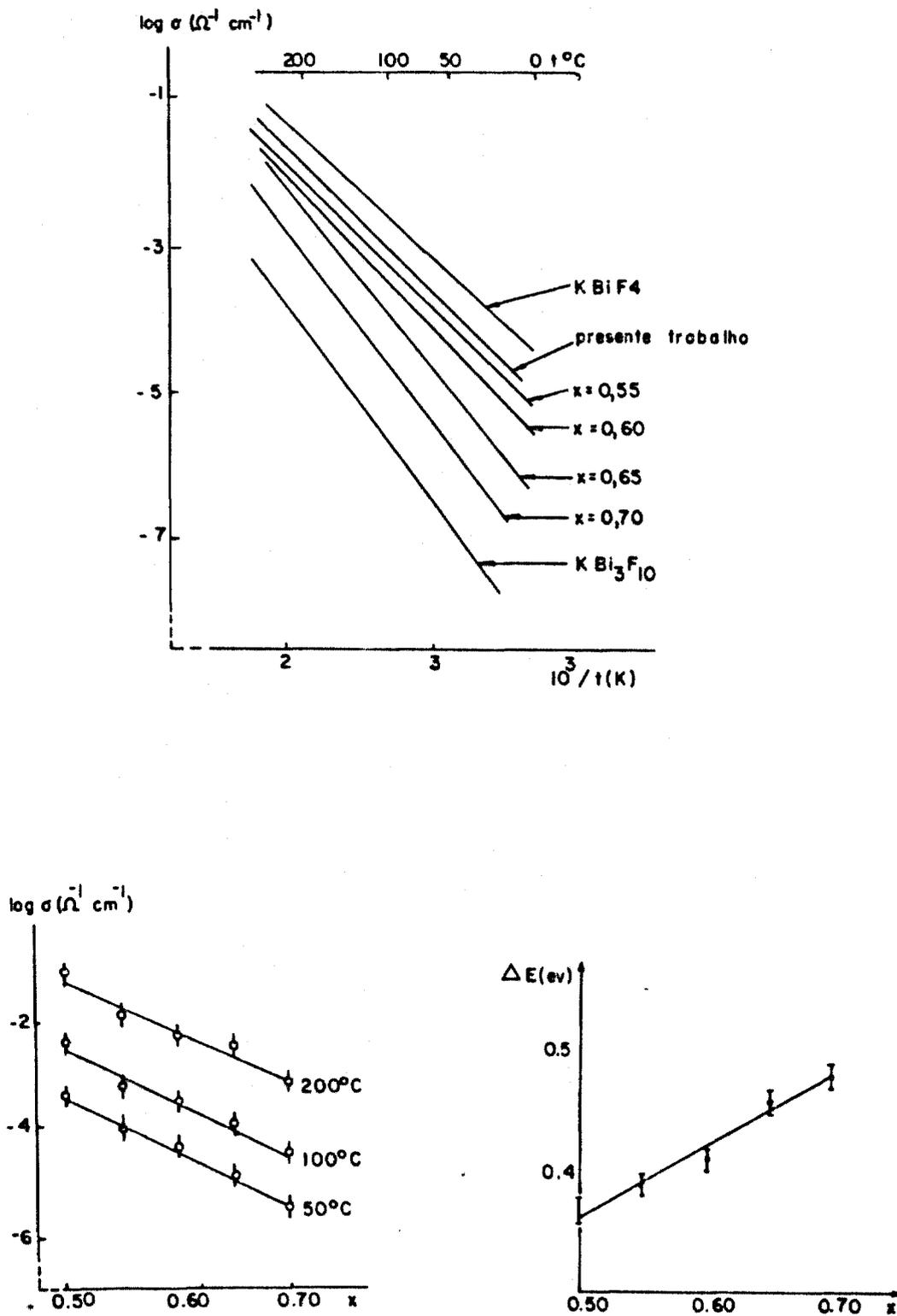


FIGURA V-23 - Condutividade elétrica em função da temperatura e condutividade elétrica e energia de ativação em função da concentração de x para o sistema $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$.

x (Figuras V-20 e V-23), e considerando que ambas composições apresentam máxima desordem em seus respectivos sistemas, concluem que, à semelhança do que ocorre no sistema $\text{PbF}_2/\text{BiF}_3$, a incorporação de bismuto em MBiF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) acarreta o aparecimento de um ordenamento progressivo de intersticiais e vacâncias, o que implica numa condutividade menor e numa energia de ativação maior.

Sistema $\text{M}_{1-x-y}\text{U}_x\text{Ce}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ e $0,027 < 2x + y < 0,265, x > y$)

Este sistema foi estudado por Wapenaar e Schoonman (100). Foi observado um aumento supralinear da condutividade com o aumento da concentração de UF_4 e uma correspondente diminuição na energia de ativação. Esses autores supõem que, em analogia com a solução sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$, no sistema estudado existem agregados 2:2:2 e 3:4:2 os quais fornecem um caminho fácil para condução dos intersticiais livres pelo mecanismo intersticial indireto. O efeito do dopante (UF_4) seria o de aumentar a mobilidade do intersticial livre acarretando um aumento correspondente na condutividade.

Os mesmos autores (99) observaram que a temperaturas elevadas os cristais reagem com traços de oxigênio ou umidade, com a formação de camadas superficiais pouco condutoras, o que contraria o que foi observado para soluções sólidas diluídas, para as quais, sob condições similares são formadas camadas superficiais com condutividade aumentada (94). A energia de ativação passou de valores da ordem de 0,50 ev para valores da ordem de 0,80 ev. Segundo Wapenaar e Schoonman a incorporação de oxigênio implica na destruição dos agregados de defeitos.

V-1.3.2. Discussão

Antes de iniciarmos a discussão de nossos resultados, gostaríamos de fazer uma observação quanto às análises encontradas na literatura.

Nos trabalhos examinados, temos encontrado o termo dopante tanto em casos onde a sua concentração não muda as propriedades intrínsecas do material e até serve para estudá-las, como em casos onde o material inicial aceita uma grande concentração de dopante (acima de 5 por cento molar) passando este a fazer parte do próprio material. A importância desse fato pode ser sentida tornando-se como exemplo o caso do óxido de urânio ⁽¹⁶⁾. O mecanismo proposto para condução iônica nesse material quando na fase estequiométrica, UO_2 , é o mecanismo por vacâncias, enquanto que na fase hiper-estequiométrica, UO_{2+x} , é o mecanismo por intersticiais.

Tanto em CaF_2 como em $\beta-PbF_2$, o mecanismo proposto para temperaturas baixas é o mecanismo por vacâncias, o qual muda para o mecanismo por intersticiais para temperaturas moderadas. No caso das soluções sólidas concentradas $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ e $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$, devido à coincidência de uma grande concentração de vacâncias com um máximo de condutividade, Lucat et al ⁽⁶⁰⁾ propuseram que o mecanismo responsável pela condução iônica nesses materiais fosse o mecanismo por vacâncias. Já num estudo posterior ⁽⁵⁹⁾, esses mesmos autores propuseram o mecanismo por intersticiais para esses dois sistemas, este mecanismo tendo sido proposto por Wapenaar e Schoonman para o sistema $MF_2:UF_4:CeF_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Ainda reforçando a diferença entre o comportamento de soluções sólidas diluídas e soluções sólidas concentradas, pode ser citado o efeito da formação de camadas oxidadas superficiais na condutividade elétrica do material. Para $CaF_2:NaF$ e $CaF_2:YF_3$, para baixa concentração de do

pante, por exemplo, Ure ⁽⁹⁴⁾ observou que a condutividade superficial aumentava enquanto que para a solução sólida $M_{1-x-y}U_xCe_yF_{2+2+y}$ ($M=Ca, Sr, Ba$), Wapenaar e Schoonman observaram uma diminuição na condutividade iônica com um correspondente aumento na energia de ativação.

Para $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$, mesmo no caso de $x = 0,50$, ou seja, para $KBiF_4$, as propriedades elétricas já não são dominadas pela desordem estrutural. Assim sendo, para qualquer x tal que $0,50 < x < 0,70$, o cristal pode ser tomado como similar a UO_{2+x} e não a UO_2 .

Material Puro

Com referência à Figura V-23, podemos observar que a inclinação das retas correspondentes a $x = 0,50; 0,55$ e $0,60$ aumenta suavemente com x , com uma brusca mudança para $x = 0,65$, para novamente aumentar suavemente para $x = 0,70$ e para KBi_3F_{10} . A condutividade de nossos cristais ($x \approx 0,61$) se situaria entre as três primeiras e as três últimas retas e conforme o gráfico da Figura V-23, a energia de ativação para condução seria $\approx 0,43$ ev. Nossos resultados, no entanto, situam a reta de condutividade entre as retas correspondendo a $x = 0,50$ e $x = 0,55$, com a energia de ativação $Q_1 = (0,354 \pm 0,002)^*$ ev que é menor que a observada por Lucat et al ⁽⁶¹⁾ ($Q = 0,38$ ev) para $x = 0,50$, composição que apresenta a menor energia de ati

* A energia de ativação, para comparação com os dados da literatura é agora obtida da expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{Q}{KT} \right]$$

vação para o sistema $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$. Podemos disso concluir que similarmente ao que ocorre para o condutor superiônico de estrutura desordenada β -alumina ⁽³⁾, a condutividade no sistema $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ depende do modo de preparação do material, sendo que em nosso caso obtivemos uma melhoria na condutividade de cerca de uma ordem de grandeza para temperatura ambiente.

Com referência a Figura V-6, podemos observar que há um pequeno salto na condutividade elétrica, o qual é sugestivo de uma transição de fase, com uma diminuição na energia de ativação, para o intervalo de temperatura compreendido entre $\sim 280^\circ\text{C}$ e $\sim 308^\circ\text{C}$ para o ciclo de aquecimento e entre $\sim 270^\circ\text{C}$ e $\sim 295^\circ\text{C}$ para o ciclo de resfriamento. A existência dessa transição de fase foi confirmada por análise térmica diferencial (ver Capítulo IV).

Dos resultados de análise térmica diferencial apresentados no Capítulo IV, com referência à Figura IV-4, observamos uma transição de fase no intervalo de temperatura entre $\sim 243^\circ\text{C}$ e 348°C , com pico em $\sim 304^\circ\text{C}$, para o ciclo de aquecimento, que corresponderia à transição observada nas medidas elétricas. Para o ciclo de resfriamento não foi possível obter dados de análise térmica diferencial por dificuldades experimentais. Para temperaturas superiores, observou-se mais 2 transições de fase, mas os eventos não eram bem definidos. Para temperaturas superiores à temperatura da primeira transição de fase, pode-se obter uma reta para a condutividade, daí se observando um ponto fora da reta em $T = 389^\circ\text{C}$, sendo eliminada a possibilidade de erro experimental já que quando se altera as dimensões da amostra, por um giro de 90°C , ainda se observa sua ocorrência. Entretanto, para temperaturas superiores a 389°C , a condutividade volta a apresentar o mesmo comportamento que antes. Lucat et al e Matar et al não mencionaram em seu trabalho qualquer indicação de uma transição de fase, seus re

sultados sendo obtido para o intervalo de temperatura compreendido entre a ambiente e 250°C . Acima dessa temperatura Lucat et al notaram deterioração do cristal não mencionando entre tanto, o tipo de atmosfera usada para as medidas. Embora não se possa inferir de nossos resultados se a solução sólida $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$, para as composições compreendidas entre $x = 0,50$ e $x = 0,70$ irá apresentar transições de fase para $x \neq 0,61$, e em caso afirmativo para temperaturas inferiores a 250°C , talvez tais transições não tenham sido detetadas pelos autores mencionados porque eles se restringiram a temperaturas inferiores a 250°C .

Até aqui podemos apenas afirmar que existe uma transição de fase, a qual é observável tanto por medidas elétricas quanto por análise térmica diferencial, sem contudo poder especificar sua natureza já que outros estudos experimentais tais como espalhamento difuso de raios-X, Raman ou Brillouin não foram ainda realizados. Cabe aqui lembrar que quanto ao que diz respeito às transições de fase em superiônicos, principalmente para compostos de estrutura fluorita, ainda não existe um consenso quanto à sua natureza. (Uma revisão sobre transições de fase em superiônicos é feita na referência 80).

Como vimos no Capítulo II, têm sido observadas anomalias no calor específico de cristais binários de estrutura fluorita e anti-fluorita. Nos cristais de CaF_2 , SrCl_2 , K_2S foram observadas, por medidas calorimétricas de quantidade de calor e de capacidade calorífica, transições largas do tipo λ , enquanto que para $\beta\text{-PbF}_2$ foi observada uma transição larga do tipo barreira Schottky. No trabalho de Dworkin e Bredig⁽³¹⁾ os autores afirmam que medidas de análise térmica diferencial (para ciclo de aquecimento e de resfriamento) realizadas em K_2S , SrCl_2 e CaF_2 não detetaram a transição difusa, embora o equipa

mento utilizado fosse capaz de detetar calor de transição isotérmica menor que algumas centenas de calorias por mol. Segundo esses autores, análise térmica diferencial pode ser usada conjuntamente com medidas calorimétricas para se distinguir entre uma transição difusa com um máximo estreito de capacidade calorífica e uma transição de 1.ª ordem. Ainda segundo esses autores, no caso de Na_2O , o qual, provavelmente, apresenta estrutura fluorita a altas temperaturas, não ficou bem definido se a transição por eles observada por análise térmica diferencial era de 1.ª ordem, com uma região grande pré-transição ou se os dados correspondem apenas a um máximo bem definido no calor específico a pressão constante numa transição difusa, a qual ocorre num intervalo de temperatura relativamente estreito.

Fazemos aqui um parágrafo para discutirmos a transição de fase observada para $\beta\text{-PbF}_2$. Para este composto existem medidas calorimétricas de quantidade de calor e capacidade calorífica ^(27,69) (ver Figura IV-5). A transição de fase foi estudada por espalhamento Raman ⁽³²⁾ e espalhamento Brillouin ⁽²⁷⁾, tais estudos fornecendo resultados qualitativos similares aos resultados para CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 e SrCl_2 .

Medidas de análise térmica diferencial numa amostra de PbF_2 a altas pressões hidrostáticas (0,5 a 1,5 GPa) ⁽⁵⁵⁾ indicaram uma transição de fase difusa cuja temperatura cresce a uma razão de $\sim 100\text{K/GPa}$. Por extrapolação à pressão de 1 bar, obteve-se $T_c \approx (400 \pm 15)^\circ\text{C}$, para efeitos de comparação com dados de calorimetria. No entanto, segundo Samara ⁽⁸¹⁾ tal extrapolação não é válida, pois às pressões altas utilizadas o material não se encontraria na fase cúbica. Entretanto, nossos resultados de análise térmica diferencial ($P \approx 1$ bar) em $\beta\text{-PbF}_2$ (ver Capítulo IV) indicaram uma transição de fase com pico em $T_c \approx 462^\circ\text{C}$ para o ciclo de aquecimento. O evento é bem defini

do, e no ciclo de resfriamento é deslocado para temperaturas mais baixas. Para uma taxa de resfriamento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_c \approx 428^{\circ}\text{C}$ e um evento adicional aparece a $T \approx 372^{\circ}\text{C}$. Segundo Schoonman (82), a transição de fase observada nos cristais de estrutura fluorita seria uma transição de 1.ª ordem, de deslocamento, citando o trabalho de alguns autores que afirmam terem observado mudança da estrutura fluorita para tetragonal em CaF_2 , para "cúbica" no caso de SrCl_2 e mudança da fase β para uma fase γ no caso de PbF_2 .

Material Dopado

As soluções de estrutura fluorita apresentando estrutura de defeitos contém uma grande concentração de defeitos resultantes da compensação de carga local. Isso não quer dizer entretanto que todos esses defeitos estejam contribuindo para a condutividade iônica. Parte desses defeitos estão presentes na forma de agregados e acredita-se (17,18,19,100) que tais agregados diminuem a energia de ativação para migração dos anions intersticiais livres, os quais estariam migrando pelo mecanismo intersticial indireto. Sabe-se que a introdução de YF_3 no sistema $\text{CaF}_2:\text{YF}_3$ leva a uma alteração na natureza dos agregados presentes a concentrações de YF_3 baixas e o mesmo ocorre para os sistemas $\text{PbF}_2:\text{BiF}_3$. Esses sistemas apresentam, no entanto, agregados diferentes, isso sendo devido (18) à diferença de polarizabilidade dos íons Y^{3+} e Bi^{3+} .

Os estudos elétricos realizados em $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ (61,63) se restringem a estudos experimentais e, da mesma forma que com os sistemas $\text{PbF}_2:\text{BiF}_3$ e $\text{PbF}_2:\text{ThF}_4$, dizem respeito às variações do comportamento elétrico com a variação da composição de BiF_3 e ThF_4 respectivamente.

Baseando-se na diferença entre o raio iônico do

íon dopante e dos íons constituindo o material a ser dopado (ver Tabela V-5) vemos que os íons Th^{4+} , Ca^{2+} irão substituir o íon Bi^{3+} , o íon Ba^{2+} irá substituir o íon K^+ , enquanto que os íons Pb^{2+} e Sr^{2+} podem substituir K^+ ou Bi^{3+} , com a probabilidade maior que o íon Sr^{2+} substitua Bi^{3+} que K^+ e com a probabilidade maior que o íon Pb^{2+} substitua K^+ que o íon Bi^{3+} .

TABELA V-5 - Raio iônico efetivo para coordenação 8 em fluoretos, segundo Shannon e Prewitt⁽⁸⁵⁾ e diferença percentual entre o raio do íon dopante e o íon a ser substituído

Íon	raio iônico efetivo (Å)	$\frac{ r_{\text{ion}} - r_{\text{K}^+} }{r_{\text{K}^+}}, \%$	$\frac{ r_{\text{ion}} - r_{\text{Bi}^{3+}} }{r_{\text{Bi}^{3+}}}, \%$
K^+	1,65	-	42
Bi^{3+}	1,25	24	-
Pb^{2+}	1,45	12	16
Th^{4+}	1,20	27	4
Ca^{2+}	1,26	24	1
Ba^{2+}	1,56	5	20
Sr^{2+}	1,39	16	11

Queremos observar que para o crescimento dos cristais dopados utilizamos o mesmo material sintetizado como material inicial para o crescimento do cristal, amostra 1.

Analisemos, primeiramente, os resultados para as amostras dopadas com tório. Como podemos ver nas Figuras V-14, V-24, a qual mostra a energia de ativação em função da concentração de dopante, e da Figura V-25, a qual mostra o fator pré-exponencial em função da concentração do dopante, para as concentrações menores que 1,5% molar, a energia de ativação dimi

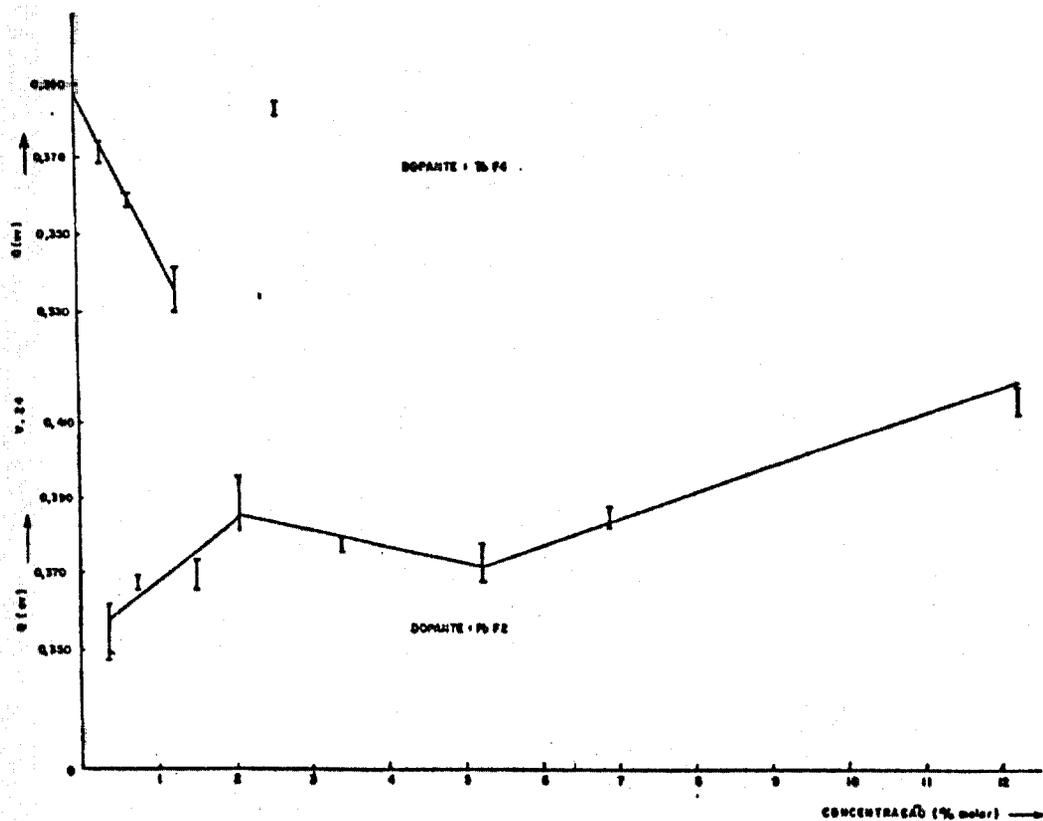


FIGURA V-24 - Energia de ativação em função da concentração de PbF_2 e ThF_4 em $K_{0,39}Bi_{0,61}F_{2,22}$

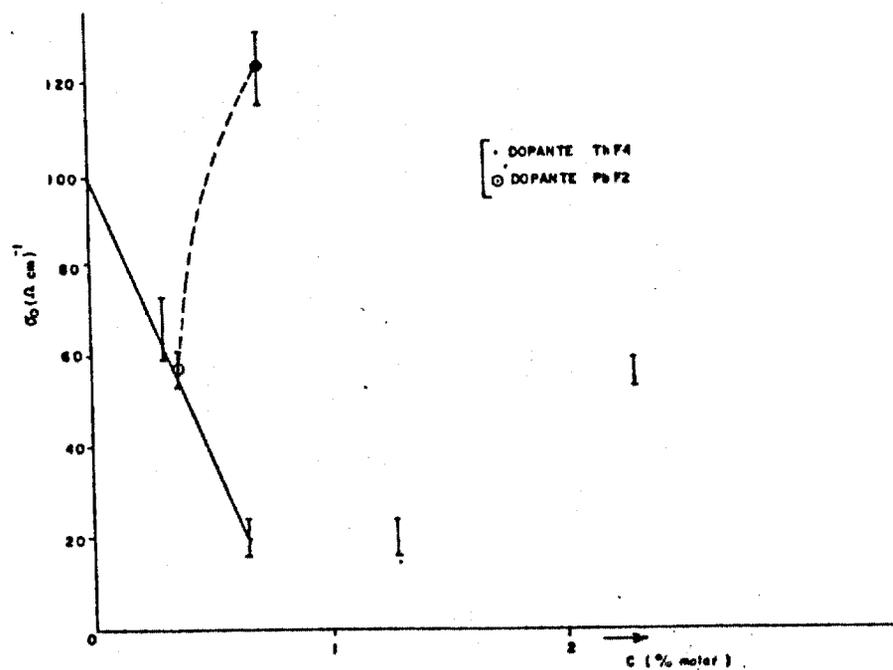


FIGURA V-25 - Fator pré-exponencial em função da concentração de PbF_2 e ThF_4 em $K_{0,39}Bi_{0,61}F_{2,22}$.

nuiu de forma aproximadamente linear, mas o fator pré-exponencial também diminuiu. Isso implica que para temperaturas próximas da ambiente, as condutividades dessas amostras são maiores que a condutividade do material puro. Porém, com o aumento da temperatura, elas vão gradativamente se aproximando do valor para a amostra pura até se tornarem menores que esta.

Se o cristal que está sendo estudado se comportasse como um cristal "normal" e não houvesse associação de defeitos, a incorporação de ThF_4 não acarretaria uma mudança na energia de ativação, a qual seria, para temperaturas baixas (região extrínseca), igual à energia de migração, como visto no Capítulo II. Em nosso caso esperamos associação entre defeitos, devido à grande concentração de defeitos presentes.

Para o sistema em estudo, não contamos com resultados experimentais como de espalhamento de neutrons e com resultados teóricos para termos alguma idéia sobre que tipos de agregados existiriam. É de se esperar contudo, que existam agregados, tomando-se por base sistemas análogos, como os vistos na revisão da literatura. Uma prova indireta da presença de agregados seria nossos resultados de ressonância magnética nuclear, como veremos mais adiante.

Como vimos no Capítulo II, ou por exemplo, tomando a equação V-1 como base, a concentração de defeitos é dependente da temperatura segundo uma exponencial de $-\frac{H_F}{kT}$. Para os sistemas ternários de estrutura fluorita, no entanto, não se espera que com o aumento da temperatura, haja uma variação importante na concentração de defeitos. Assim, a condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma = n_c \frac{u_o}{T} \exp \left(- \frac{H_m}{kT} \right) \quad (V-5)$$

onde n_c = concentração de defeitos móveis

$\frac{u_0}{T}$ = fator pré-exponencial da mobilidade do defeito

e a energia de ativação observada será, agora, igual à energia de migração.

Se os termos de entropia de migração não se alteram com a concentração de defeitos (móveis e fazendo parte de agregados), o fator pré-exponencial será proporcional à concentração de defeitos móveis.

Quando uma impureza, como Th^{4+} é incorporada substitucionalmente, os defeitos formados para conservação da eletroneutralidade do composto podem fazer parte dos agregados e não contribuir para a concentração de defeitos móveis, e podem ainda, associar-se com uma parte da fração móvel de defeitos acarretando, assim, uma diminuição no fator pré-exponencial. A diminuição na energia de ativação para migração poderia ser explicada pelo aumento de agregados favoráveis à migração.

Suponhamos que a carga virtual positiva (·) do defeito impureza Th_{Bi} seja compensada por um fluor intersticial F_i' e que os defeitos responsáveis pela alta condutividade iônica no sistema em estudo sejam intersticiais. O que se poderia esperar da incorporação de oxigênio no sistema, se este fosse "normal"? Como o oxigênio substitui facilmente o fluor, no caso de fluoretos, teríamos, aqui, um defeito impureza O_F' , com uma carga virtual negativa, a qual poderia ser compensada por uma vacância aniônica. Portanto, poderíamos esperar uma diminuição na condutividade (para baixas temperaturas), já que no caso da incorporação de Th^{4+} ocorreu um aumento na condutividade. Como pode ser observado na Figura V-13, tal fato realmente ocorreu para uma concentração de 1% molar de Bi_2O_3 .

Mas já que estamos supondo que existem agregados de defeitos, o comportamento da condutividade quando o material é dopado com O^{2-} poderia ser explicado supondo que a incorporação de oxigênio resulta numa destruição dos agregados, dos quais intersticiais seriam libertados e contribuiriam para o fator pré-exponencial. Em compensação, com a destruição desses agregados, a energia de migração dos intersticiais livres aumentaria.

Voltando aos resultados para as amostras dopadas com tório, podemos ver da Tabela V-3 que o fator pré-expo-nencial é o mesmo para as amostras T-11 e T.12, mas, a energia de ativação é menor para a amostra com concentração de tório mais alta. Isso nos leva a crer que a suposição de que os defeitos criados pela incorporação de Th^{4+} (O^{2-}) estejam aumentando (O^{2-} diminuindo) o nº de agregados favoráveis à condução está correta.

Analisemos, agora, os resultados para as amostras dopadas com PbF_2 . Da Figura V-14a, podemos obter uma conclusão preliminar, de importância prática, ou seja, a dopagem com chumbo é a que resulta na maior condutividade elétrica. A amostra apresentando maior condutividade, amostra P.4 (ver Tabela V-2 e V-3), é também a que apresenta o maior fator pré-exponencial em comparação com todas as amostras examinadas no presente estudo. Nesse caso, também, a energia de ativação observada muda com a concentração do dopante. Entretanto, o fator pré-exponencial, com exceção da amostra P.2, que é da ordem esperada para a dopagem com Th^{4+} (ver Figura V-25), é maior que o fator pré-exponencial observado para as amostras dopadas com Th^{4+} . Ao contrário do observado para as amostras dopadas com Th^{4+} , e excetuando-se a amostra com maior concentração de PbF_2 (amostra P.9) a condutividade das amostras dopadas se manteve sempre superior à condutividade da amostra pura para o intervalo de temperatura entre a ambiente e $257^{\circ}C$. Isso se de

veu ao valor elevado do fator pré-exponencial apresentado por essas amostras, excetuando-se a amostra P.2, a qual apresenta o menor valor de energia de ativação em comparação com as outras amostras dopadas com Pb^{2+} .

As amostras P.2, P.3 e P.4 apresentam comportamento análogo ao das amostras dopadas com tório T.12 e T.13, quanto à correspondência entre a variação do fator pré-exponencial e a variação da energia de ativação, ou seja, quando o fator pré-exponencial aumenta, a energia de ativação também aumenta.

De acordo com o que já se observou em outros sistemas ⁽¹⁸⁾ espera-se que com o aumento da concentração de PbF_2 , a natureza dos agregados presentes no material puro seja alterada, e não temos outros resultados além dos de condutividade para que possamos fazer quaisquer suposições quanto ao comportamento das amostras com concentrações não muito baixas. Assim, não faremos qualquer suposição quanto aos resultados das amostras com concentrações maiores que 1,5% molar.

Vejamos, agora, os resultados de condutividade para as amostras dopadas com Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} apresentados na Figura V-12 e Tabela V-4. Como vimos no Capítulo I, um critério adotado na procura de novos condutores superiônicos é o de que o íon móvel ou íon que faz parte da rede fixa tenha alta polarizabilidade. Da Tabela V-6, onde são apresentados valores de polarizabilidade de alguns íons, vemos que a polarizabilidade cresce na ordem: Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , com Pb^{2+} apresentando polarizabilidade bem mais alta que os demais íons considerados. O critério citado acima surgiu da observação ⁽⁷²⁾ de que a energia de migração diminui com o aumento da polarizabilidade do cation nos fluoretos de estrutura fluorita:

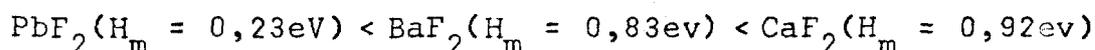


TABELA V-6 - Polarizabilidade dos íons dopantes (em unidades arbitrárias, $F^- = 1,0$)

Ref.: 39

íon	polarizabilidade
Ca^{2+}	0,6
Sr^{2+}	1,4
Ba^{2+}	2,1
Pb^{2+}	4,8

O comportamento das energias de migração (nesse caso energias de ativação observadas) para as amostras dopadas com íon alcalino terroso (ver Tabela V-4) concorda com a suposição de que quanto maior a polarizabilidade do íon que pertence à rede fixa, maior será a mobilidade do íon móvel, embora essas energias de ativação não difiram de modo significativo. Já a amostra dopada com Pb^{2+} , ao contrário do esperado, não apresentou a menor energia de migração, embora devido ao seu fator pré-exponencial elevado, tenha condutividade mais alta que as demais amostras em consideração. No entanto, a comparação do efeito de dopantes como os íons alcalinos terrosos na condutividade, com o efeito do dopante Pb^{2+} é sujeita a limitações pois como já visto na revisão da literatura ⁽¹⁸⁾, espera-se que os agregados sejam diferentes quando as polarizabilidades dos dopantes diferem muito entre si.

Se comparamos as soluções sólidas $\text{K}_{0,39-y}\text{Bi}_{0,61-z}\text{Pb}_{y+z}\text{F}_{2,22+y-z}$ ($0 \leq y+z \leq 0,07$) (Figura V-14 e Figura V-24) com as soluções sólidas $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \sim 0,1$) $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \sim 0,1$) (Figura V-20) podemos ver que os resultados para condutividade e energia de ativação não diferem muito, pois para estes sistemas como para o sistema estudado, embora a condutividade aumente, a energia de ativação também aumenta.

V-2. Ressonância Magnética Nuclear

O tempo de relaxação spin-rede, T_1 , e o tempo de relaxação T_2 , foram estudados em função da temperatura a uma frequência de 17,4 MHz, para a amostra 1, com a direção $\langle 100 \rangle$ paralela ao campo magnético estático \vec{B}_0 .

V-2.1. Parte Experimental - Discussão

As medidas foram realizadas usando-se um espectrômetro pulsado para medição de tempos de relaxação construído por Russ Walstedt.

Quando se estuda ressonância magnética nuclear pelo método pulsado é mais adequado adotar-se o ponto de vista clássico, ou seja, utilizar as equações de Bloch. Essas equações descrevem a variação da magnetização com o tempo. Para o sistema de referência do laboratório, temos ⁽¹⁾:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (V-6.a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos \omega t - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (V-6.b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x B_1 \sin \omega t + M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (V-6.c)$$

Num sistema de referência $(x'y'z)$ girando ao redor do eixo z com a frequência de Larmor e B_1 dirigido ao longo do eixo x' , a magnetização M precessiona x' com frequência

$\omega_1 = \gamma B_1$ segundo um ângulo $\gamma B_1 t$ (rad). Se o campo r.f. é aplicado durante o tempo t_p , o ângulo de precessão será $B_1 t_p$ e a magnetização ao longo do eixo y' será:

$$M_{y'} = M \text{ sen } (\gamma B_1 t_p) \tag{V-7}$$

O espectrômetro pode ser arranjado de maneira a detetar apenas $M_{y'}$, e esta será máxima para um pulso de 90° ($\gamma B_1 t_p = \pi/2$ rad) e nula para um pulso de 180° ($\gamma B_1 t_p = \pi$ rad). As equações de Bloch ⁽¹⁾ no referencial (x'y'z) ficam:

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = - \frac{M_{x'}}{T_2} \tag{V-8.a}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = - \frac{M_{y'}}{T_2} - \omega_1 M_z \tag{V-8.b}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{V-8.c}$$

Após ser estabelecida uma situação de equilíbrio, ou seja, $M_z = M_0$, aplica-se um pulso de 180° ($t=0$), o que implica em $M_z = -M_0$ e M_z tenderá a M_0 segundo $M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1))$. Se após um tempo $t=t$ um pulso de 90° foi aplicado, a magnetização detetada ($M_{y'}$) será a magnetização longitudinal, e do gráfico de $(M_0 - M_z)$ em função de t podemos obter T_1 .

A Figura V-26 mostra a curva $M_z = M_0(1 - 2\exp(-t/T_1))$ obtida para a temperatura $T = (235 \pm 5)^\circ\text{C}$. As condições experimentais são dadas na própria figura. O valor de T_1 foi obtido do

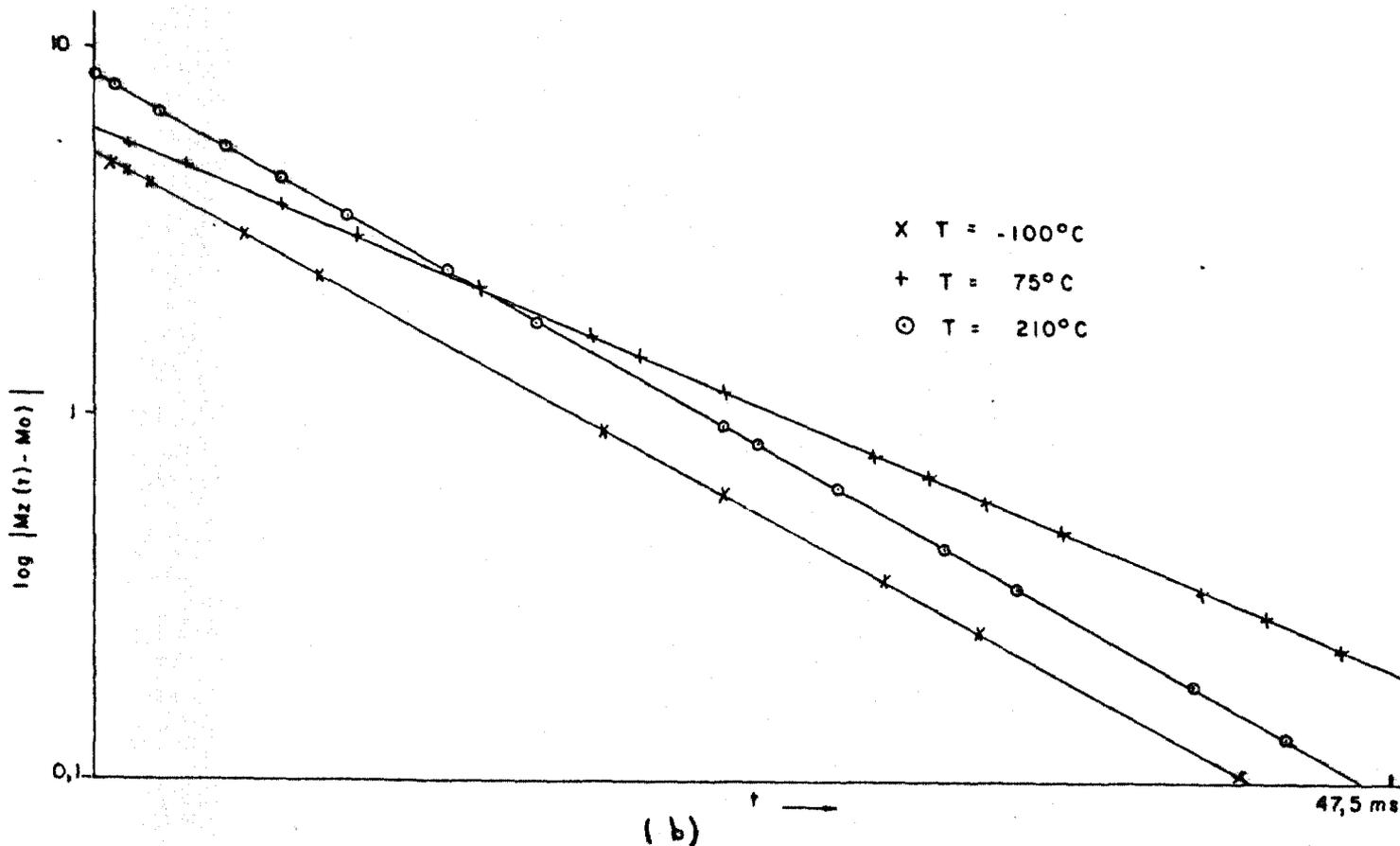
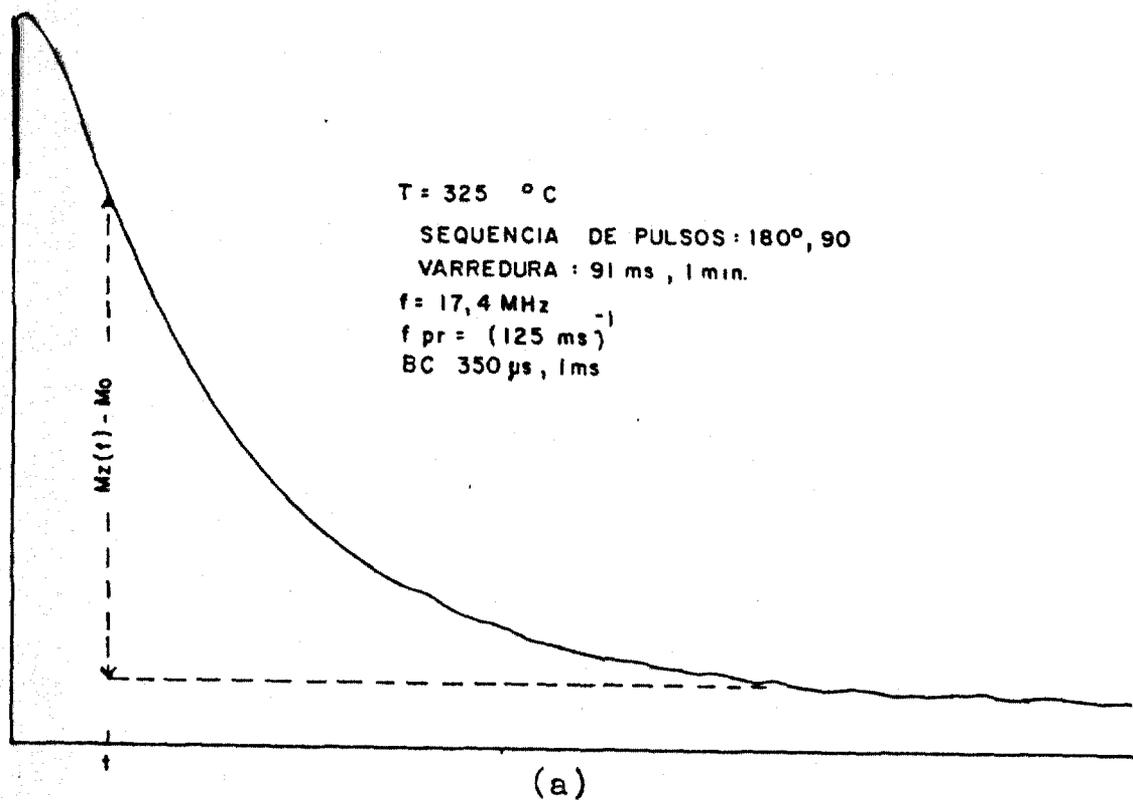


FIGURA V-26 - (a) Medida de T_1 . Curva mostrada: $M_z(t) = M_0(1 - 2 \exp(-t/T_1))$; (b) Logaritmo de $(M_z - M_0)$ em função de t para várias temperaturas.

gráfico $\log(M_z - M_0)$ em função de t . Os resultados para T_1 apresentam um decaimento precisamente exponencial como mostrado na Figura V-26 para as temperaturas -100°C , 75°C e 210°C . A Figura V-27 mostra o tempo de relaxação T_1 em função da temperatura. A precisão das medidas de temperatura para $T < 200^\circ\text{C}$ é de $\pm 2^\circ\text{C}$, para temperaturas superiores a 200°C é de $\pm 5^\circ\text{C}$.

O tempo de relaxação spin-spin, T_2 , foi medido pela técnica de ecos de spin. O decaimento da magnetização transversal após ter sido aplicado um pulso de 90° não é irreversível. Se depois da aplicação do pulso de 90° ($t=0$), aplicamos um pulso de 180° ($t=\tau_p$), após um tempo $2\tau_p$ aparecerá um eco devido à refocalização de todos os momentos elementares. Ecos podem aparecer indefinidamente após os tempos $2n\tau_p$ (n inteiro) se pulsos de 180° são aplicados nos tempos $(2n-1)\tau_p$. Variando-se o tempo entre pulsos, pode-se obter o valor de T_2 do gráfico da amplitude do eco em função de $2\tau_p$, já que a amplitude do eco é proporcional a $\exp(-2\tau_p/T_2)$.

A Figura V-28 mostra os ecos de spin em função de τ_p , para a temperatura $T = 175^\circ\text{C}$ e o logaritmo da amplitude do eco em função de τ_p . Deste gráfico se extrai o valor de T_2 . A Figura V-27 mostra T_2 em função da temperatura.

Os resultados apresentados na Figura V-27 são qualitativamente similares aos encontrados para PbF_2 "puro" por Boyce et al ⁽¹²⁾ e para PbF_2 dopado com manganês por Vernon et al ⁽⁹⁶⁾ (ver Figura V-29). Em nosso caso como no deles, uma parte predominante do comportamento da relaxação magnética nuclear de ^{19}F é atribuída às impurezas paramagnéticas como Mn^{2+} e Fe^{3+} . A amostra estudada (amostra 1) contém ferro na concentração de 1-10 ppm, como revelado pela análise química semi-quantitativa realizada. Entretanto, nossos resultados apresentam alguns contrastes em relação aos de PbF_2 , que revelam características importantes do processo de condução iônica, como

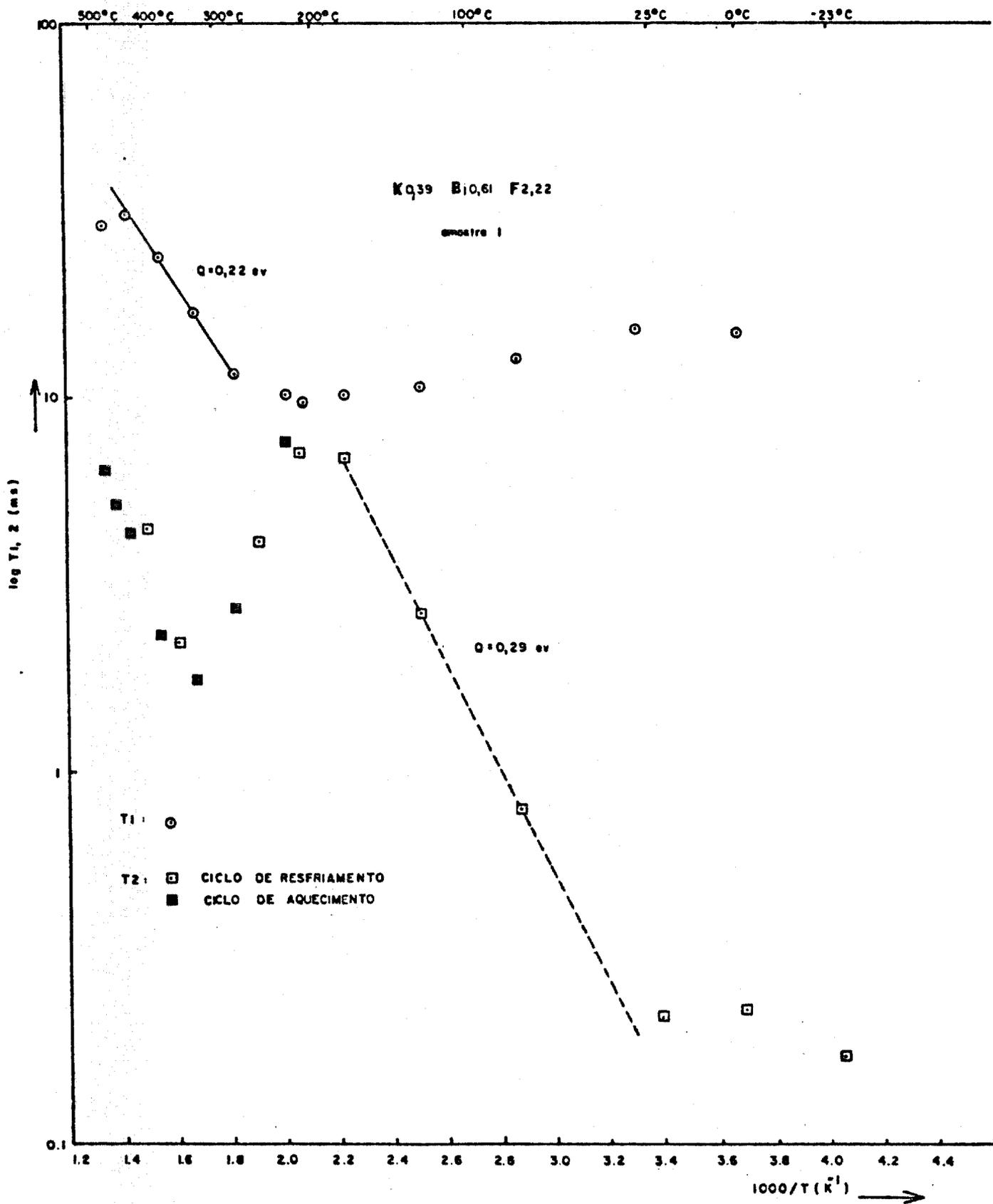


FIGURA V-27 - Tempo de relaxação spin-rede (T_1) e tempo de relaxação spin-spin (T_2) em função da temperatura para a amostra 1.

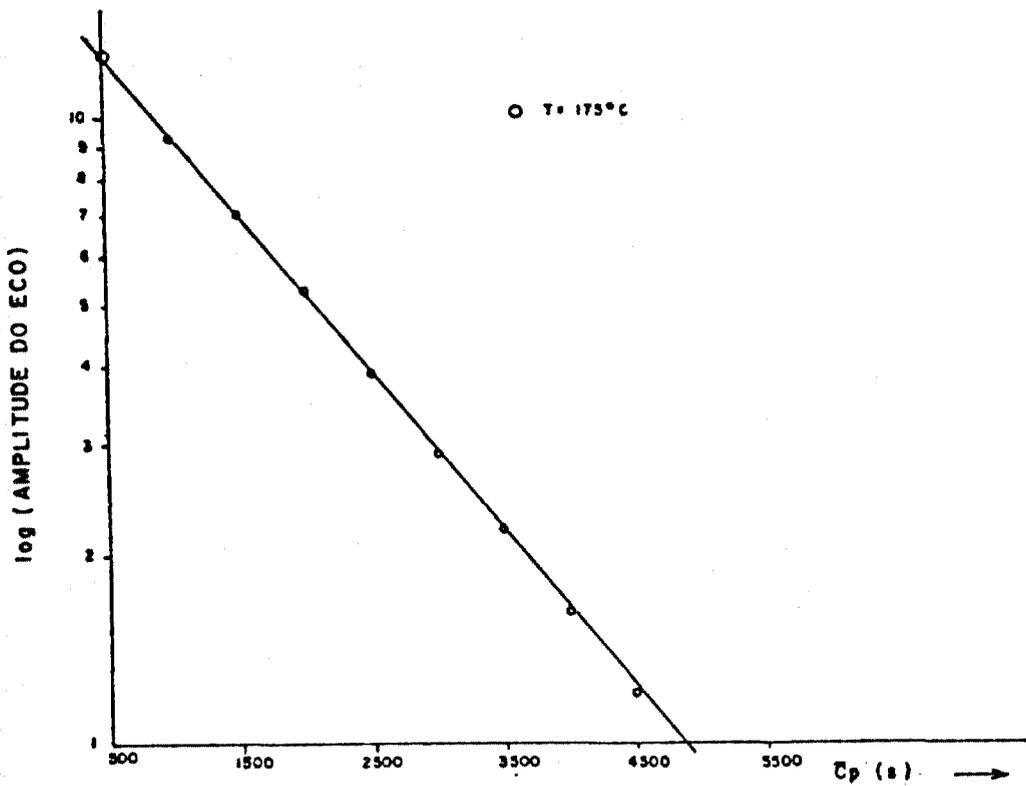
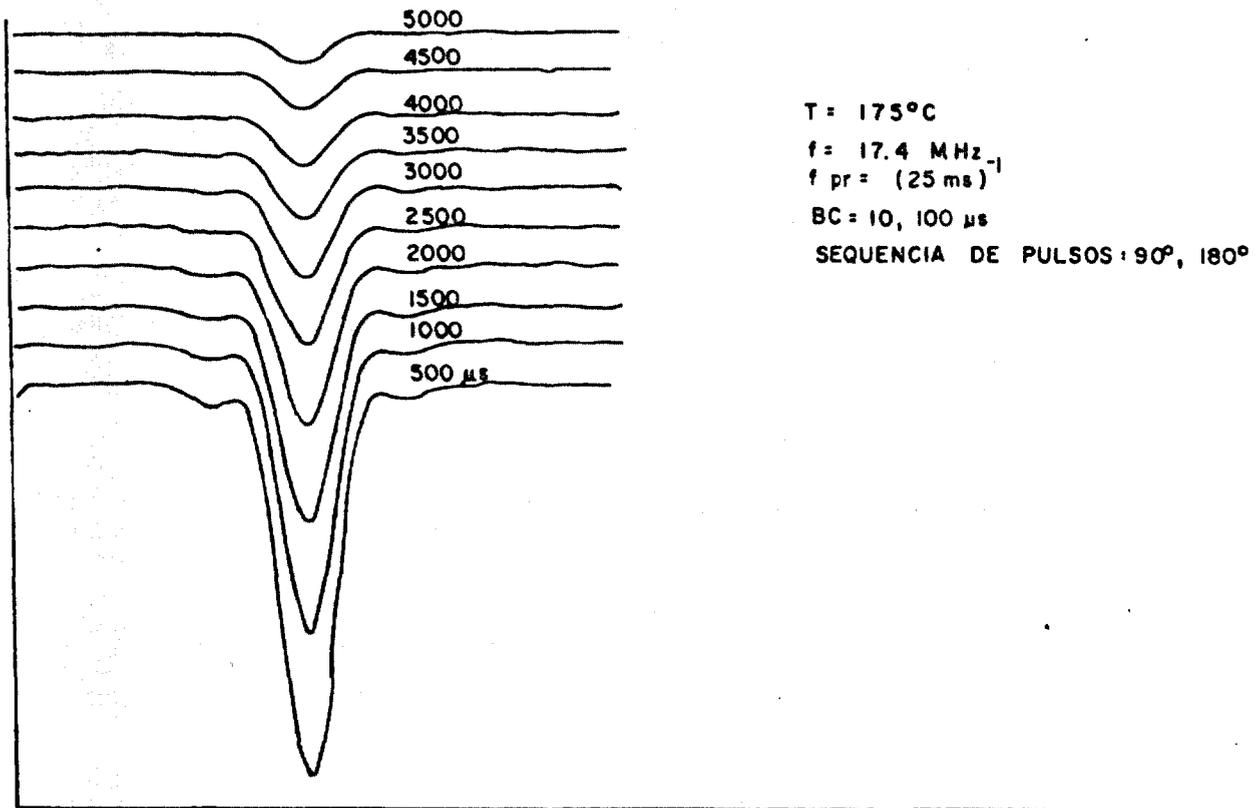
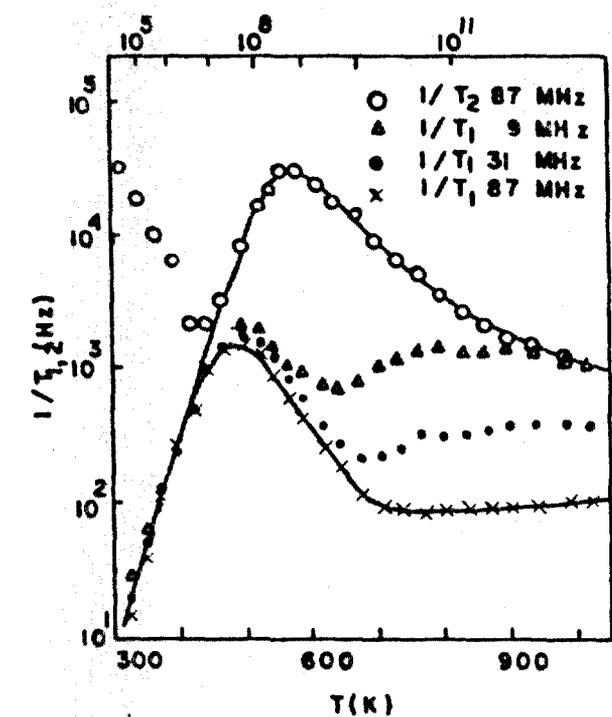
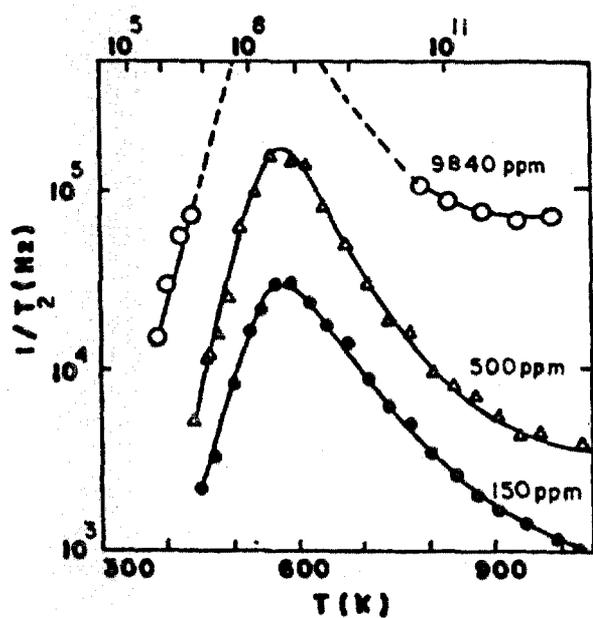


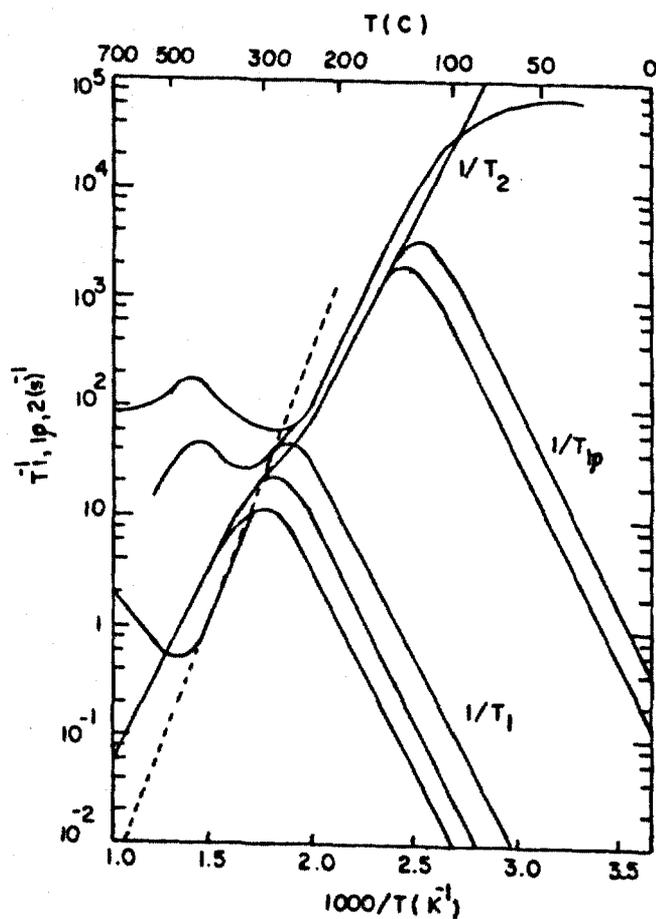
FIGURA V-28 - Medida de T_2' (a) Amplitude do eco em função do intervalo entre pulsos, τ_p , (b) Logaritmo da amplitude do eco em função de τ_p .



(a)



(b)



(c)

FIGURA V-29 - Tempos de relaxação de r.m.n em função da temperatura para (a) PbF_2 dopado com 0,015% molar de Mn^{2+} . Ref.: 96; (b) PbF_2 dopado com Mn^{2+} em várias concentrações. Ref.:96; (c) PbF_2 "puro". Ref.: 12.

discutiremos mais adiante.

Analisemos primeiramente a curva T_2 em função da temperatura. Para <300 K, os processos responsáveis pelo comportamento de T_2 são as interações de dipolo nuclear $^{19}\text{F}-^{19}\text{F}$ e em menor grau $^{19}\text{F}-^{209}\text{Bi}$. Acima de 300 K, a linha de ressonância magnética nuclear se estreita devido à difusão do fluor.

Acima de ~ 500 K, ao contrário do normalmente esperado (ver Figura II), T_2 começa a diminuir, isso se devendo ao processo de relaxação gerado pelo "encontro" do íon se difundindo com a impureza paramagnética de relaxação lenta que se encontra imóvel na rede ⁽⁹⁶⁾. Esse processo é função da concentração da impureza paramagnética ^(96,78), do tempo de relaxação spin-eletron τ_{s1} , da interação hiperfina (hfs), assim como da frequência de salto do fluor, $1/\tau_F$.

A baixas temperaturas, o processo de "encontro" é tal que a memória de spin de um dado íon ^{19}F sofre defasamento total cada vez que "encontra" um spin paramagnético, e $(1/T_2)_{\text{enc}}$ se torna simplesmente a frequência média com que os íons F^- encontram o spin paramagnético. Assim:

$$(1/T_2)_{\text{enc}} = zc/\tau_{F,m}$$

onde $z = 4$ é o número de coordenação de um sítio normal ocupado por F^- e m descreve um efeito geométrico representando caminhos para migração que começam e terminam em sítios vizinhos da mesma impureza. À medida que a temperatura é aumentada, entretanto, o efeito de acoplamento hiperfino eventualmente se "estrita" devido aos curtos tempos τ_F ou τ_{s1} ou ambos e T_2 novamente aumenta com a temperatura.

É interessante comparar nossa curva de T_2 (Figura V-27) com a curva obtida por Vernon et al ⁽⁹⁶⁾ (Figura V-29).

para PbF_2 dopado com uma concentração de 150 ppm de manganês. Ambas curvas apresentam um mínimo em $T \approx 600$ K, mas os valores para T_2 min diferem por um fator de ~ 30 . A semelhança do comportamento de T_2 observado para PbF_2 e para nosso cristal e a linearidade de $(1/T_2)_{\text{enc}}$ com a concentração ⁽⁹⁶⁾ sugerem um nível de impureza paramagnética de $c \sim 5$ ppm em nossa amostra, que é consistente com o resultado da análise química.

Analiseemos, agora, o comportamento da curva de T_1 em função da temperatura. A variação de T_1 com a temperatura no nosso caso parece comportar-se em geral de maneira similar ao caso de PbF_2 dopado com manganês, mas é diferente nos detalhes. O mínimo em T_1 é largo e o valor máximo de T_2 não chega a alcançá-lo. (Comparar com a Figura II). É interessante também notar que para baixas temperaturas a curva de T_1 em nosso caso tem uma inclinação baixa comparada com PbF_2 .

É improvável que o mecanismo convencional de relaxação por impurezas paramagnéticas, o qual pode ser dominante para temperaturas baixas ⁽¹⁾, seja importante visto que essa relaxação é fraca ⁽¹²⁾ para PbF_2 "puro", onde os efeitos do mecanismo do "encontro" são menos que uma ordem de grandeza menor que no presente trabalho, mas os valores de T_1 são mais que três ordens de grandeza mais longos.

Um efeito semelhante foi encontrado por Walstedt et al ⁽⁹⁸⁾ em Na- β -alumina (ver Figura V-30). Segundo esses autores, devido à estrutura desordenada desse material, existe uma distribuição de energias de ativação para o movimento do íon responsável pela condução (Na). Para temperaturas baixas T_1 "vê" as barreiras de energia baixas e para temperaturas altas T_1 "vê" as barreiras de energia altas. Este parece ser o caso para nosso cristal. Uma interpretação simples seria, então, que agregados de defeitos pontuais estariam fornecendo ca

minhos com barreiras de energias baixas para a migração do fluor.

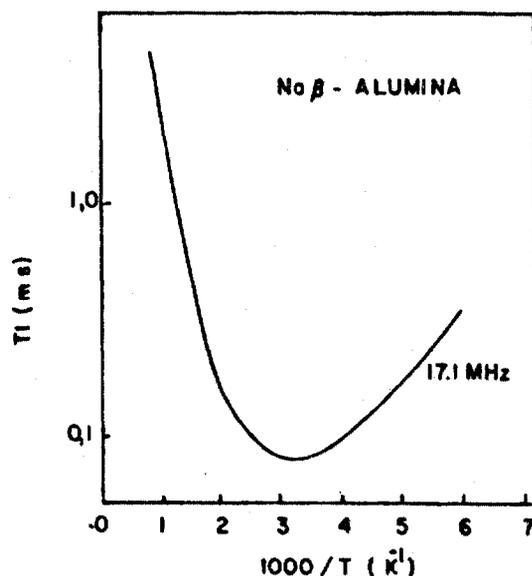


FIGURA V-30 - Tempo de relaxação spin-rede em função de temperatura para Na β-alumina.

V-3. Comparação entre Ressonância Magnética Nuclear e Condutividade Iônica

Energias de ativação térmica - Como vimos no Capítulo II, para que comparemos as energias de ativação observadas por ressonância magnética nuclear e por condutividade devemos ter sempre em mente que ressonância magnética nuclear não distingue entre movimentos de curto e longo alcance enquanto que condutividade iônica distingue apenas movimento de longo alcance.

Para o nosso cristal para o qual existem barreiras de baixa e alta energia não se espera que essas energias sejam comparáveis. No gráfico V-27 mostra-se dois valores de energia de ativação obtidas de T_2 para temperaturas baixas e de T_1 para temperaturas altas. Esses valores são cerca de 20% inferiores aos valores observados por condutividade iônica. É interessante observar que se obtivéssemos uma energia de ativação do gráfico de T_1 para baixas temperaturas esta seria qua

se uma ordem de grandeza menor que o valor obtido de T_2 para o mesmo intervalo de temperatura. Como vimos no Capítulo II, a origem de T_1 e de T_2 é diferente, mas espera-se que sejam afetadas pelos menos campos perturbativos, o que implica que sejam iguais energias de ativação obtidas de seus gráficos em função da temperatura. Este não é o caso no presente trabalho.

Fator pré-exponencial $1/\tau_0$ ("attempt frequency")

Como vimos no Capítulo II, T_1 e T_2 são dados pelas expressões:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M^2 \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0 \tau_c)^2} \right]$$

$$\frac{1}{T_2} = M^2 \left[\tau_c + \frac{5}{3} \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0 \tau_c)^2} \right] + \frac{2}{3} \left[\frac{\tau_c}{1+(2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \right]$$

onde τ_c , o tempo de correlação, é geralmente identificado com o tempo entre saltos do íon, nesse caso, τ_F .

A expressão acima para $1/T_2$ é válida apenas quando $(M^2)^{1/2} \tau_c \ll 1$. Para $(M^2)^{1/2} \tau_c > 1$, $1/T_2$ é dado por:

$$\frac{1}{T_2} = \begin{cases} (M^2)^{1/2} & \text{para } (M^2)^{1/2} \tau_c \gg 1 \\ (M^2)^{1/2} \tau_c & \text{para } (M^2)^{1/2} \tau_c \ll 1 \text{ e } \omega_0 \tau_c \gg 1 \end{cases}$$

onde M^2 é o segundo momento de van Vleck para a rede rígida.

Em princípio, do mínimo de T_1 podemos obter τ_c ($\omega_0 \tau_c \approx 1$) e de $1/\tau_c = 1/\tau_0 \exp(-Q/kT)$ podemos obter $1/\tau_0$ que deve ser da ordem da frequência de fonon óptico (10^{12} - 10^{13} Hz) observada por Raman, por exemplo. O fator pré-exponencial pode também ser obtido de $1/T_2 = (M^2)\tau_c$ para a temperatura onde ocorrer estreitamento da linha de ressonância devido ao movimento do núcleo ("motional narrowing").

Se obtivermos ν_0 dos dados de T_1 teremos um valor $\sim 10^7$ Hz que é muito baixo, isto é, 5 ordens de grandeza menor que o valor esperado. Outros materiais também apresentaram baixo fator de pré-exponencial, como mostrado na Tabela abaixo:

Não obtivemos ν_0 dos resultados de T_2 porque falta informação sobre a distância entre saltos.

TABELA V-7 - Fator pré-exponencial: ν_0 medido por rmn, por condutividade, $\bar{\nu}$, frequência de vibração medida por infra-vermelho ou Raman para vários compostos. Ref.: 77

composto	ν_0 (rmn) (Hz)	ν_0 (σ) (Hz)	$\bar{\nu}$ (Hz)	Obs.
LiAlSiO_4	5×10^7	5×10^7	-	estreitamento da linha de ressonância.
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	4×10^7	-	-	
$(\text{NH}_4)_{0,33}\text{WO}_3$	5×10^9	-	-	
Na- β -alumina	2×10^{11}	-	2×10^{12}	

Os valores anômalos encontrados para esses compostos têm sido explicados tentativamente (ver ref. 77) como devidos ao movimento iônico estar confinado a uma ou duas dimensões, como em LiAlSiO_4 e Na- β -alumina, respectivamente. Já Boyce e Huberman (77) interpretaram tal fato como um efeito real o qual consiste em supor que a transferência de energia é

ineficiente quando um íon está no topo de seu poço. Assim, existiria uma alta probabilidade de que o íon permanecesse numa "fase gasosa" em lugar de ser aprisionado num poço adjacente. Isso implicaria numa redução da frequência de salto o que faria com que v_0 fosse algumas ordens de grandeza menor que \bar{v} .

Até agora o problema de valores muito baixos para o fator pré-exponencial ainda não foi resolvido (ver referências 77 e 11).

V-4. Conclusões

Das medidas de condutividade em amostras puras e dopadas foi possível obter uma indicação sobre o transporte iônico no cristal em estudo usando-se a suposição de que o material apresenta agregados de defeitos pontuais, o que foi confirmado de maneira indireta pelos resultados de ressonância magnética nuclear.

Uma comparação dos resultados de condutividade em função da temperatura com os resultados de tempo de relaxação em função da temperatura mostrou mais características estruturais do composto em estudo do que levou a uma elucidação dos mecanismos de transporte.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Fazemos aqui um apanhado geral dos resultados do presente trabalho, ressaltando as conclusões mais importantes.

Comparando nossos resultados de condutividade elétrica com os resultados por Matar et al ⁽⁶³⁾, vimos que o método por nós adotado para a preparação de $K_{0,4}Bi_{0,6}F_{2,2}$ resultou num aumento da condutividade elétrica de quase uma ordem de grandeza para a temperatura ambiente, com uma correspondente diminuição na energia de ativação para condução. Isso se deveu ao fato do material ter sido em nosso caso, crescido da fusão, enquanto que o material estudado por Matar et al foi apenas sinterizado.

Do que foi dito acima, pode-se fazer a seguinte observação: para que resultados experimentais obtidos por diversas técnicas sobre transporte, frequências de vibração, etc, possam ser comparadas, é necessário que se tenha controle sobre as características microscópicas influenciadas pelo método de preparação. Num cristal como o nosso, isso é possível quando se utiliza a mesma amostra, ou amostras obtidas do mesmo cristal, como fizemos no presente trabalho. Isso vem ressaltar o fato de que trabalhos experimentais em pequenas amostras originárias de fontes diversas não é uma prática muito salutar.

Com a introdução de chumbo como impureza aliovalente, mostramos ser possível, ainda, uma melhoria do material quanto à sua condutividade iônica. Para a concentração de ~2% molar, a condutividade da amostra dopada superou a condutividade da amostra pura de um fator de 4.

Uma análise dos dados de condutividade para amostras dopadas com várias concentrações de impureza aliovalentes,

como a análise apresentada no Capítulo II, é aplicável aos condutores superiônicos binários de estrutura fluorita para temperaturas inferiores à temperatura crítica, T_c . Em nosso caso, entretanto, tal análise não é aplicável por causa da concentração de defeitos móveis presentes mesmo à temperaturas próximas da ambiente. Os resultados de condutividade para as amostras dopadas puderam, no entanto, ser explicados coerentemente quando se supôs, em analogia com outros sistemas correlatos, a existência de agregados de defeitos pontuais que favorecem a migração do fluor.

Vimos que a suposição da presença de agregados de defeitos pontuais favorecendo a migração do fluor devido a uma diminuição da altura das barreiras de energia foi indiretamente confirmada pelos resultados do estudo do tempo de relaxação spin-rede em função da temperatura. A temperaturas baixas ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) existem regiões locais com barreiras baixas de energia e numa estrutura como a estrutura fluorita isso só pode ser explicado pela formação de agregados de defeitos pontuais favorecendo o "hopping" local do fluor pelo mecanismo intersticial indireto.

Para uma análise rigorosa dos dados de condutividade seriam necessários resultados experimentais como os obtidos por espalhamento de neutrons (Bragg e difuso) apoiados por resultados teóricos como os obtidos por Catlow^(17,18) nos sistemas $Ca_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.

Ainda em relação ao estudo dos tempos de relaxação de ressonância magnética nuclear podemos mencionar uma contribuição importante desse trabalho, além de corroborar o tratamento feito por Vernon et al⁽⁹⁶⁾ para superiônicos contendo baixas concentrações de impurezas paramagnéticas. Esta contribuição é a de adicionar mais uma classe de condutores superiô

nicos à lista de materiais apresentando baixos fatores pré-exponenciais obtidos de r.m.n.

Podemos citar mais uma contribuição ao estudo de materiais superiônicos que na realidade apresenta mais questões do que responde: a observação de transições de fase por análise térmica diferencial e por condutividade elétrica. Essa transição não parece ter a mesma natureza que a transição de fase observada por condutividade em $\beta\text{-PbF}_2$ por outros autores, pois ao contrário do que ocorre com $\beta\text{-PbF}_2$ observa-se histerese térmica em σ , quando se mede a condutividade para temperaturas superiores à temperatura de transição.

APÊNDICE - DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS EM CRISTAIS

A. Cálculo da Distribuição de Solute no Sólido Cristalizado pelo Método de Cristalização Normal

Sejam:

V_T - volume inicial total do material, igual a unidade,

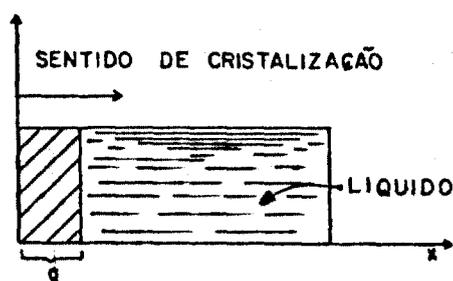
k - coeficiente de distribuição do soluto em consideração,

s - quantidade de soluto

C_L - concentração de soluto no líquido,

C_S - concentração de soluto no sólido,

g - fração de material cristalizado



Suposições:

- (i) difusão do soluto no sólido é desprezível,
- (ii) k é constante,
- (iii) densidade do material no estado sólido e no estado líquido são iguais,
- (iv) soluto é distribuído homogeneamente no líquido.

Da definição do coeficiente de distribuição k , temos:

$$C_S = kC_L \quad (A-1)$$

Desde que $V_T = 1$, podemos escrever que:

$$C_L = \frac{s}{1-g} \quad (\text{A-2})$$

Substituindo A-2 em A-1, obtemos:

$$C_S = \frac{ks}{1-g} \quad (\text{A-3})$$

Quando a interface de cristalização avança dg na direção x , a concentração no sólido, no volume dg , é igual a:

$$C_S = \frac{ds}{dg} \quad (\text{A-4})$$

Comparando A-3 e A-4: $-\frac{ds}{dg} = \frac{ks}{1-g}$

ou

$$\frac{ds}{ks} = -\frac{dg}{1-g} \quad (\text{A-5})$$

e integrando A-5, obtemos:

$$\frac{1}{k} \ln s = \ln(1-g) + C \quad (\text{A-6})$$

quando $g = 0$, $s = s_0$, tal que de A-6: $C = \frac{1}{k} \ln s_0$ e

$$\frac{1}{k} \ln s = \ln(1-g) + \frac{1}{k} \ln s_0$$

ou

$$\frac{s}{s_0} = (1-g) \quad (\text{A-7})$$

Substituindo A-7 em A-4:

$$C_S = k s_0 (1-g)^{k-1}$$

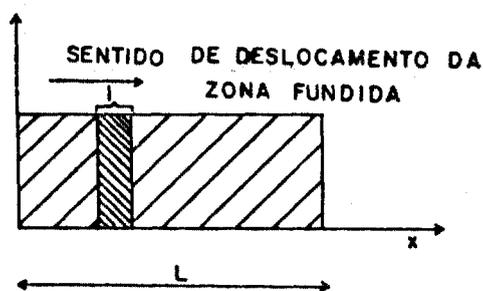
e como $C_0 = \frac{s_0}{V_T}$, $s_0 = C_0$, tal que:

$$\frac{C_S}{C_0} = k (1-g)^{k-1}$$

B. Cálculo da Distribuição de Solute no Sólido Cristalizado pelo Método de Fusão por Zona

Sejam:

- k - o coeficiente de distribuição do soluto em consideração,
- l - o comprimento da zona fundida,
- L - o comprimento total do sólido,
- C_0 - a concentração inicial do soluto no material,
- C_L - a concentração de soluto na zona fundida,
- s - a quantidade de soluto.



Suposições:

- (i) k é contante,
- (ii) l é constante,
- (iii) C_0 é uniforme no volume todo do material,
- (iv) difusão de soluto no sólido é desprezível,

(v) densidade do material no estado s \acute{o} lido e no estado l \acute{i} quido s \acute{o} o iguais.

Quando a zona fundida se desloca de dx , deixa atr \acute{a} s de si um volume solidificado $dx \cdot l$ (\acute{a} rea da se \c{c} o $\~{a}$ o reta do material \acute{e} considerada constante e igual a unidade), cuja concentra \c{c} o $\~{a}$ o \acute{e} igual a kC_L , e simultaneamente um volume dx de concentra \c{c} o $\~{a}$ o C_0 \acute{e} fundido. Assim, a quantidade de soluto $kC_L dx$ deixa a zona fundida e a quantidade $C_0 dx$ entra na zona fundida, resultando em:

$$ds = (C_0 - kC_L) dx \quad (B-1)$$

Substituindo $C_L = \frac{s}{l}$ em B-1, obtemos:

$$ds = (C_0 - \frac{ks}{l}) dx \quad (B-2)$$

Rearranjando B-2 e integrando

$$\int \frac{ds}{C_0 - \frac{ks}{l}} = \int dx ,$$

obtemos:

$$\ln (C_0 - \frac{ks}{l}) = - \frac{kx}{l} + C \quad (B-3)$$

quando $x = 0$, $s = s_0$, tal que

$$C = - \frac{l}{k} \ln (C_0 - \frac{ks_0}{l})$$

Substituindo o valor de C em B-3 e rearranjando, temos:

$$s = \frac{s_0}{k} \left[1 - (1-k) \exp - \frac{xk}{l} \right] \quad (B-4)$$

e substituindo nessa expressão o valor de $s_0 = C_0 l$, temos:

$$s = \frac{C_0 l}{k} \left[1 - (1-k) \exp \left| - \frac{xk}{l} \right| \right] \quad (B-5)$$

Como

$$C_S = kC_L = \frac{ks}{l}, \quad (B-6)$$

Substituindo B-5 em B-6, vem:

$$\frac{C_S}{C_0} = \left[1 - (1-k) e^{-\frac{xk}{l}} \right]$$

BIBLIOGRAFIA

1. ABRAGAM, A. The principles of nuclear magnetism. Oxford, England, Oxford University, 1961.
2. ALEXANDROV, V.B. & GARAHINA, L.S. Dokl. Akad. Nauk SSR, 189:307, 1969 apud RÉAU, J.M.; LUCAT, C.; COMPET, G.; PORTIER, J.; HAMMOU, A. Application du trace des diagrammes d'impedance complexe à la determination de la conductivite ionique des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$: Correlations entre proprietes electriques et structurales. J. Solid State Chem., 17:123-9, 1976.
3. ALLEN, S.J.; COOPER, A.S.; DE ROSA, F.; REMEIKA, J.P.; ULASI, S.K. Far-infrared absorption and ionic conductivity of Na, Ag, Rb and K β -alumina. Phys. Rev., B., 17:4031-42, 1978.
4. ALNATT, A.R. & YUEN, P.S. Defect interactions in ionic fluorite structures: II. 2:2:2 clustres in CaF_2 doped by YF_3 . J. Phys. C, 9:431-7, 1976.
5. BAKER, J.M.; DAVIES, E.R.; HURREL, J.P. Electron nuclear double resonance in calcium fluoride containing Yb^{3+} and Ce^{3+} in tetragonal sites. Proc. Soc. A, 308:403-31, 1968.
6. BARSIS, E. & TAYLOR, A. Lattice disorder in some CaF_2 type crystals. J. Chem. Phys., 45:1154-62, 1966.
7. BELOSLUDOV, V.R.; EFREMOVA, R.I.; MATIZEN, E.V. Phase transition in a lattice of the fluorite type. Sov. Phys. Solid State, 16:847-51, 1974.
8. BLOEMBERGEN, N. Nuclear magnetic relaxation. N.York, N.Y., Benjamim, 1961.
9. BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E.M.; POUND, R.V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. Phys. Rev., 73:679-712, 1948.

10. BONNE, R.W. & SCHOONMAN, J. The ionic conductivity of β - PbF_2 . J. Electrochem. Soc., 124:28-35, 1977.
11. BOYCE, J.B. & HUBERMAN, B.A. Superionics conductors: transitions, structures, dynamics. Phys. Rep., 51: 189-265, 1979.
12. BOYCE, J.B.; MIKKELSEN, J.R.; O'KEEFFE, M. Ion dynamics and sublattice melting in the superionic conductor PbF_2 . Solid State Commun., 21:955-8, 1977.
13. BURTON, J.A.; PRIM, R.C.; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystal grown from the melt. Part. I. Theoretical. J. Chem. Phys., 21:1987-96, 1953.
14. CARR, V.M.; CHADWICK, A.V.; FIGUEROA, D.R. Ionic conductivity measurements of barium fluoride single crystals. J. Phys. Colloq C., 7:C7-337, 1976.
15. CARR, V.M.; CHADWICK, A.V.; SAGHAFIAN, R. The electrical conductivity of PbF_2 and SrCl_2 crystals at high temperatures. J. Phys. C: (London), 11:L367-41, 1978.
16. CATLOW, C.R.A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide. Proc. R. Soc. (London) A, 353:553-61, 1977.
17. ——— The defect properties of anion-excess alkaline-earth fluorides: I. Low defect concentrations. J. Phys. C (London), 9:1845-57, 1976.
18. ——— The defect properties of anion excess alkaline-earth fluorides: II. Intermediate and high dopant concentrations. J. Phys. C (London), 9:1859-69, 1976.
19. CATLOW, C.R.A. & NORGETT, M.J. Shell model of the energies of formation of point defects in alkaline-earth fluorides. J. Phys. C (London), 6:1325-35, 1973.

20. CATLOW, C.R.A.; COMMINS, J.D.; GERMANO, F.A.; HARLEY, R.T.; HAYES, W. Brillouin scattering and theoretical studies of high-temperature disorder in fluorite crystals. J. Phys. C (London), 11:3197-212, 1978.
21. CHEETHAM, A.K.; FENDER, B.E.F.; COOPER, M.J. Defect structure of calcium fluoride containing excess anions. I. Bragg scattering. J. Phys. C (London), 4:3107-21, 1971.
22. COOPER, M.J. An analysis of recent single crystal X-ray diffraction measurements on calcium fluoride. Acta Crystallogr A, 26:208-14, 1970.
23. COOPER, N.J. & ROUSE, K.D. A neutron diffraction study of SrF_2 and CaF_2 . Acta Crystallogr. A, 27:662-8, 1971.
24. COOPER, M.J.; ROUSE, K.D.; WILLIS, B.T.M. Neutron diffraction studies of anharmonic temperature factors in BaF_2 . Acta Crystallogr. A, 24:484-93, 1968.
25. CROATO, V. & BRUNO M. Gazzeta Chim. Ital., 76:246, 1946 apud BOYCE, J.B. & HUBERMAN, B.A. Superionic conductors: transitions, structure, dynamic. Phys. Rep., 51:189-265, 1979.
26. DERRINGTON, C.E. & O'KEEFE, M. Anion conductivity and disorder in lead fluoride. Nature Phys. Sci., 246:44-6, 1973.
27. DERRINGTON, C.E.; NAVROSTKY, A.; O'KEEFE, M. High temperature heat content and diffusion transition of lead fluoride. Solid State Commun., 18:47-9, 1976.
28. DICK, B.G. & OVERHAUSER, A.L. Theory of the dielectric constants of alkali halides crystals. Phys. Rev., 112:90-103, 1958.
29. DICKENS, M.H.; HAYES, W.; HUTCHINGS, M.T.; SMITH, C. Investigation of the structure of strontium chloride at high temperatures using neutron diffraction. J. Phys. C (London), 12:L97-102, 1979.

30. DIXON, M. & GILLAN, M.J. Computer simulation of superionic conductor CaF_2 . J. Phys. C (London), 11:L165-9, 1978.
31. DWORKIN, A.S. & BREDIG, M.A. Diffuse transition and melting in fluorite and anti-fluorite. Type of compounds: heat content of potassium sulfide from 298 to 1260K. J. Phys. Chem., 72:1277-81, 1968.
32. ELLIOT, R.J.; S. F.R.; HAYES, W.; KLEPPMAN, W.G.; RUSWORTH, A.J.; RYAN, J.F. Experimental and theoretical studies of effects of anharmonicity and high-temperature disorder on Raman scattering in fluorite crystals. Proc. Soc. Lond. A, 360:317-45, 1978.
33. FIGUEROA, D.R. & STRANGE, J.H. On the anisotropy of T_1 and diffusion parameters in solids. J. Phys. C (London), 9:L203-6, 1976.
34. FIGUEROA, D.R.; CHADWICK, A.V.; STRANGE, J.H. NMR relaxation, ionic conductivity and the self-diffusion process in barium fluoride. J. Phys. C (London), 11:55-73, 1978.
35. FLYGARE, W.F. & HUGGINS, R.A. Theory of ionic transport, J. Phys. Chem. solids, 34:1199-212, 1973.
36. FRIAUF, R.J. Basic theory of ionic transport processes. In: HLADIK, J. Physics of electrolytes, N. York, N.Y., Academic, 1972, v.2. p.153-202.
37. GLASS, A.M.; NASSAU, K.; NEGRAN, T.J. Ionic conductivity of quenched alkali niobate and tantalate glasses. (A ser publicado).
38. GORDON, R.E. & STRANGE, J.H. NMR relaxation and diffusion in PbF_2 . J. Phys. C (London), 11:3213-23, 1978.
39. GREENWOOD, N.N. Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry. 2.ed. London, Butterworths, 1970.

40. HAYES, W. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties. Glasgow, England, Oxford University, 1974.
41. HAYES, W. Superionic conductors. Contemp. Phys., 19:469-86, 1978.
42. HAYES, W.; BOYCE, J.B.; BEEBY, J.L. A structural model for superionic conduction. J. Phys. C (London), 11:2931-7, 1978.
43. HAYES, W.; RUSHWORTH, A.J.; RYAN, J.F.; ELLIOT, R.J.; KLEPPMANN, W.G. A Raman scattering study of disorder in PbF_2 at high temperatures. J. Phys. C (London), 10:L111-14, 1977.
44. HOGG, R.D.; VERNON, S.P.; JACCARINO, V. Magnetic tagging of superionic conductors. Phys. Rev. Lett., 39:481-4, 1977.
45. HUBERMAN, B.A. Cooperative phenomena in solid electrolytes. Phys. Rev. Lett., 32:1000-2, 1974.
46. HUBERMAN, B.A. Superionic conductors. Comments Solid State Phys., 7:75-80, 1976.
47. HUGGINS, R.A. Crystal structure and fast ionic conductors. In: Hagenmuller, P. & van Gool, W. Solid electrolytes. N. York, N.Y., Academic, 1978. cap. 3, p.27-42.
48. HUGGINS, R.A. & RABENAU, A. What is special about fast ionic conductors? Mater. Res. Bull., 13:1315-25, 1978.
49. HWANG, T.Y.; ENGELSBERG, M.; LOWE, I.J. Nuclear magnetic resonance study of ^{19}F diffusion in lead fluoride. Chem. Phys. Lett., 30:303-5, 1975.
50. HWANG, T.Y.; LOWE, I.J.; LAU, K.F.; VAUGHAN, R.W. Further NMR studies of fluoride ion motion in doped $\beta\text{-PbF}_2$. J.Chem. Phys., 65:912-6, 1976.

51. JOHNSON, R.T.R.; BIEFELD, R.M.; KNOTEK, M.L.; MOROSIN, B.
Ionic conductivity in solid electrolytes based on
lithium aluminosilicate glass and glass-ceramic.
J. Electrochem. Soc., 123:680-7, 1974.
52. KIRK, D.L. & PRATT, P.L. Proc. Br. Ceram. Soc., 9:215.
1967 apud FRIAUF, R.J. Basic theory of ionic transport
processes. In: HLADIK, J. Physics of electrolytes,
N. York, N.Y., Academic, 1972, vol.2, p.153-202.
p.177.
53. KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 5.ed.
N. York, N.Y., John Wiley, 1976.
54. KITTS, E.L.; IKEYA, M.; CRAWFORD, J.H. Reorientation
kinetics of dipolar complexes in gadolinium-doped alkaline-
earth fluorides. Phys. Rev. B, 8:5840-6, 1973.
55. KLEMENT, W. JR Pressure dependence of the diffuse transition
of PbF_2 from DTA in quasi-hydrostatic apparatus.
J. Phys. C (London), 9:L333-5, 1976.
56. KNOWLES, J.T. & MAHENDROO, P.P. Studies of point defects
in SrF_2 crystals by nuclear magnetic resonance. Phys.
Lett.A, 31:385-6, 1970.
57. LAUDISE, R.A. The growth of single crystals. Englewood
Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1970. p.9.
58. LIDIARD, A.B. Kinetics and thermodynamics of point defects.
In: HAYES, W. Crystals with the fluorite structure:
electronic, vibrational and defect properties, Glasgow,
England, Oxford Univeristy, 1974. cap.3. p.101-170.
59. LUCAT, C.; PORTIER, J.; RÉAU, J.M; HAGENMULLER, P.;
SOUBEYROUX, J.L. Étude para diffraction de neutrons de
la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$. Correlations entre
structure et conductivité ionique. J. Solid State Chem.,
32:279-87, 1980.

60. LUCAT, C.; CAMPET, C.; CLAVERIE, J.; PORTIER, J.; RÉAU, J.M.; HAGENMULLER, P. Sur de nouveaux conducteurs anioniques de hautes performances. Mater. Res. Bull., 11:167-72, 1976.
61. LUCAT, C.; SORBE, P.; PORTIER, J.; RÉAU, J.M.; HAGENMULLER, P.; GRANNEC, J. Synthèse et étude de la conductivité anionique de nouveaux électrolytes $M\text{BiF}_4$ (M=K,Rb,Tl). Mater. Res. Bull., 12:145-50, 1977.
62. LYSIAK, R.J. & MAHENDROO, P.P. Nuclear magnetic resonance studies of pure and samarium - doped CaF_2 crystals. J. Chem. Phys., 44:4025-9, 1966.
63. MATAR, S.; RÉAU, J.M.; LUCAT, C.; GRANNEC, J.; HAGENMULLER, P. Synthèse et étude des propriétés de conductivité ionique des phases appartenant aux systèmes $\text{KbiF}_4\text{-BiF}_3$. Mater. Res. Bull., 15:1295-301, 1980.
64. MILLER, J.R. & MAHENDROO, P.P. Spin-lattice relaxation in pure and europium-doped BaF_2 crystals at high and low temperatures. Phys. Rev., 174:369-76, 1968.
65. MOTT, N.F. & GURNEY, R.W. Electronic processes in ionic crystals. 2.ed. N. York, N.Y., Dover, 1964.
66. NAGEL, L.E. & O'KEEFFE, M. In: Fast ion transport in solids, van Gool, W. Editor, p. 165, North Holland, Amsterdam, 1973.
67. NAYLOR, B.F. Heat contents at high temperatures of magnesium and calcium fluorides. J. Am. Chem. Soc., 67:150-2, 1945.
68. NISSEN, D.A. & CARLSTEN, R.W. A solid electrolyte thermal battery. Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico, Jun., 1973 (SC-RR-72 0386).
69. NOLTING, J. não publicado apud HAYES, W. Superionic conductors. Contem. Phys., 19:469-86, 1978, p.481.

70. O'KEEFFE, M. & HYDE, B.G. The solid electrolyte transition and melting in salts. Philos. Mag., 33:219-24, 1976.
71. PFANN, W.G. Zone melting. N.York, N.Y., John Wiley, 1958.
72. POUCHARD, M. & HAGENMULLER, P. Solid electrolyte as a material problem. In: Hagenmuller, P. & van Gool, W. Solid electrolytes. N.York, N.Y., Academic, 1978. cap.12, p.191-9.
73. RÉAU, J.M. & PORTIER, J. Fluorine ion conductors. In: Hagenmuller, P. & van Gool, W. Solid electrolytes. N. York, N.Y., Academic, 1978. cap.19, p.313-32.
74. RÉAU, J.M.; LUCAT, C.; CAMPET, G.; PORTIER, J.; HAMMOU, A. Application du trace des diagrammes d'impedance complexe à la détermination de la conductivité ionique des solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+1}$: Correlations entre propriétés électriques et structurales. J. Solid State Chem., 17:123-9, 1976.
75. RÉAU, J.M.; RHANDOUR, A.; LUCAT, C.; PORTIER, J.; HAGENMULLER, P. Étude des propriétés de conductivité anionique des solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2x+2}$. Mater. Res. Bull., 13:827-33, 1978.
76. REDFIELD, A.G. Nuclear magnetic resonance saturation and rotatory saturation in solids. Phys. Rev., 98:1787-809, 1955.
77. RICHARDS, P.M. Magnetic resonance in superionic conductors. In: Physics of superionic conductors. N. York, N.Y., Springer-Verlag, 1979. cap.6, p.141-73. (Topics in current physics: v.15).
78. RICHARDS, P.M. Nuclear magnetic-relaxation by paramagnetic impurities in superionic conductors. Phys. Rev. B, 18: 6358-71, 1978.

79. SADOC, A. & ALAIN, Y. An neutron diffraction study of disorder in SrCl_2 at high temperature. Solid State Commun., 25:739-41, 1978.
80. SALOMON, M.B. Phase transitions in ionic conductors. In: Physics of superionic conductors. N. York, N.Y., Springer-Verlag, 1979. cap.7. p.175-185 (Topics in current physics; v. 15).
81. SAMARA, G.A. Pressure and temperature dependence of the ionic conductivities of cubic and orthorhombic lead fluoride (PbF_2). J. Phys. Chem Solids, 40:509-22, 1979.
82. SCHOONMAN, J. Retarded ionic motion in fluorites. Solid State Commun., 1:121-31, 1980.
83. SCHOONMAN, J.; EBERT, L.B.; HSIEH, C.-H; HUGGINS, R.A. Ionic motion in $\beta\text{-PbF}_2$. J. Appl. Phys., 46:2873-6, 1975.
84. SHAND, M.; HANSON, R.C.; DERRINGTON, C.E.; O'KEEFFE, M. An S-ray and Raman study of the diffuse transition in SrCl_2 . Solid State Commun., 18:769-72, 1976.
85. SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallogr.B, 25:925-46, 1969.
86. SHEWMON, P.G. Diffusion in solids. N. York, N.Y., McGraw-Hill, 1963.
87. SHORT, J. & ROY, R. Confirmation of defect character in calcium fluoride-yttrium fluoride crystalline solutions. J. Phys. Chem., 67:1860-1, 1963.
88. STEELE, D.; CHILDS, P.E.; FENDER, B.E.F. Defect structure of calcium fluoride containing excess anions: II. Diffuse scattering. J. Phys. C (London), 5:2677-88, 1972.
89. STROCK, H.B. & BATTERMAN B.W. X-ray study of anharmonic vibrations in calcium fluoride. Phys. Rev. B, 5:2337-43, 1972.

90. STROCK, L.W. Z. Phys. Chem., Abt 25, 1934 apud BOYCE, J.B. & HUBERMAN, B.A. Superionic conductors: transitions, structures and dynamic. Phys. Rep. 51:189-265, 1979. p.197.
91. SAWSON et al - NBS Circular 539 5, 1955. Joint Committee on JCDS 6-251.
92. TAMMANN, G. States of aggregation. N.York, N.Y., van Nostrand, D., 1952 apud Strickland-Constable, R.F. Kinetics and mechanics of crystallization. London, Academic, 1968. p.14.
93. TORREY, H.C. Nuclear spin relaxation by translational diffusion. Phys. Rev., 92:962-9, 1953.
94. URE, R.W. Ionic conductivity of calcium fluoride crystals. J. Chem. Phys., 26:1363-72, 1957.
95. VAN GOOL, W. Introduction to the theory of solid electrolytes. In: Hagenmuller, P. & VAN GOOL, W. Solid electrolytes. N. York, N.Y., Academic, 1978. cap. 2. p.9-25.
96. VERNON, S.P.; THAYAMBALLI,; HOGG, R.D.; HONE, D.; JACCARINO, V. Magnetically "tagged" nuclear relaxation in superionic conductors. Phys. Rev. B., 24:3765-71, 1981.
97. VORON'KO, Y.K.; OSIKO V.V.; SCHERBAKOV, I.A. Investigation of the interaction of Nd^{3+} ions in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 crystals (Type I). Sov. Phys. JETP, 28:838-44, 1969.
98. WALDSTEDT, R.E.; DUPREE, R.; REMEIKA, J.P.; RODRIGUEZ, A. ^{23}Na nuclear relaxation in Na - alumina: Barrier height distributions and the diffusion process. Phys. Rev. B, 15:3442-54, 1977.
99. WAPENAAR, K.E.D. & SCHOONMAN, J. Surface degradation of fluoride conducting crystals $MF_2:UF_4:CaF_3$ (M=Ca,Sr,Ba). J. Solid State Chem., 25:31-7, 1978.

100. WAPENAAR, K.E.D. & SCHOONMAN, J. The ionic conductivity of fluorite-structured solid solutions of composition: $MF_2:UF_4:CeF_3$ (M=Ca,Sr.Ba). J. Electrochem. Soc., 126: 667-72, 1979.
101. WILLIS, B.T.M. Neutron diffraction studies of the actinide oxides. II. Thermal motions of the atoms in uranium dioxide and thorium dioxide between room temperature and 1100°C . Proc. R. Soc. A., 274:134-44, 1963.
102. WILLIS, B.T.M. Proc. Br. Ceram. Soc., 1:9-19, 1964. apud CHEETHAM, A.K.; FENDER, B.E.F.; COOPER, M.J. Defect structure of calcium fluoride containing excess anions. I. Bragg scattering. J. Phys. C.(London), 4:3107-21, 1971.
103. WILLIS, B.T.M. The anomalous behaviour of the neutron reflexions of fluorite. Acta Crystallogr., 18:75-6, 1965.
104. WOLF, D. Determination of self-diffusion mechanism from high-field nuclear-spin-relaxation experiments. Phys. Rev. B, 10:2710-23, 1974.
105. WOLF, D. High-field nuclear spin relaxation by a random-walk diffusion mechanism in single crystals. J. Magn. Resonance, 17:1-19, 1975.