

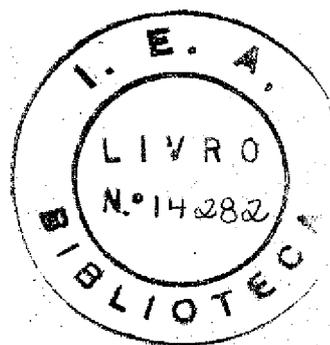
UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
INSTITUTO DE FISICA

DIFUSÃO DE IMPUREZAS BIVALENTES EM HALOGENETOS ALCALINOS
E TOPAZIO NATURAL INCOLOR

Diva Glasser Leme

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Shiguo Watanabe



SÃO PAULO - 1976

AGRADECIMENTOS

Agradecemos- de modo especial:

Ao Prof.Dr. Shiguo Watanabe pela eficiente orientação e pelo interesse demonstrado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecemos ainda:

Ao Prof.Dr. Rómulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade de pesquisa e facilidades oferecidas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado;

Ao Prof.Dr. Spero Penha Morato, pelas proveitosas discussões no decorrer da redação;

À amiga Linda V. E. Caldas, pela leitura e discussão do manuscrito;

À Sra. Ivone A. Murro, pelo serviço datilográfico;

À Srta. Maria de Fátima Francisco, pela confecção das figuras;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas de Iniciação Científica e Aperfeiçoamento I, que possibilitaram a realização de algumas etapas desta pesquisa;

Aos colegas pelas discussões constantes e sugestões apresentadas;

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução do presente trabalho.

RESUMO

Foi realizado um estudo da difusão de íons divalentes em cristais de topázio e de halogenetos alcalinos.

Nos cristais de topázio $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_6$ incolores, os íons Mn^{2+} foram difundidos a diversas temperaturas. A absorção Óptica destes cristais dopados, revelou, em alguns deles, a presença do centro F e de seus agregados F_2 e F_3 . Após irradiação com raios-X e raios- γ . Em experiências realizadas de ressonância paramagnética eletrônica observou-se que, à temperatura ambiente, o espectro do estado predominante do íon Mn (estado agregado) consiste de um morfológico; este foi utilizado na determinação dos coeficientes de difusão a diferentes temperaturas. Foram, também, calculados: o fator de frequência $D' = (2,87 \pm 0,05) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e a energia de ativação de migração $Q = 1,49 \pm 0,04 \text{ eV}$. O fator espectroscópico - g determinado para os diferentes cristais, apresentou valores próximos ao do elétron livre. Deve-se salientar que, pela primeira vez, foi feito um estudo de difusão de impurezas em cristais naturais brasileiros.

Paralelamente, íons Zn^{2+} foram difundidos em cristais de LiF e KCl e os coeficientes de difusão a 400°C foram determinados, utilizando-se a técnica de traçadores para o LiF:Zn e de absorção óptica para o KCl:Zn

ABSTRACT

The diffusion of divalent ions in crystals of natural topaz and alkali halides was investigated.

In the colorless topaz crystals, $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})\text{Si}_6\text{O}_{14}$, Mn ions were diffused at several temperatures. The optical absorption of some of these doped crystals, showed the presence of the F center and its aggregates F_2 and F_3 after irradiation with X- or γ -rays. It was observed from electron paramagnetic resonance that at room temperature the predominant spectra of the Mn^{2+} ion consisted of a single peak due to the aggregate state. This peak was used to determine the diffusion coefficients at different temperatures. The frequency factor of $D_0 = (2,87 \pm 0,05) \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$ and the activation energy due to migration, $Q = 1,49 \pm 0,04 \text{ eV}$, were also obtained. The spectroscopic g - factor, determined for the different crystals, showed values close to the g-value of free electron. This is the first time that a impurity diffusion study was carried out for natural Brazilian topaz.

Parallely to the topaz work, we also diffused Zn ions in LiF and KCl crystals and the diffusion coefficients at 400 C were determined using tracer technique for LiF:Zn⁺⁺ and optical absorption measurement for KCl : Zn⁺⁺

ÍNDICE

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	
1-1	- CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1-2	- O COEFICIENTE DE DIFUSÃO	2
1-4	- DEPENDÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA	7
1-5	- MECANISMOS DE DIFUSÃO	7
1-6	- OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO	9
CAPÍTULO II	- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
II-1	- TRAÇADORES	11
II-2	- ABSORÇÃO ÓPTICA	13
II-3	- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	-15
CAPÍTULO III	- MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
III-1	- MATERIAIS UTILIZADOS	20
III-2	- MÉTODOS DE DOPAGEM E RECOZIMENTO NOS CRISTAIS	22
III-3	- MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO	26
III-4	- MÉTODOS DE MEDIDA	27
CAPÍTULO IV	- DIFUSÃO DE Zn ⁺⁺ EM LiF E KCl	
IV-1	- DIFUSÃO DE Zn ⁺⁺ EM LiF	30
IV-2	- DIFUSÃO DE Zn ⁺⁺ EM KCl	31
IV-3	- DISCUSSÃO	34
CAPÍTULO V	- DIFUSÃO DE Mn ⁺⁺⁺ EM TOPÁZIO INCOLOR	
V-1	- TRAÇADORES	37
V-2	- ABSORÇÃO ÓPTICA	38
V-3	- RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	49
	a) Cálculo da energia de dissociação	49
	b) Largura dos monocromadores	55
	c) Cálculo do fator espectroscópico g	58
	d) Determinação do coeficiente de difusão e da energia de ativação	63
CONCLUSÕES FINAIS		69
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS		72
REFERÊNCIAS		73

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I-1) CONSIDERAÇÕES GERAIS

A difusão tem um papel importante e fundamental em todas as etapas de preparação e transformação dos metais e suas ligas e em todos sólidos cristalinos em geral. Difusão é um processo pelo qual a matéria é transportada através da matéria. Os defeitos nas redes cristalinas podem ser estudados através da observação e análise do transporte dos seus íons. A difusão apresenta um grande interesse do ponto de vista teórico e prático, tanto para o físico do estado sólido como para o metalurgista ou especialista de cerâmicas ou semicondutores.

Os estudos de difusão nos sólidos conduzem diretamente ao estudo da migração dos átomos, migração esta que é analisada em termos de sequências de saltos dos átomos para diferentes posições na rede cristalina. Os estudos destes mecanismos estão ligados aos defeitos cristalinos, e, em particular, aos defeitos pontiformes como as vacâncias e os intersticiais. Os estudos de difusão dão informações sobre as propriedades destes defeitos, particularmente, no que concerne a sua formação e migração. Os problemas de interação entre defeitos pontiformes e átomos estranhos (átomos de impureza em baixa concentração) são estudados diretamente através de medidas das constantes de difusão destas impurezas e permitem uma verificação dos modelos teóricos propostos.

1-2) O COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Durante o aquecimento de um sólido heterogêneo, de uma única fase, a matéria flui de tal forma a decrescer o gradiente de concentração. Se a amostra for aquecida por um tempo longo, ela ficará homogênea e o fluxo de matéria cessará. Admite-se que o fluxo é proporcional ao gradiente da concentração, por analogia com a lei de Fourier para condução de calor, ou com a lei de Ohm para condução elétrica. Escreve-se, portanto:

$$j_x = -D \frac{dc}{dx} \quad \{ 1-1 \}$$

onde, D é o coeficiente de difusão; J é o fluxo de átomos ou a razão de transferência de átomos de um constituinte particular do sistema que se difunde na unidade de tempo, através de um plano de área unitária, perpendicular à direção de difusão x ; $\frac{dc}{dx}$ é o gradiente de concentração da substância que se difunde. Esta equação é chamada primeira lei de Fick.

O fluxo de matéria J tem a dimensão de massa dividida pelo produto (comprimento)²x(tempo) e o gradiente de concentração $\frac{dc}{dx}$, massa por volume dividida pelo comprimento, de modo que:

$$[D] \gg L^2 t^{-1}$$

O coeficiente de difusão é medido, geralmente, em (cm²/s).

No estado estacionário, em cada ponto tem-se $\frac{dc}{dt} = 0$; e, se D não depender de c , $\frac{dc}{dx} = \text{constante}$ (regime permanente).

Se o estado não for estacionário, isto é, se a con-

centração em algum ponto variar com o tempo, pode-se deduzir uma segunda equação diferencial do processo de difusão.

Considera-se, para isso, um cilindro paralelo ao eixo de difusão e de seção unitária. Seja um volume pequeno limitado pelos planos P e P' de abscissas x e x+dx (figura 1.1). O fluxo através de P, J(x), e o fluxo através de P', J(x+dx), são dirigidos da esquerda para a direita. A quantidade de matéria acumulada, por unidade de tempo, num volume dx, é igual à diferença entre o fluxo de entrada J(x) e o fluxo de saída J(x+dx). Durante o intervalo de tempo dt, haverá um acréscimo do número de átomos dado por:

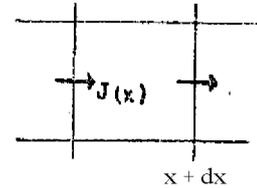


FIG. 1.1

$$J(x) - J(x+dx) dt = - \frac{\partial n}{\partial x} dx dt$$

Esta quantidade é igual a variação do número de átomos num volume dx, ou melhor, dc dx, se dc designar a variação da concentração no intervalo de tempo dt. No ponto x:

$$dc = \frac{\partial c}{\partial t} dt$$

$$- \frac{\partial n}{\partial x} dx dt = dc dx = \frac{\partial c}{\partial t} dt dx$$

Portanto:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

A equação acima é chamada equação da conservação,

Combinando com a equação (1-1) tem-se:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-2)$$

Se D for independente de $c(x, t)$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-3)$$

A equação (1-2) é chamada segunda lei de difusão de Fick.

1 - 3) SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

As soluções da equação (1 - 3) dependem das condições iniciais e das condições de contorno do sistema. As condições iniciais fixam o estado anterior à difusão em $t=0$ e as de contorno contém fatores geométricos, que provem de condições experimentais, tais como, dimensão e condição de continuidade

Em algumas das experiências são usadas amostras do tipo $A/A^*/A$, onde um depósito radioativo fino é colocado entre dois sólidos A . As curvas de difusão $c(x)$ são simétricas em relação ao plano mediano do depósito e se alargam em função do tempo, conservando uma área constante, que é igual à quantidade de átomos radioativos depositados inicialmente. Se a espessura do depósito radioativo for muito pequena em comparação com \sqrt{Dt} , a solução analítica será simplificada e as curvas $c(x)$ serão curvas gaussianas (Figura 1.2).

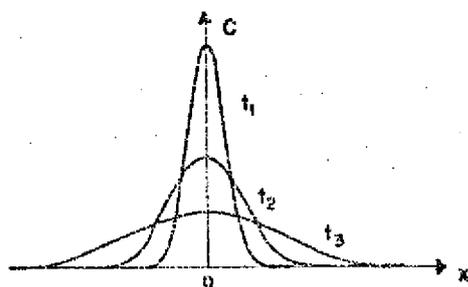


FIG. 1.2 Curvas de concentração em função da penetração para intervalos de tempo crescentes

As condições iniciais são tais que, para $t=0$, $c=0$ em todos os pontos, exceto em $x=0$, onde a quantidade de átomos é S . A solução é então dada por:

$$c(x,t) = \frac{2S}{\sqrt{4Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (111)$$

Frequentemente, as amostras são constituídas pelo sistema A^*/A (condição de meio semi-infinito), isto é, um depósito extremamente fino de isótopo radioativo é colocado sobre uma face plana da amostra A . A solução geral da equação de difusão, neste caso, será o dobro da equação (1-4).

Pode-se ter um outro arranjo experimental em que se usa uma amostra A , semi-infinita, justaposta a uma amo-

R u n i f A v « m ú n t p a f i u a f " ? 1 n f i o .

$$c = c_0 \quad \text{para} \quad -\infty < x < 0, \quad \text{em} \quad t=0$$

$$c = 0 \quad \text{para} \quad 0 < x < \infty, \quad \text{em} \quad t=0$$

Neste caso, a solução é mais complexa. Será a integral da solução (1-4), pois, para $x < 0$ considera-se uma superposição de camadas finas. Segue-se, então, que:

$$c(x,t) = \frac{f}{\sqrt{4Dt}} G\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (1-5)$$

onde $G(u)$ é a função erro dada por:

$$G(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv$$

A função (1-5) está representada na figura (1.3).

FIG. 1.3 - Representação da função $c(x,t) = c_1 - \frac{c_1 - c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right)$.

Obtem-se uma outra solução quando se tem uma concentração constante c_0 do elemento difusor na superfície. Esta condição será obtida se a superfície for mantida numa atmosfera, onde este elemento se encontra a pressão parcial constante. Solução, neste caso:

$$c(x,t) = c_1 - \frac{c_1 - c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \quad (1-6)$$

A função $\operatorname{erfc}(u)$ é uma função ímpar: $\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u)$. Para x próximo de zero, ela pode ser considerada como uma reta de inclinação $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$. Quando x tende para infinito, a função $\operatorname{erfc}(u)$ tende assintoticamente para 1. A função $\operatorname{erfc}(u)$ é denominada $\operatorname{erfc}(u)$ e a função $1 - \operatorname{erfc}(u)$ é chamada de $\operatorname{erfc}(u)$. A equação (1-6) pode ser reescrita:

$$c(x,t) = c_1 - \frac{c_1 - c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \quad (1-7)$$

Os recozimentos para a difusão são efetuados a vácuo ou sob atmosfera controlada. Após o tratamento térmico, pode-se medir a concentração $c(x)$ em função da distância x através da amostra em que se processou a difusão. Se a eis-

tribuição da concentração obedecer a equação (1-4), por exemplo, o gráfico de $\log \frac{c(x)}{c_0}$ versus x^2 será linear, com um coeficiente angular dado por $-\frac{D_0}{4x^2}$ resultando da T o valor do coeficiente de difusão a temperatura particular de T_0 (K).

1-4) DEPENDÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura pode ser expressa pela equação do tipo Arrhenius:

$$D_0 = \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (1-8)$$

onde: D_0 = coeficiente de difusão (cm^2/s)

$D_0 \sim$ fator de frequência (cm^2/s)

Q = energia de ativação (cal/mole)

R = constante universal dos gases ($1.985 \text{ cal/mole} \times$
 $\times \text{deg}^{-1}$)

T = temperatura (K)

A expressão (1-8) é uma fórmula empírica.

1-5) MECANISMOS DE DIFUSÃO

Em princípio, há mais de um mecanismo explicativo do fenômeno da difusão de um íon estranho num cristal. O mecanismo predominante dependerá da energia de ativação de migração.

A) a troca direta entre o íon difusor e um íon da rede é um possível mecanismo, desde que o íon de impureza entre na rede substitucionalmente. Os cálculos mostram que

a energia necessária para a troca de posição de um cation e de um anion, num cristal de KCl, e da ordem de 15 eV, enquanto que os valores medidos são da ordem de 2,5 eV. Quando um cation é substituído por um ion estranho, a energia envolvida na troca direta da posição entre este e um anion é* ainda da ordem de 15 eV e, o valor medido, da ordem de 2,5 eV. Portanto, visivelmente, o mecanismo de troca direta não é* operante.

B) Outro mecanismo possível consiste no transporte do Ton de impureza por salto deste nas vacancias existentes na rede.

Por questão termodinâmica^, em uma dada temperatura T, um certo número n_p de ions da rede podem sair da sua posição na rede cristalina e ocupar uma posição intersticial. Cada par, vacancia-intersticial, assim formado, chama-se par ou defeito Frenkel^^. Este tipo de defeito é" predominante nos halogenetos de prata, entrando Ag^+ na posição intersticial e deixando uma vacancia na posição antes ocupada por aquele ion(^).

Em outros cristais, os ions que ocupam a posição intersticial tem uma meia vida pequena, porque a energia de migração, sendo baixa, principalmente devido ao termo de repulsão do tipo Born-Mayer, permite que migrem para a superfície do cristal. Por questão de neutralidade de carga, cada vacancia catiônica se associa a uma vacancia anionica, formando um par ou defeito Schottky^'. Mott e Littleton^ calcularam as energias de formação de defeitos Frenkel e Schottky para o NaCl. Os resultados mostram que a energia de formação de defeitos Schottky é menor; por consequência, sua existência é* mais provável.

Qualquer que seja o tipo de defeito predominante, o mecanismo mais aceito, para difusão de um íon divalente num cristal de halogeneto alcalino, é o salto da impureza para a vacância adjacente, deixando atrás outra vacância. É preciso notar aqui que um íon divalente, num cristal de halogeneto alcalino, carrega consigo uma vacância cationica para compensar sua carga em excesso. O mecanismo aqui descrito chama-se mecanismo de Vacância.

C) Um terceiro mecanismo, chamado Intersticial, não é predominante nos cristais de halogenetos alcalinos, porque o íon divalente estranho não entra intersticialmente. Se pudesse ocupar uma posição intersticial, exigiria a saída de dois cations da rede para se manter a neutralidade de carga. Uma configuração deste tipo é, porem, altamente instável. Para os cristais de AgCl e AgBr, foi demonstrado que, a alta temperatura, o mecanismo intersticial indireto é o mais provável e, a baixa temperatura, o mecanismo de vacância (vacâncias introduzidas por impurezas divalentes, e não vacâncias térmicas).

1-6) OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Pretendeu-se realizar, neste trabalho, estudo da difusão de íons divalentes em cristais.

No capítulo IV foram determinados os coeficientes de difusão do Zn^{+2} nos cristais de LiF e KCl. Com o cristal de LiF:Zn foi utilizado o método dos traçadores e com o de KCl:Zn a técnica de absorção ótica.

Os efeitos produzidos pela difusão do Mn em cristais de topázio natural incolor foram tratados no capítulo V.

Neste capítulo foram efetuadas experiências, utilizando-se três técnicas experimentais: traçadores, absorção Ótica e ressonância paramagnética eletrônica. Algumas medidas foram realizadas visando a compreensão do mecanismo de difusão do manganês no cristal. Foi determinado também o coeficiente de difusão e a energia de ativação de migração utilizando principalmente medidas de ressonância paramagnética eletrônica.

CAPITULO II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS

Quando se introduz um ion estranho ali o valente num cristal iônico, para haver compensação de carga, defeitos puntiformes são produzidos na rede, que, em geral, são uma vacância e um intersticial. A vacância produzida tem uma carga efetiva igual em valor, mas, de sinal oposto ao do Ton de impureza.

Os efeitos da introdução de impurezas num cristal ionico e o próprio processo de difusão podem ser estudados usando-se as seguintes técnicas de medida:

- 1) Traçadores
- 2) Absorção utica
- 3) Ressonância Paramagnetica Eletrônica

II-1) TRAÇADORES

O método dos traçadores é o que utiliza isótopos radioativos. A sensibilidade deste método é tal que, se pode realizar uma experiência a "diluição infinita", isto e, quando a concentração do elemento a ser difundido é pequena e quando durante o seu percurso de migração este átomo não tem probabilidade apreciável de se chocar com outro átomo. Em outras palavras, este átomo vai se deslocar no cristal puro, num campo de força praticamente constante.

Os isótopos radioativos são formados pelo bombardeio de partículas nucleares; sua identificação e feita por meio da natureza da radiação, das energias que emitem e pela

determinação de suas meias-vidas.

A medida da atividade, neste trabalho, foi feita por espectrometria de raios-gama, com detetor de cintilação de NaI(71) ou detetor de Ge(Li).

A determinação quantitativa é feita pelo cálculo da área do pico correspondente a sua energia, no espectro de raios-gama da amostra, em comparação com o espectro padrão do mesmo elemento. A amostra padrão e irradiada junto com a amostra propriamente dita, de tal forma que, ambas são submetidas ao mesmo fluxo de nêutrons. As atividades induzidas no elemento contido na amostra e no padrão são proporcionais as respectivas massas.

As reações com nêutrons térmicos tem, de modo geral, seções de choque mais altas que com outras partículas nucleares, sendo esta uma das razões principais pelas quais a ativação com nêutrons térmicos tem sido usada com maior frequência.

Ao se irradiar um elemento químico com nêutrons térmicos num reator, o elemento que se forma após um intervalo de tempo t tem sua atividade dada por:

$$A = \frac{1,62 \times 10^{-4} \times \phi \times \sigma \times m}{10^3 \times M} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{1/2}}\right) \right) \quad \text{onde}$$

A = atividade específica produzida (mCi)

ϕ = fluxo de nêutrons (nêutrons/cm² x seg)

σ = seção de choque para captura (barns)

m = massa do isótopo produzido (gramas)

M = massa atômica do elemento irradiado (gramas)

t = duração da irradiação
medidas na mesma unidade de tempo

$T_{1/2}$ = meia-vida do isótopo formado

Para $t < 0.1 T_j$ a equação pode ser simplificada:

$$A - \hat{> 3 x \wedge x g x t x n i$$

$$i o' x M x T i$$

$$\bullet T$$

Através desta relação, pode-se concluir que a atividade é diretamente proporcional a concentração da impureza difundida na amostra, que é igual à massa do isótopo em estudo.

11-2) ABSORÇÃO ÓTICA

Denomina-se "centro de cor" a uma configuração eletrônica associada a defeitos da rede cristalina, tais como, vacâncias e impurezas ou aglomerados destes, que causam a absorção de fótons numa região do espectro para a qual o sólido é ordinariamente transparente. A absorção Ótica (A_O) resulta, essencialmente, da transição do elétron (ou buraco) de estado fundamental dessa configuração eletrônica para um estado excitado, causado pela absorção de um foton da luz incidente.

A presença de um centro de cor no interior de um sólido pode ser notada através de medidas de absorção ótica. Estas medidas consistem em se incidir luz sobre dois cristais, um dos quais contém centros de cor e o outro não e que serve de referência. Se I_0 for a intensidade da luz transmitida pelo cristal incolor e I , a intensidade transmitida pelo cristal colorido, a intensidade de luz no interior do cristal de coloração uniforme será expressa por:

$$I = I_0 e$$

onde ct é a constante de absorção Ótica e x é a distancia percorrida pela luz no cristal.

A densidade Ótica é definida:

$$DO = \log_{10} \frac{I_0}{I} = 2 \cdot \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (11-1)$$

A constante de absorção Ótica a pode ser determinada pela seguinte relação:

$$a = \frac{2.303}{x} \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{2.303}{x} \log_{10} DO \quad (11-2)$$

A densidade ótica ou a constante de absorção a é uma função da energia do fóton ou, equivalentemente, do comprimento de onda da luz incidente. A curva de DO como função de energia do fóton (ou A), denominada espectro de absorção ótica, caracteriza a absorção do centro. A densidade Ótica apresenta valores máximos para certas energias dos fótons, correspondendo a absorção de luz daquelas energias, cada pico formando uma banda de absorção.

Admitindo que os centros de absorção ótica não interagem entre si, a área sob a curva de absorção é diretamente proporcional a concentração dos centros. Smakula[^] deduziu uma expressão, relacionando a altura e a largura da banda de absorção Ótica com o número de centros de cor correspondente:

$$Nf = \frac{9\pi n^2 c}{2 e^2 (n^2 + 2)^2} H \frac{a}{x} \quad W = 1,29 \times 10^{17} \frac{a}{(n^2 + 2)^2} W \quad (11-3)$$

onde: N = número de centros por cm^3

f = intensidade do oscilador (para fins de aplicação, uma constante de proporcionalidade)

m_e , e = massa e carga do elétron

c = velocidade da luz

n = índice de refração do cristal para a energia do pico de absorção ótica

ϵ_{max} = constante de absorção Ótica na posição do pico da banda, (cm^{-1})

W = largura da banda na meia altura (eV)

Para temperatura constante, W é constante; neste caso, $N.f$ será proporcional a ϵ_{max} , que é a grandeza física mais facilmente mensurável.

11-3) RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma outra técnica da absorção de energia, que tem algumas propriedades em comum com a técnica de espectroscopia ótica. Nos dois casos, a radiação eletromagnética atravessa a amostra e mede-se a frequência em que ocorre a absorção máxima. Quando um fóton de energia $h\nu$ é absorvido, os níveis de energia do centro de absorção estão relacionados por:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

A absorção de RPE ocorre somente quando se aplica um campo magnético, indicando que a absorção está relacionada com a presença de dipolos magnéticos na amostra. Cada elétron possui um momento magnético associado ao seu spin e outro, ao seu movimento angular orbital. Todos eles contribuem para a ressonância paramagnética.

A energia potencial de um dipolo magnético colocado em um campo magnético uniforme H é:

Considere-se um elétron livre, cujo único momento magnético é aquele associado ao seu spin. Aplicando-se um campo magnético externo H estático, a componente S_z do spin, na direção de \vec{H} , poderá tomar o valor $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$ na unidade de $\frac{e\hbar}{2m_e c}$. Aplicando-se agora um campo magnético circularmente polarizado de frequência ν , num plano perpendicular a H , terão lugar transições que satisfaçam $\Delta m_s = \pm 1$. A condição para que isto ocorra é que a energia quântica do fóton produzida pelo campo circularmente polarizado seja igual a diferença entre as energias dos dois estados, isto é, $2\mu_B H$. O momento magnético do spin é igual a $1,0011596 \mu_B$, onde μ_B é o magneton de Bohr, igual a $\frac{e\hbar}{2m_e c}$.

A condição de ressonância é dada por:

$$h\nu \sim g \mu_B H \quad (11-4)$$

onde g é o fator espectroscópico, igual a 2,0023 para um elétron livre.

Em geral, um elétron desemparelhado faz parte de um átomo, íon ou radical, e pode também ser armadilhado no sólido, de alguma maneira. Por esta razão, estará sujeito a outras forças além da relacionada com campo magnético externo. Neste caso, o fator de espaçamento espectroscópico g não é necessariamente igual a 2,0023.

A ressonância paramagnética eletrônica fornece a concentração de defeitos paramagnéticos, simetrias de defeitos na rede, estados de valência de certos íons de impureza e outras informações acerca da vizinhança da entidade paramagnética.

Num estudo da ressonância paramagnética eletrônica

do Mn em NaCl, l'atkins' ' encontrou cinco tipos diferentes de espectros. Estes foram atribuídos aos Tons de Mn²⁺ em estado agregado ou precipitado, aos Tons isolados que não estão perto de nenhum defeito, aos Tons de Mn²⁺ ligados as vacâncias cationicas nas posições de primeiros vizinhos, aos Tons de Mn²⁺ ligados às vacâncias cationicas nas posições de segundos vizinhos, e aos Tons de Mn²⁺ emparelhados com impureza química. A temperatura ambiente, o estado precipitado é o predominante.-

Enquanto o manganês se difunde a altas temperaturas os Tons são introduzidos substitucionalmente na rede; estes mesmos Tons se precipitam quando a temperatura é reduzida a 25°C. O espectro do estado precipitado consiste de um monopico e pode ser usado para medir a concentração do Ton de manganês produzido na região do cristal, em que se processou a difusão.

A relação entre o número de entidades paramagnéticas N e o sinal ressonante é dado por:

$$N = \left(\frac{B}{T} \right) \frac{1}{X d H} \quad (11-5 s)$$

onde B ⇒ constante de proporcionalidade, que depende do aparelho

- temperatura absoluta

~ amplitude da componente magnética da microonda de excitação

- frequência de ressonância

X * amplitude da linha de absorção

H - campo magnético estático

Mantendo-se, no espectrómetro, aproximadamente cons

tantes os parâmetros experimentais, em cada medida observa-se que a variação do termo entre parênteses é mínima. K temperatura ambiente, a variação em T pode ser desprezível, Portanto, sem introduzir muito erro, a equação acima pode ser aproximada para:

$$N = b / \chi dH \quad (11-6)$$

onde b é uma nova constante. Obtém-se, assim, a concentração de entidades paramagnéticas na amostra, integrando-se o espectro de ressonância.

Como o espectro obtido é uma aproximação da primeira derivada da curva de absorção, é necessário fazer-se uma dupla integração para o cálculo da área sob esta curva. Utilizou-se, para isto, o método numérico desenvolvido por Wyard¹¹.

O espectro de RPE, na forma em que é registrado no aparelho, foi tomado como ponto de partida. Foram divididos os intervalos do campo magnético, em que aparece o sinal, em n intervalos menores, cada um com um comprimento h . Determinou-se, em seguida, para cada intervalo, o valor y da ordenada no centro do mesmo.

Após uma primeira integração, obtém-se um polígono que se aproxima da curva de absorção. A área sob esse polígono é calculada por uma segunda integração. Essa área é uma aproximação da dupla integração e vale:

$$a = \frac{1}{2} h^2 \sum_{r=1}^n E (2n - 2r + 1) \chi$$

onde r designa o r -ésimo intervalo em que foi dividido o cam

potencial magnético. Aplicando-se a esse valor o fator de correção $\frac{h^2}{2}$, devido a um possível deslocamento da linha-base, obtém-se a seguinte equação.

$$A = \frac{h^2}{2} \sum_{r=1}^n y_r \quad (11-7)$$

onde foi suposto que houve um deslocamento de razão constante da linha-base.

A equação (11-7) foi utilizada na preparação de um programa de computador, com o qual foram calculadas as áreas sob as curvas de absorção das amostras estudadas. O erro médio introduzido pela utilização dessa fórmula é de 5%, quando o intervalo h é um quarto da largura de linha. Esse erro decresce à medida que se decresce o valor de h .

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

U i - "1) MATFRTAT S IITTI T7AnfK

Neste trabalho» foram empregados cristais sintéticos e naturais; os sintéticos, produzidos pela Harshaw Chemical Co. (U.S.A.) e os naturais (amostras de topázio), encontrados no Brasil.

Os cristais sintéticos de LiF e KCl são considerados nominalmente puros, pois, apresentam impurezas da ordem de 1 ppm ou inferior.

O topázio é um cristal duro (índice 8 na escala de dureza) e se cliva perfeitamente ao longo do plano (001). A estrutura é baseada no sistema ortorrômbico, grupo espacial D^4h (Pbnm). Os parâmetros da célula elementar são, em média: $a = 4,65 \text{ \AA}$, $b = 8,80 \text{ \AA}$ e $c = 8,39 \text{ \AA}$ \ $\left(\frac{c}{a} \right) \geq$,

A composição deste cristal, de fórmula $Al^{1+}(F,OH)_2SiO_4$, varia em função do teor de íons de OH^{TM} . Alguns autores 1,2,3,4 , mostraram que os parâmetros da célula elementar e o ângulo $2V$ dos eixos óticos estão diretamente ligados K razão $\frac{[F]}{[F] + [OH]}$, o parâmetro b , por exemplo é* aproximadamente igual a $8,79 \text{ \AA}$ para as amostras de topázio ricas em fluor, ele aumenta progressivamente com a substituição crescente de F por OH.

A estrutura do topázio apresenta um empilhamento do tipo ABAC de camadas de ânions de oxigênio, alternadas com camadas mistas de composição F,OH . Estas camadas são paralelas ao plano (010). Os cátions de alumínio ocupam 1/3 das posi-

ções da rede octaédrica e os cations de silício 1/12 das posições da rede tetraédrica'. A estrutura e um encadeamento de octaedros Alumínio-Flúor-Oxigênio ligados por tetraedros de SiO_4 , como pode ser visto na figura III.1.

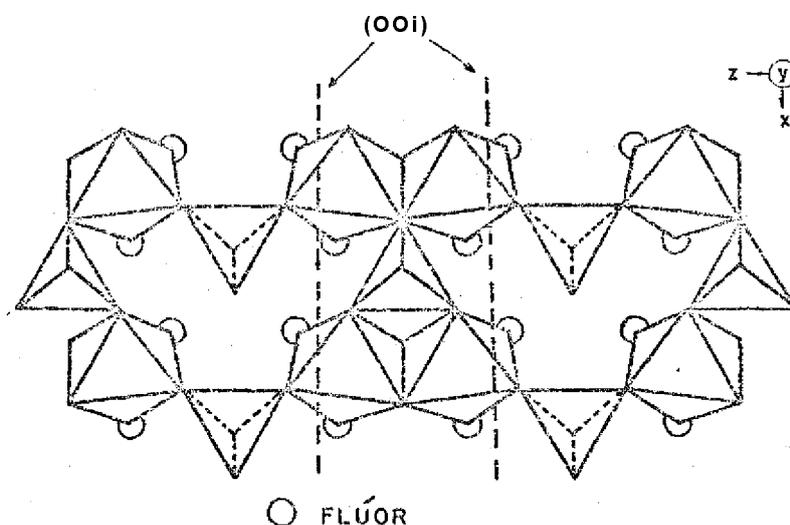


FIG. III.1 - A unidade estrutural e baseada em cadeias de octaedros de AlO^{F} , e tetraedros de SiO^{O}

As camadas perpendiculares, ao eixo $[010]$ são ricas em flúor e são fortemente deformáveis pela substituição de radicais de OH^- de tamanho maior. Esta substituição provoca uma diminuição dos ângulos dos eixos Óticos, pois, a grande polarizabilidade do radical OH^- aumenta os índices de refração n^2).

A estrutura de cadeias (figura III.1) pode explicar a facilidade na sua clivagem ao longo do plano (001). Há ruptura das ligações Al-O e Al-F sem que as ligações fortes Si-O sejam afetadas.

Foi feita a análise espectrográfica qualitativa* do

* Agradecemos ao Dr. Antonio Roberto Tordello, da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, por esta análise,

crystal de topázio incolor, tendo sido detetados:

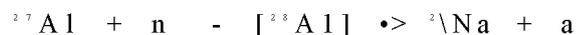
- Maiores constituintes: Al e Si

- Traços: Ge, Ag, Cu, Pb, Fe, Ti

Dickinson e Moore (1964) encontraram, por meio da análise espectrográfica, impurezas de B, Ca, Cu, Ga, Ge, Fe, Pb, Mg, Na, Ti em diferentes amostras de topázio incolor brasileiro.

Com o objetivo de verificar as impurezas que poderiam interferir no cálculo do coeficiente de difusão, utilizando o método dos traçadores radioativos, foi feita também a análise por ativação qualitativa. Os cristais foram irradiados com nêutrons no reator IEA-RI. O multicanal utilizado foi o da Hewlett Packard com 8192 canais, cujo detetador é o cristal de Ge-Li. Os elementos detetados foram: Cu, Ga, Na, Y, Si, Mg.

Ao se irradiar as amostras de topázio com nêutrons, ocorrem as seguintes reações nucleares predominantes com o alumínio:



Os elementos detetados Na e Mg tanto podem ser provenientes da reação acima como também podem ser impurezas do cristal. Escolheu-se, para ser difundidas amostras, um elemento cujo radioisótopo formado pela reação (n,Y) não coincidissem com as energias das impurezas determinadas.

1.2) MÉTODOS DE DIFUSÃO E RECOCIMENTO NOS CRISTAIS

Os monocristais da Harshaw Chemical Co. (U.S.A.) foram recebidos com as seguintes dimensões: LiF (1,3 * 1,0 * 1,0 cm)

x 0,8 cm") e KCl (1,2 x 1,0 x 1,0 cm³), Foi depositada uma camada fina de Zn numa das faces destes cristais, por evaporação a vácuo, numa câmara sob pressão de 10⁻⁵ mm de Hg. A evaporação deu-se por aquecimento do Zn, quando em contato com um recipiente de Mo, que é aquecido pela passagem de uma corrente. Em seguida, os cristais foram encerrados em tubos de pyrex, sob vácuo e mantidos a temperatura de 400°C, durante 948 horas.

Nos cristais de topázio foi utilizado o MnCl₂ • 4H₂O para as experiências de difusão. Primeiramente, foi aquecido o MnCl₂•4H₂O a 200°C para eliminar a água de hidratação, obtendo-se, como consequência, o composto anidro MnCl₂.

As amostras de topázio com dimensões aproximadas de 1,0 x 1,0 x 1,0 cm³ foram encerradas juntamente com o MnCl₂ em p5, em tubos de pyrex sob vácuo, e mantidas a temperatura de 600°C. Estes cristais, a esta temperatura, partiram-se na direção do plano (001), rompendo-se as ligações Al-O e Al-F. A concentração de MnCl₂ colocada no tubo de pyrex foi maior que a concentração utilizada em outros cristais preparados, pois, as amostras ficaram totalmente imersas na solução durante o recozimento. Estes cristais foram denominados B; o tempo total de recozimento foi de 318 horas.

Devido à facilidade na clivagem ao longo do plano (001), os demais cristais de topázio foram recozidos gradativamente até 600°C, para evitar que, durante o recozimento de difusões se partissem.

Foram depositadas camadas finas de MnCl₂ entre dois cristais de topázio de dimensões aproximadas de 1,5 x 0,3 x 0,5 cm³. Para que as amostras ficassem fixas, foram feitos pequenos suportes de quartzo que se ajustassem a elas.

Os cristais, com os suportes, foram encapsulados em tubos de quartzo sob vácuo e mantidos a altas temperaturas.

As temperaturas e os tempos de recozimento das amostras foram os seguintes :

AMOSTRA	TEMPERATURA DE DIFUSÃO (°C)	TEMPO DE RECOZIMENTO t(seg.s)
A	650	6,8 10 ⁵
C	630.	1,7 10 ⁶
D	630	1,7 10 ⁶
E	765	1,0 10 ⁶
F	709	3,6 10 ⁵
G	940	6,7 10 ⁵

Algumas destas amostras foram cortadas ou lixadas em lâminas paralelas S direção de difusão, a fim de serem introduzidas em tubos de diâmetros de 3mm para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica. No decorrer do trabalho, estas lâminas serão identificadas com uma notação alfanumérica do tipo Ly, onde L representa uma letra do alfabeto e y, um numero.

Para o recozimento das amostras foi construído um forno cilíndrico, cujas características estão enumeradas na figura III.2. A fonte de aquecimento utilizada foi um Vari-volt - tipo VM-130.que foi calibrada ate atingir a temperatura adequada. Foi também utilizado um controlador de temperatura, modelo Mark X da firma T.T.A.. (Thermal Technology Associates), cujo erro na medida da temperatura é da ordem de 0,2°C. Para acompanhar os recozimentos das amostras, foram utilizados termopares de Ni - Cr - Ni» acoplados a um multímetro digital. O erro de leitura associado ao multí-



Fig. III-2 - Corte longitudinal

- I. Tubo de coabuntão - üardenwnnfer Berlin (2,5 x 3,1 x 60cm)
- 4
- II. Tio aquecedor Kauthal - 0 - 1 «ra - P "1,5 x 10 0 x cm
- III. Material para cobertura tio fio aquecedor (resistência) - Piacihor Al
- IV. Material para isolação térmica •• Diatomit*
- V, Cobertura cilíndrica do forno - ferro
- Vi. Cobertura pia.ua tio forno - ferro
- Vil. Tinha do centro

metro, com fundo de escala 10mV, foi de $\pm 0,005\text{mV}$,

111-3} MÉTODOS DE IRRADIAÇÃO

Nas irradiações com raios-X, foi utilizado o aparelho Rigaku Denki Kogyo Co«, Ltd, que possui um alvo de tungstenio e opera a 50 KVp. Em todas as irradiações, foram usados filtros de alumínio, de 1mm de espessura, a fim de eliminar suas componentes de baixa energia.

As irradiações com raios- γ foram feitas com uma fonte de ^{37}Cs *. Esta fonte é montada de modo a permitir a irradiação simultânea de várias amostras. A uma distância de 10 cm, a razão de exposição desta fonte é cerca de 900R/h. A reprodutibilidade nas irradiações foi cerca de 5%, medidas estas já realizadas por Okuno^{^^}.

Nas irradiações com nêutrons, foi utilizado o Reator IEA-R1 do Instituto de Energia Atômica. O valor do fluxo de nêutrons varia com a posição nos tubos de irradiação, para as diversas configurações dos elementos combustíveis, utilizados no momento da irradiação. Nas irradiações por um período menor que 20 minutos, foi utilizada a Estação n^o 1, onde o fluxo é cerca de 5×10^{12} nêutrons/cm² x seg e, nas irradiações superiores a 8 horas, no "Elemento de Irradiação de Fontes a Seco" (EIFS), onde o fluxo de nêutrons é cerca de 10^{13} nêutrons/cm² x seg.

* Essa fonte pertence ao Departamento de Biologia do Instituto de Biociências da USP, ao qual agradecemos pela permissão de utilizá-la.

irradiadas a temperatura ambiente

111-4) HtT0D03 uEHEDIDA

a) Espectro de raios-gama emitidos

Nas medidas dos espectros de raios-gama emitidos, após a irradiação com nêutrons, foi utilizado o Multichannel Analyser 5401, fabricado pela "Hewlett Packard". As medidas foram realizadas utilizando-se o detector de Ge(Li) (onde a resolução é de 1 keV por canal) ou o detector, tipo poço, de NaI (Tl).

b) Absorção ótica

Nas medidas de absorção ótica foi utilizado o espectrofotômetro Carl-Zeiss, modelo DMR-21, de feixe duplo, que abrange o intervalo de 4000 a 53000 cm^{-1} (2500 a 190 nm) e que mede densidade ótica em função do número de onda. A incerteza na medida é 0,01 em unidades de densidade Ótica.

Nas medidas à temperatura do nitrogênio líquido, foi utilizado um criostato Ótico*. Este criostato está acoplado a um sistema de vácuo dinâmico, montado numa estante móvel, para maior facilidade de adaptação aos diversos aparelhos do laboratório.

Para as medidas na região do infra-vermelho, foi utilizado o espectrômetro Perkin-Elmer 180, de feixe duplo, que abrange de 4000 a 200 cm^{-1} (2,5 μ a 50 μ).

* Este criostato foi construído pelo Dr. Spero Penha Morato, da Coordenadora de Tecnologia e Ciência de Materiais, a quem agradecemos a colaboração durante seu uso.

c) $\text{H}^{\text{m}} \text{X}^{\text{i}} \text{H}^{\text{m}} \text{L}^{\text{i}} \text{a}$ eletrônica

Nas medidas de RPE, utilizou-se o espectrômetro JES ME-3, produzido comercialmente pela JEQL Ltd. O espectrômetro opera na banda X, isto é, a onda gerada pelo klystron tem frequência de 9,4 GHz. A cavidade de ressonância cilíndrica empregada, designada por JES-UCX-2, e do tipo reflexão. O campo magnético aplicado à amostra é fornecido por um eletroímã, que gera um campo homogêneo entre suas peças polares. No intervalo de 600 mm que separa os polos do eletroímã, a intensidade do campo pode variar entre 500 e 13500 gauss.

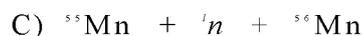
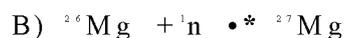
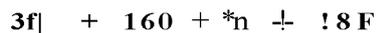
Para a variação de temperatura, foi empregada a cavidade JES-UCX-2 a qual se anexou o adaptador JES-UCT-2AX. A temperatura desejada é alcançada e mantida constante pelo controlador JES-VT-3A, que dispõe de um termopar, colocado nas proximidades da amostra.

Nas medidas quantitativas de RPE, os parâmetros instrumentais são muito importantes; a escolha dos valores desses parâmetros obedeceram os seguintes critérios.

- i) O ganho da amplificação foi escolhido de maneira que o sinal, por um lado, não excedesse o fundo de escala do registrador e, por outro lado, não fosse nem demasiadamente reduzido, nem confundido com o nível do ruído da medida;
- ii) a largura de modulação foi sempre menor que a largura de linha de sinal. Nesta situação, a forma da curva não se modifica e a área sob a curva de absorção deve ser proporcional ao valor da modulação;
- iii) os valores da potência da microonda variaram entre 2,0 mW e 4,0 mW;

o produto entre a constante de tempo do circuj_ to e a razão de varredura do campo, satisfize- ram a condição de ser muito menor que 1, pois, do contrário, 'podcria haver uma distorção do espectro (decrécimo da amplitude do sinal, a- largamente da. Inha- deslocamento da posição de mudança de sinal da derivada).

Para o estudo da difusão de Zn⁺⁺ em Li F, usou-se o método dos traçadores. Após o intervalo de tempo considerado suficiente para se ter Zn difundido no cristal (ver capítulo 111-2), a amostra foi irradiada com neutrons térmicos durante 24 horas, no reator IEA-R1. O isótopo de ⁶⁶Zn, de abundância natural 48,89%, captura um nêutron térmico e da origem ao ⁶⁶Zn ativo, emissor de raios-gama, de energia 1,119 MeV e meia-vida, 245 dias. No material aqui usado, ocorreram também as seguintes ativações:



O radioisótopo ¹⁸F tem uma meia-vida igual a 1,87 horas e emite raios- β^+ de 0,511 MeV, enquanto que o ²⁷Mg emite raios- γ de 0,18, 0,834 e 1,015 MeV com meia-vida de 9,5 min.; o ⁵⁶Mn emite fôtons de 0,845, 1,81, 2,13, 2,65 e 2,98 MeV, com meia-vida de 2,58 horas.

Assim, é necessário esperar-se um intervalo de tempo suficiente (1 mes) para que a atividade desses radioisótopos tenha decaído, a fim de se iniciar a medida da desintegração do ⁶⁶Zn, principalmente porque a quantidade de Zn difundido é muito pequena.

As amostras de LiF:Zn⁴⁴ foram lixadas até aproxima-

damante lmm em cada face, para serem eliminados os efeitos de superfície.

A atividade específica $A(x)$ do indicador radioativo, num plano semi-infinito, e função da distancia x a superfície, segundo a relação:

$$A(x) = \frac{-Lz}{ATuT} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) = A_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

onde $A(x)$ é a atividade da impureza a uma distancia x da superfície e A_0 é a atividade inicial.

O coeficiente de difusão é determinado a partir desta expressão, medindo-se a atividade cada vez que a amostra é lixada e pesada (conservando-se as faces paralelas). Para as contagens, foi utilizado o detetor de NaI(Tl) acoplado ao analisador multi canal de 8T92 canais.

Na figura IV.1, ve-se o grafico de $\ln\left(\frac{A(x)}{A_0}\right)$ em função de x^2 (cm^2), que é uma reta e cujo coeficiente angular permite a determinação do coeficiente de difusão, que, neste caso, é igual a $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

IV-2) DIFUSÃO DE Zn^{64} EM KCl

O cristal de KCl:Zn não foi irradiado com neutrons térmicos devido a formação de radioisótopos do potássio (^{40}K e ^{42}K), que interferem nas medidas tornando o cristal muito ativo. De fato, o isótopo ^{40}K , de abundância isotópica 93.1%, captura um neutron e dá origem ao radioisótopo ^{40}K (com meia-vida de $1,27 \times 10^9$ anos), emissor de raios-gama com 1,46 MeV; e o isótopo ^{41}K , de abundância isotópica de 6,88%, dá origem

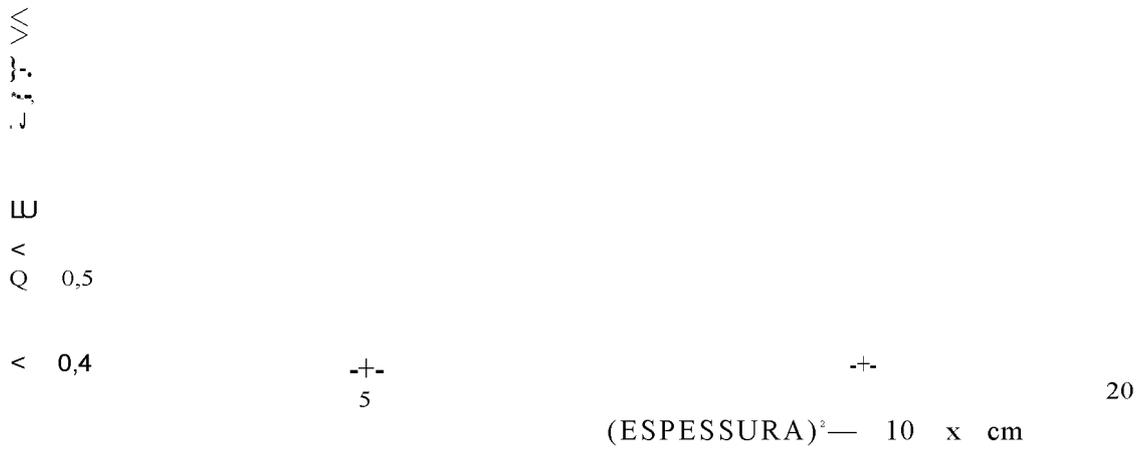


Fig. IV-1 - Difusão de Tons Zn⁺⁺ em LiF

Temperatura de difusão: 400 C

D = 5,5 x 10⁻⁹ cm²/s

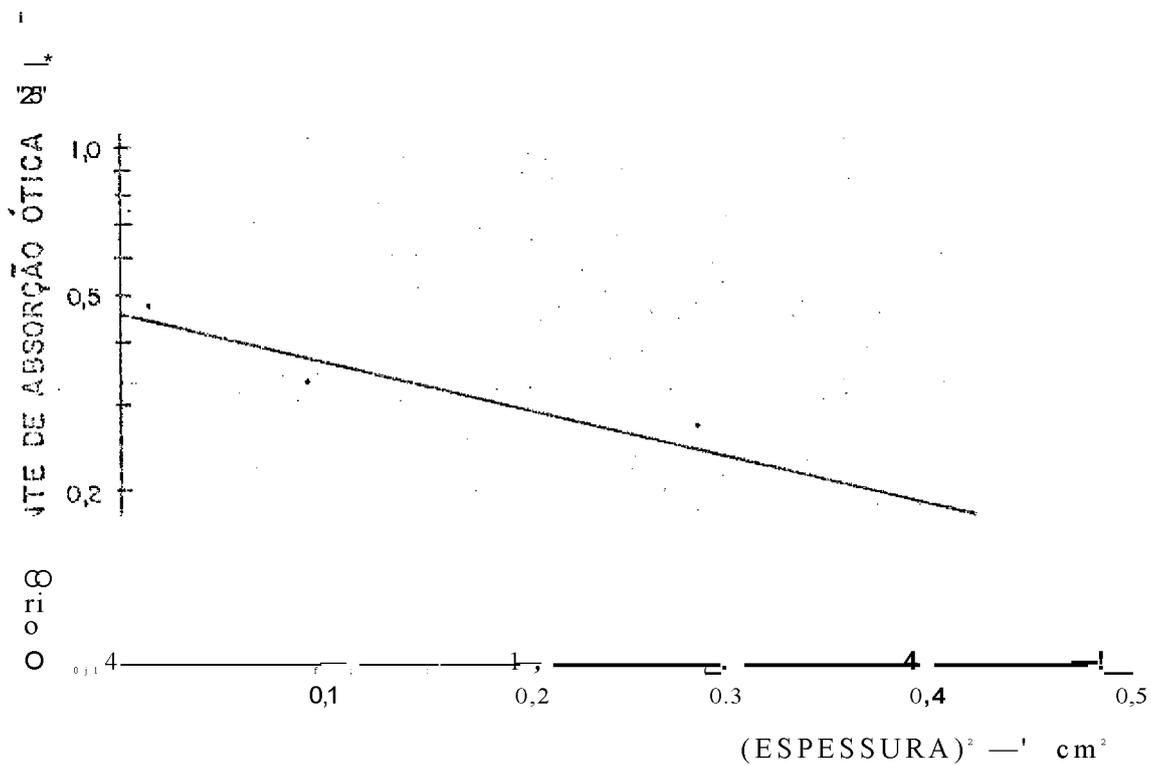


Fig. IV-2 - Difusão de Tons Zn⁺⁺ em KCl

Temperatura de difusão: 400°C

D = 3,4 x 10⁻⁹ cm²/s

ao ^{40}K (com meia vida de 12.5 horas, emissor de raios gama com 1,53; 0,32; 1,84 MeV) dificultando, assim, o uso do método dos traçadores.

Passou-se, por este motivo, a medir a absorção ótica clivado perpendicularmente à direção de difusão, em lâminas de espessura variando entre 1,0 a 2,5 mm.

Medindo-se a absorção ótica destes cristais, não irradiados, a temperatura ambiente, não foi detectada banda alguma, na região de 200 nm a 2500 nm. Jain⁷ afirma que as impurezas do grupo II B-Mg, Zn e Cd apresentam bandas de absorção na região de 200 nm em cristais de halogenetos alcalinos resfriados vagorosamente, após o crescimento. O tratamento térmico no cristal influencia as bandas devidas a impurezas, e isto pode ser um dos motivos pelos quais não se detectou banda alguma nesta região.

A introdução de impurezas de Zn^{2+} , acarreta modificação quantitativa na amplitude máxima da banda F^* . A fim de se detectar a modificação acima, cada amostra de $\text{KCl}:\text{Zn}$, após a clivagem, foi irradiada com raios X, para se calcular a constante de absorção ótica (eq. 11-2) da banda F, centrada a 556 nm.

A constante de absorção ótica é proporcional a concentração do Zn difundido, segundo a relação:

$$\alpha \propto c \exp\left(-\frac{x^2}{401}\right)$$

* O centro F, que dá origem à banda F no espectro de A0, consiste, essencialmente, de um elétron armadilhado numa vacância aniónica da rede (1/).

onde a_i é uma constante de proporcionalidade,

Construindo-se o gráfico do logaritmo da constante de absorção ótica (ma) em função do quadrado da penetração $x^2(\text{cm}^2)$, como pode ser visto na figura IV.2, concluiu-se que quanto maior a concentração de Zn no K L I, maior será a constante de absorção. O coeficiente de difusão determinado a partir deste é $3,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

IV-3) DISCUSSÃO.

Apos o estudo da auto-difusão em halogenetos alcalinos no domínio intrínseco (altas temperaturas), foram enumeradas as seguintes conclusões [^]:

- i) A uma determinada temperatura, o cation se difunde mais rapidamente que o anion. A razão D^+/D^- (D^+ e D^- são os coeficientes de auto-difusão do cation e do anion, respectivamente), aumenta quando a temperatura decresce e, no ponto de fusão, observa-se que D^+ é da ordem de D^- .
- ii) O fator de frequência do cation é menor que o do anion ($\nu^+ < \nu^-$). A energia de ativação de auto-difusão do cation Q^+ é menor que a do anion ($Q^+ < Q^-$), portanto, as lacunas cationicas tem maior mobilidade que as aniônicas.
- iii) As energias de ativação Q^+ e Q^- , do cation e do anion respectivamente, decrescem desde que o raio do cation (na série dos cloretos), ou do anion (na serie dos halogenetos de so-

di o), cresça. Quanto maior for o raio do Ton difusor, maiores se tornarão as distâncias inferiônicas, o que reduzirá a energia de coesão cristalina, favorecendo assim a difusão.

Para a heterodifusão de tons divalentes e trivalentes, nos cristais de NaCl²⁰) e KCl²¹), foi observado que as energias de ativação são diferentes e geralmente inferiores das de auto-difusão.

(20)

Chemla²⁰) difundiu em cristais de NaCl os seguintes cations divalentes: Zn²⁺ (0,74 Å), Sr²⁺ (1,12 Å), Fe²⁺ (0,64 Å), Y³⁺ (0,92 Å); as suas respectivas energias de ativação foram determinadas em: 0,49, 0,91, 0,87 e 1,12 eV. Concluiu-se, portanto, que D é muito elevado para os tons de Zn e decresce para Fe, Sr e Y, nesta ordem²¹¹

Keneshea e Fredericks²¹) determinaram as energias de ativação para o cristal de KCl difundindo tons de Cd²⁺ (0,97 Å), Ca²⁺ (0,99 Å), Sr²⁺ (1,12 Å) e Pb²⁺ (1,20 Å) e obtiveram os valores 0,32, 0,32, 0,39 e 0,49 eV, respectivamente.

Com estes resultados, concluir-se que o coeficiente de heterodifusão aumenta com o decréscimo do raio iônico do Ton difusor. Ao se difundir Sr²⁺ na rede de NaCl, observa-se que a difusão é mais lenta do que para o KCl, porque o raio iônico do K (1,33 Å) é maior que o do Na (0,95 Å).

Os coeficientes de difusão do Ton Zn²⁺, calculados neste trabalho para a temperatura de 400°C, nos seguintes cristais, são:

CRISTAL	RAIO IÓNICO (Å)	D (cm ² /s)
LiF	Li ⁺ - 0,60	5,5 x 10 ⁻⁹
KCl	K ⁺ - 1,33	3,4 x 10 ⁻⁸

Como o raio do Zn⁺⁺ é 0,74 Å, o coeficiente de difusão será maior no cristal de KCl, em que o cation tem raio iônico maior que o do Zn⁺⁺, do que no LiF, em que o cation Li⁺ apenas tem o raio iônico de 0,60 Å.

A introdução de um cation divalente numa rede de LiF ou KCl esta, obrigatoriamente, associada a formação de uma

(20)(2)

vacância cationica²⁺. Devido aos valores determinados para os coeficientes de difusão, conclui-se que, no cristal de KCl um numero maior de vacâncias será formado, em relação ao cristal de LiF.

(20)

+4-

Chemla¹ estudou a difusão de ions Zn em cristais de NaCl, utilizando uma solução alcóolica de ZnCl² para a dopagem do material. A temperatura de difusão de 442°C obteve o valor D = 3 x 10⁻⁸ cm²/s. Comparando-se este valor com os obtidos no LiF e KCl, constata-se que os coeficientes de difusão determinados são da mesma ordem de grandeza. Não foi encontrado nenhum trabalho de difusão de Zn⁺⁺ em KCl ou LiF para uma melhor conclusão dos resultados.

CAPÍTULO V - DIFUSÃO DE Mn^{2+} EM CaF_2 INCOLOR

A difusão de cations e ânions nos Óxidos é determinada a partir dos defeitos punxiformes, como nos cristais iônicos. A diferença é que os defeitos podem ser formados não somente pela agitação térmica sob a forma de pares Frenkel ou Schottky ou pela presença de íons estranhos heterovalentes mas s num grande numero de casos, pelos mecanismos de vacâncias e intersticiais de constituição. A mobilidade dos elétrons e dos buracos é muito elevada, e a condutividade eletrônica é, essencialmente, devida a migração deles.

A difusão nos óxidos complexos, tais como ferrites, silicatos e titanatos, foi pouco estudada do ponto de vista de seus mecanismos. As constantes de auto-difusão dos cations foram determinadas principalmente por Lindner e colaboradores ¹.

Neste trabalho, para se estudar o processo de difusão do íon de manganês no silicato $Al_2O_3 \cdot (F, OH)_2 \cdot SiO_2$, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais:

- 1) Traçadores
- 2) absorção Ótica
- 3) Ressonância Paramagnética Eletrônica

V-1) TRAÇADORES

Os resultados da análise por ativação para a determinação das impurezas existentes no topázio, mostraram que estas não interferem no calculo do coeficiente de difusão do Mn^{2+} de manganês, utilizando o método dos traçadores.

Irradiando-se a amostra A durante meia hora com n5u trons, e seguindo métodos experimentais já mencionados anteriormente para o LiF:Zn, determinou-se o coeficiente de difusão da amostra A igual a $4,5 \cdot 10^{-1} \text{cm}^2/\text{s}$, para 650°C , através do gráfico $\ln(\dots)$ em função da espessura (x^2 , mmHp m p * id. -').

O isótopo estudado foi ^{54}Mn , emissor gama, de energias 0,845 e 1,81 MeV e meia-vida igual a 2 h 58 min. As diferentes contagens do material irradiado foram efetuadas em intervalos de aproximadamente 15 minutos. Assim sendo, foi necessária uma correção habitual do decaimento radioativo, que consistiu num ajuste das atividades específicas do instante da contagem da primeira amostra, segundo a fórmula:

$$A(t=0) = A(t) \exp(\lambda t)$$

onde λ é a constante de desintegração, possuindo um valor característico para cada radioisótopo.

Tendo em vista esta correção, foram aplicadas as outras técnicas (AO e RPE) para o estudo do processo de difusão, que serão descritas no decorrer deste capítulo.

V-2) ABSORÇÃO ÓTICA

Com o cristal de topázio incolor (em que não houve difusão do Ton Mn^{4+}) foram feitas medidas de absorção óptica nas seguintes regiões:

- i) 1500 a 4000 cm^{-1} (6,6 a 2,5 μ), utilizando-se o espectrofotómetro Perkin Elmer - 5180 (fig. V-2) para uma comparação com os resultados obtidos por Lync e Kinsey¹;
 - ii) 4000 a 52000 cm^{-1} (2500 a 192nm) com o espectrofó

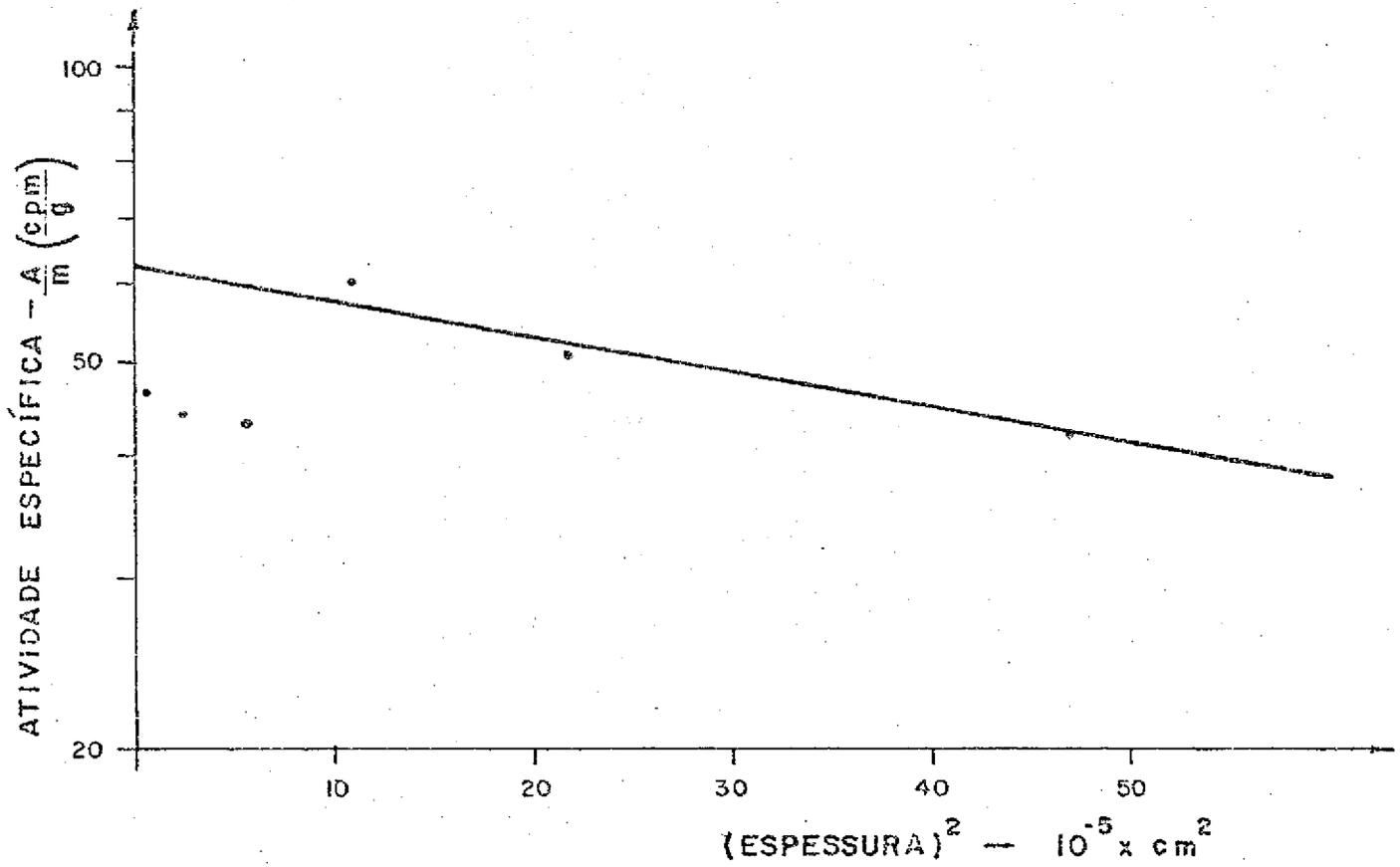


Fig. V-1 - Difusão de Tons Mn⁴⁴ em Al₂(F,OH)₂SiO₄ (amostra A)

Temperatura de difusão: 650°C

$$D = 4,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

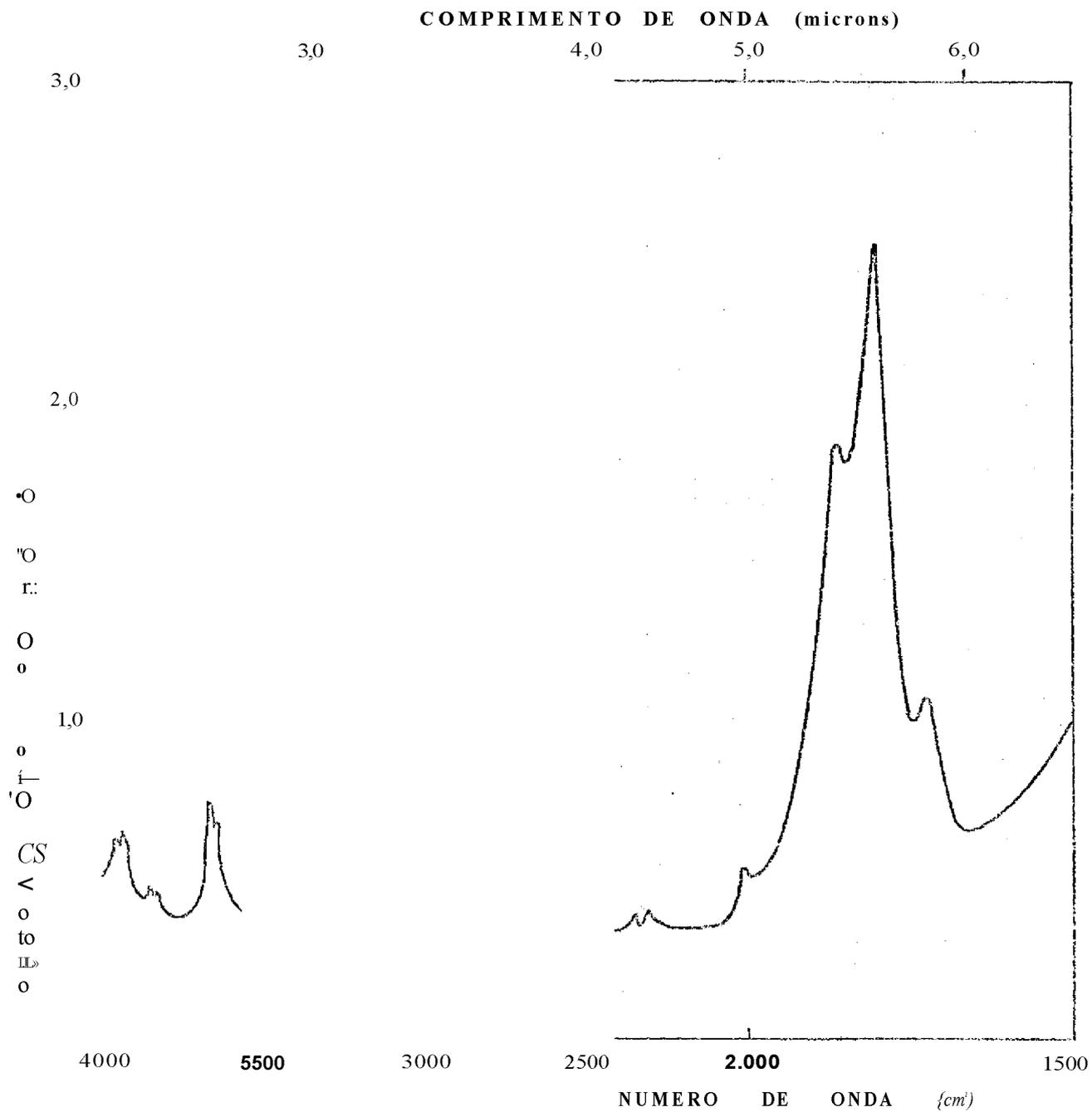


Fig. V-2 - Espectro de absorção ótica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sem irradiação

tometro Carl Zeiss DMR-2I (fig. V-3).

As bandas de absorção da água, na região do infravermelho, dependem do comportamento de sua molécula, sendo modificadas por uma mudança de estado. As moléculas de água em estado cristalino apresentam um comportamento mais homogêneo que nos estados sólido e líquido, particularmente em hidratos de estrutura simples e com um número mínimo de moléculas de hidratação, como por exemplo: $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Lyon e Kinsey analisaram as bandas de absorção, na região de 2 a 3 μ , dos cristais de berilo, mica, topázio e quartzo. O espectro de absorção nesta região fornece informações sobre o comportamento da água na estrutura cristalina destes silicatos.

Na figura V.2, observam-se várias bandas de absorção na região de 2 a 3 μ , a partir de onde se obtém informações sobre o comportamento da água na estrutura dos silicatos. Lyon e Kinsey concluíram que a intensa banda em 2745 μ (3643 cm^{-1}) é causada pela absorção do hidroxil OH e que as outras bandas são devidas à presença de água no cristal.

Na figura V.3, pode-se ver uma banda na região de 4800 cm^{-1} (2083 nm), que, de acordo com Lyon e Kinsey, pode ser devida à combinação da banda fundamental OH e a banda de um grupo SiO_4 . Irradiando-se este cristal com raios-X a cerca de 4×10^4 rads, ocorre um pequeno aumento da banda em 41200 cm^{-1} (242 nm).

Estas medidas foram realizadas com o objetivo de se identificar as bandas de absorção óptica do cristal de topázio natural; a seguir, estas são comparadas com as bandas

(•qjD -psun) o O - VOIJ.O 3CiVQ!SN3a

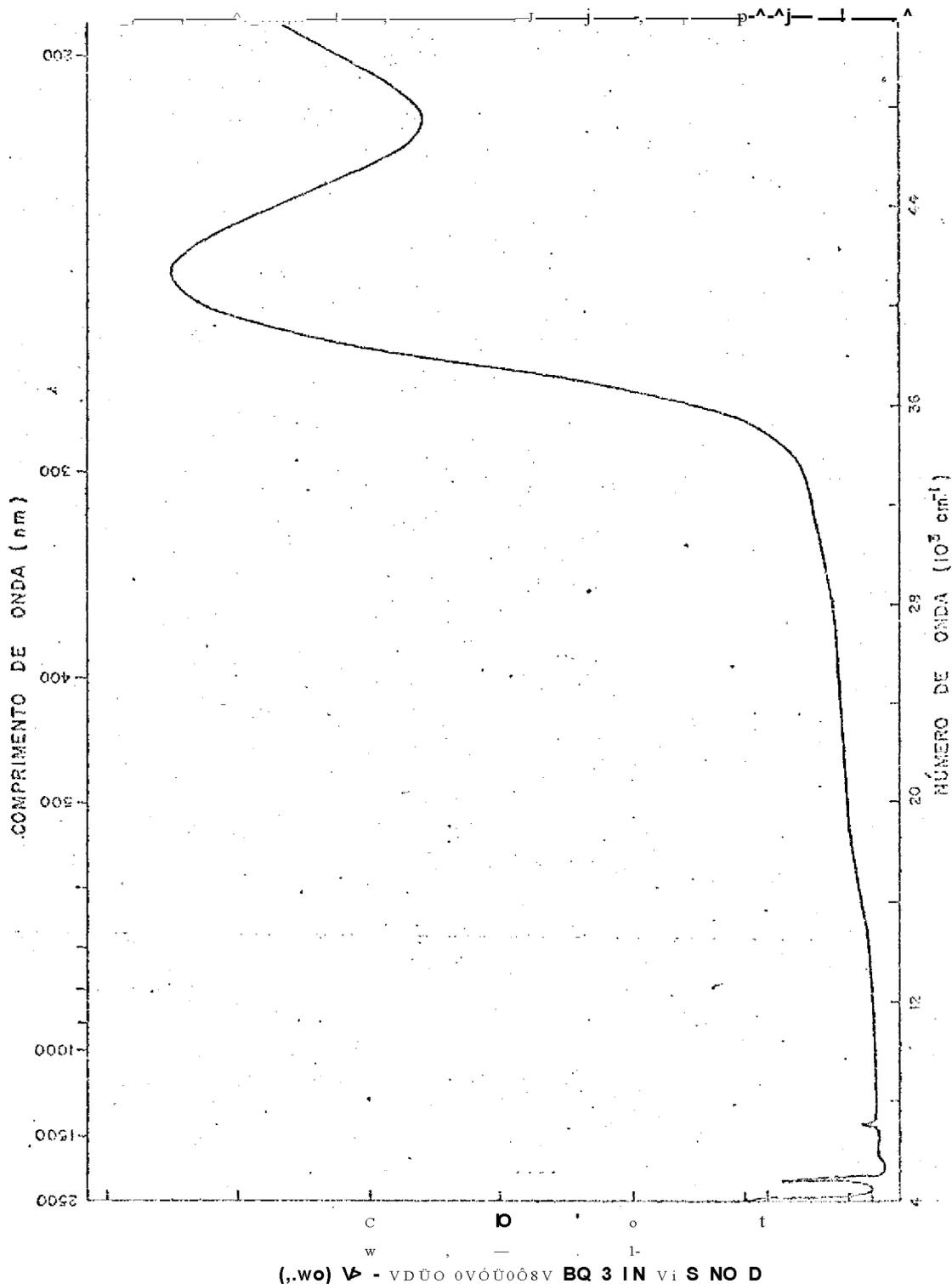


Fig. V-3 - Espectro de absorção ótica de $Al_2(F,OH)_2SiO_4$ sem irradiação

(.wo) V - VDÜO 0V0Ü008V BQ 3 IN VI S NO D

das amostras em que o manganês foi difundido a diferentes temperaturas.

Com as amostras B, em que a difusão se processou a 600°C, as medidas de absorção Ótica foram feitas 5 temperatura ambiente, na região de 4000 a 52000 cm^{-1} (2500 a 192 nm). Após uma irradiação com raios-cama ($\sim 5 \times 10^6 \text{R}$), o cristal, contendo manganês, apresentou uma banda a 21 500 cm^{-1} (465 nm), enquanto que o cristal matriz não apresentou nenhuma banda

(23)

nesta região. Nassau e Kurt¹ observaram também que, em algumas amostras de topázio natural incolor, irradiadas com raios-gama ($\sim 10^7$ rads), estes cristais não apresentam bandas de absorção na região visível do espectro.

O estudo do decaimento da banda de 21500 cm^{-1} (465nm) possibilitou o calculo da meia-vida dos centros responsáveis pela formação desta banda após a irradiação gama, Como os decaimentos não foram reprodutíveis, neste caso, não foi possível o calculo do coeficiente de difusão, com os resultados de absorção ótica, pois, era desconhecida a correção necessária para a normalização do decaimento.

Estas amostras B foram irradiadas com raios-X ($\sim 10^5$ rads) e submetidas a medidas de absorção ótica a temperatura ambiente e a temperatura de-nitrogênio líquido. Na figura V.4, pode-se observar o deslocamento da banda para energia maior (de 21500 cm^{-1} para 22200 cm^{-1} , a temperatura do nitrogênio líquido) e a formação das bandas 13750 cm^{-1} (727 nm), 16500 cm^{-1} (606 nm) e 17300 cm^{-1} (578 nm).

Estas bandas de absorção ótica do cristal B, formadas durante a irradiação com raios-X, podem ser devidas ao centro F. Elas, em geral, se localizam na região do visível do espectro eletromagnético.

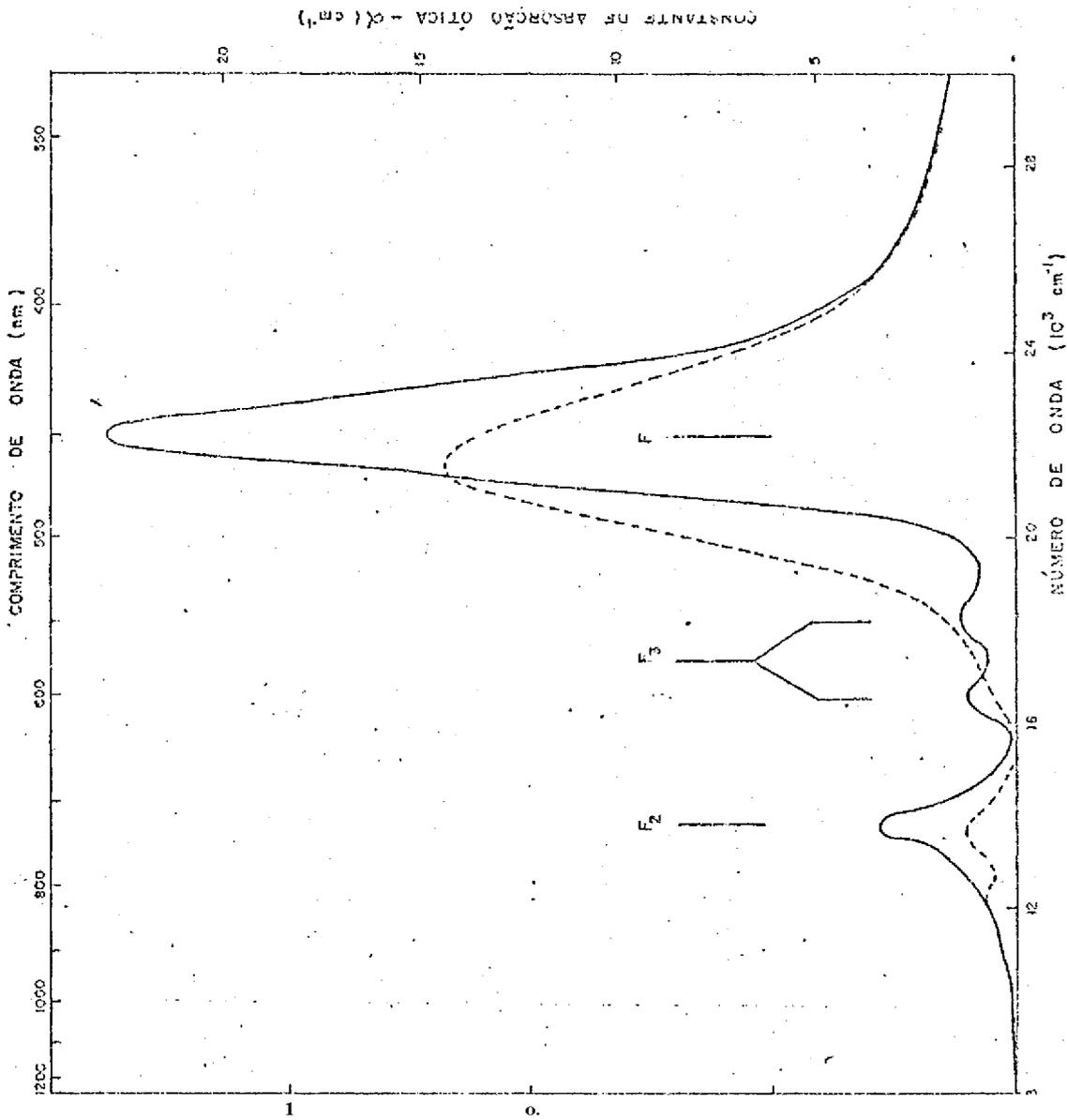


Fig. V-4 - Espectro de absorção ótica de $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{++}$ (amostra B) após irradiação com 10^5 rads (Países-X)

----- Temperatura ambiente

———— Temperatura de Nitrogênio Líquido

Realizando-se o espectro de absorção ótica de um centro F, à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido» observa-se um deslocamento da banda para energias mais altas e um decréscimo da meia-largura; a área sob a curva, $2\langle \dots \rangle + an + a no$ » m a $\# p c p c o n s l 3 n t e$

Este comportamento pode ser explicado teoricamente, quando se verifica que, na região da vacância anionica, a energia potencial se comporta aproximadamente como um potencial quadrado tridimensional» onde a energia potencial é constante e igual 5 energia de Madelung. Para distancias maiores que até os vizinhos mais próximos, o potencial eletrostático, gerado pelos Ions no cristal, aumenta rapidamente e apresenta um comportamento oscilatório $\wedge^2 \wedge$.

Isto sugere um modelo simples, de poço quadrado infinito; neste modelo, a energia entre o estado fundamental (1s) e o primeiro estado excitado (2p) é:

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8m_e a^2}$$

onde: \hbar = constante de Planck

m_e = massa do elétron

a - distancia da origem à barreira de potencial

Experimentalmente, a posição do pico da banda F é proporcional a a^{-2} ao invés de a (relação Mollwo-Ivey) $\wedge^2 \wedge$. A relação empírica de Mollwo-Ivey foi determinada para centros F em diferentes halogenetos alcalinos. Com o aumento da temperatura (T) e conseqüente aumento do parâmetro da rede a , devido ao aumento da amplitude de vibração dos átomos na rede cristalina, vê-se, pela relação acima, que $(E_{2p} - E_{1s})$ deve diminuir.

Para a banda de absorção ótica da forma gaussiana, a meia-largura é dada por $\Delta \nu$:

$$W^2(T) = W^2(0) \coth \left(\frac{\hbar \nu}{2kT} \right)$$

onde: ν é a frequência vibracional do estado inicial.

Esta equação explica a diminuição da meia-largura com o decréscimo da temperatura.

As bandas de absorção Ótica formadas no cristal B, quando medidas a temperatura de nitrogênio líquido, são devidas a agregados do centro F e são denominadas F₂ (bandas M) e F₁ (bandas P.). O centro F₀ é devido a um par de centros F e

(25)

F_g e formado por 3 centros F⁺. Estas bandas estão representadas na figura V.4.

Foi demonstrado $\Delta \nu$ que a curva de absorção do centro F pode ser ajustada por uma expressão da forma:

$$a = a_0 \exp \left[-K(h\nu - h\nu_0)^b \right]$$

onde: a = coeficiente de absorção ótica

ν = frequência da luz onde a é medido

a_0 = coeficiente de absorção Ótica e a frequência, ambos na posição da amplitude máxima da curva de absorção.

K = constante

b = constante de valor 2 para uma banda da forma gaussiana

h = constante de Planck.

Para o centro F, é encontrado o, valor b=2,0 para o lado de maior energia, e de 2,5 a 2,8 para o lado de menor energia.

Considerando-se que a curva \hat{e}^* da forma gaussiana e traçando-se o gráfico de $\ln \frac{a_0}{a} \nu^{1/2}$ em função de ν, \bar{c} pos

se obtém-se, com alta precisão, a posição do pico e a largura da curva no ponto de meia-altura.

Na figura V.5, vê-se o gráfico de $\frac{f_{na}}{f_{nj}}$ em função do número de onda para a banda F; as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e do líquido. Neste gráfico, pode-se observar a variação da constante K dos dois lados da banda. As meias-larguras, obtidas da figura V.5, foram: 4100 cm^{-1} (a temperatura ambiente) e 2500 cm^{-1} (a temperatura, de nitrogênio líquido).

Utilizando-se os dados obtidos para as meias-larguras, foi calculado o valor da frequência vibracional ω , através da relação:

$$W^2(T_1) = \coth(l\omega/2kT_1)$$

$$W^2(T_2) = \coth(l\omega/2kT_2)$$

O valor determinado foi $2,43 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, que está de acordo com a ordem de grandeza de dados obtidos para o centro F em diversos cristais iônicos. Esta relação determina um valor único para a frequência vibracional da rede, que deveria ser considerada como sendo uma frequência média, já que há uma distribuição de modos vibracionais, que podem interagir com o centro F.

Em outra amostra C, em que o manganês foi difundido a 630°C , as medidas de absorção óptica foram feitas para uma comparação com os resultados anteriores. Irradiando-se esta amostra, com raios-gama ($6,2 \times 10^4 \text{ R}$) não foi observada nenhuma banda de absorção óptica na região de 21500 cm^{-1} ,

Todas as outras amostras, em que o manganês foi difundido, não apresentaram esta banda de absorção após a irradiação com raios-X ou raios-gama. Somente na amostra B, que ficou totalmente mergulhada na solução de HnCl_2 durante o re

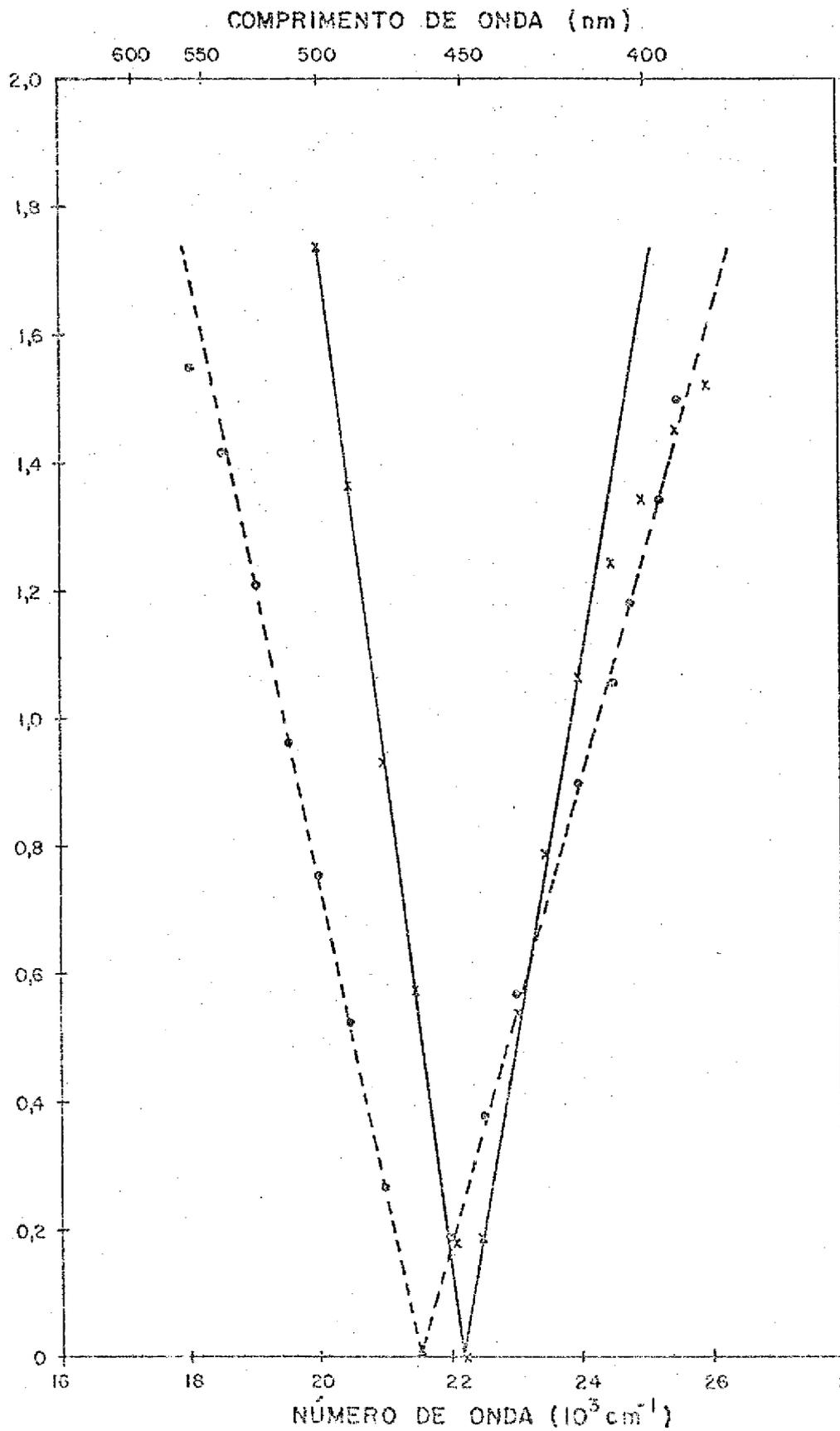


Fig. V-5 - Forma da curva de absorção da banda F (amostra B)

Temperatura amb 1 ente

cozimento para difusão do v n. anês, como foi mencionado no capítulo III-2, houve formação via centros F.

Com os resultados apresentados, concluiu-se que o método de preparação da amostra B e a concentração de Mn ($[Mn]$) estão diretamente relacionados com a formação de centros I.

As variáveis nas experiências foram: temperatura, tempo de difusão e concentração de manganês depositado na preparação das amostras. No decorrer deste capítulo serão estudadas estas variáveis, juntamente, com os resultados de ressonância paramagnética eletrônica observados.

V-3) RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

a) Cálculo da Energia de Dissociação

Os Ions de manganês, introduzidos substitucionalmente na rede por difusão, se precipitam quando a temperatura é reduzida a $25^{\circ}C$. O espectro RPE do estado precipitado consiste de um monopico e pode ser usado para se medir a concentração de manganês produzido na região do cristal, em que se processou a difusão. Elevando-se a temperatura, obtém-se uma distribuição estatística dos Ions. Esta distribuição pode ser "congelada" abaixando-se, rapidamente, a temperatura.

Primeiramente, foram feitas medidas de RPE com a amostra B, em que a difusão se processou a $600^{\circ}C$. Esta amostra, para que pudesse ser introduzida no tubo de RPE, foi clivada conforme descrito no capítulo III-2.

A amostra B2 foi submetida à medida de RPE a temperatura entre $20^{\circ}C$ a $290^{\circ}C$. Pela simples observação da forma do sinal resultante foi possível observar:

- i) i temperatura ambiente, surge um monopico de largura de 130 gauss entre as posições de máximo e mínimo da derivada (figura V.6);
- ii) aumentando-se a temperatura, superposto a este mor, cp "cg, Girrgs uni eSpccCru maib cuinp iexo com e s tr utura (f l gura V.7);
- iii) a 290°C, crescem as seis linhas centrais desse espectro (figura V.8).

A partir desses espectros obtidos, entre temperaturas de 20°C a 290°C, foram calculadas as respectivas áreas sob as curvas de absorção, segundo o método anteriormente descrito. Foi estudada, então, a dependência entre essas áreas e a temperatura, traçando-se um grafico do tipo Arrhenius (figura V.9). Os pontos experimentais se ajustaram a equação:

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{E_d}{kT} \right)$$

onde: n - e a diferença entre as concentrações de manganês agregado a 273'K e a uma temperatura T

n_0 - e uma constante (fator de frequência)

E_d - e a energia de dissociação

k - constante de Boltzman

T - temperatura absoluta da amostra

A energia de dissociação determinada pelo grafico da figura V.9 e 0,079 eV.

As impurezas cationicas **divalentes**, introduzidas num cristal iônico do tipo NaCl, podem existir em estados energéticos diferentes: **Tons** isolados, agregados e complexos lacuna-impureza simples de energias diferentes (**Tons** associados a uma lacuna em primeiro vizinho, segundo vizinho, etc.) (281

" " . Im cristais de topázio incolor, dopados com manganês,

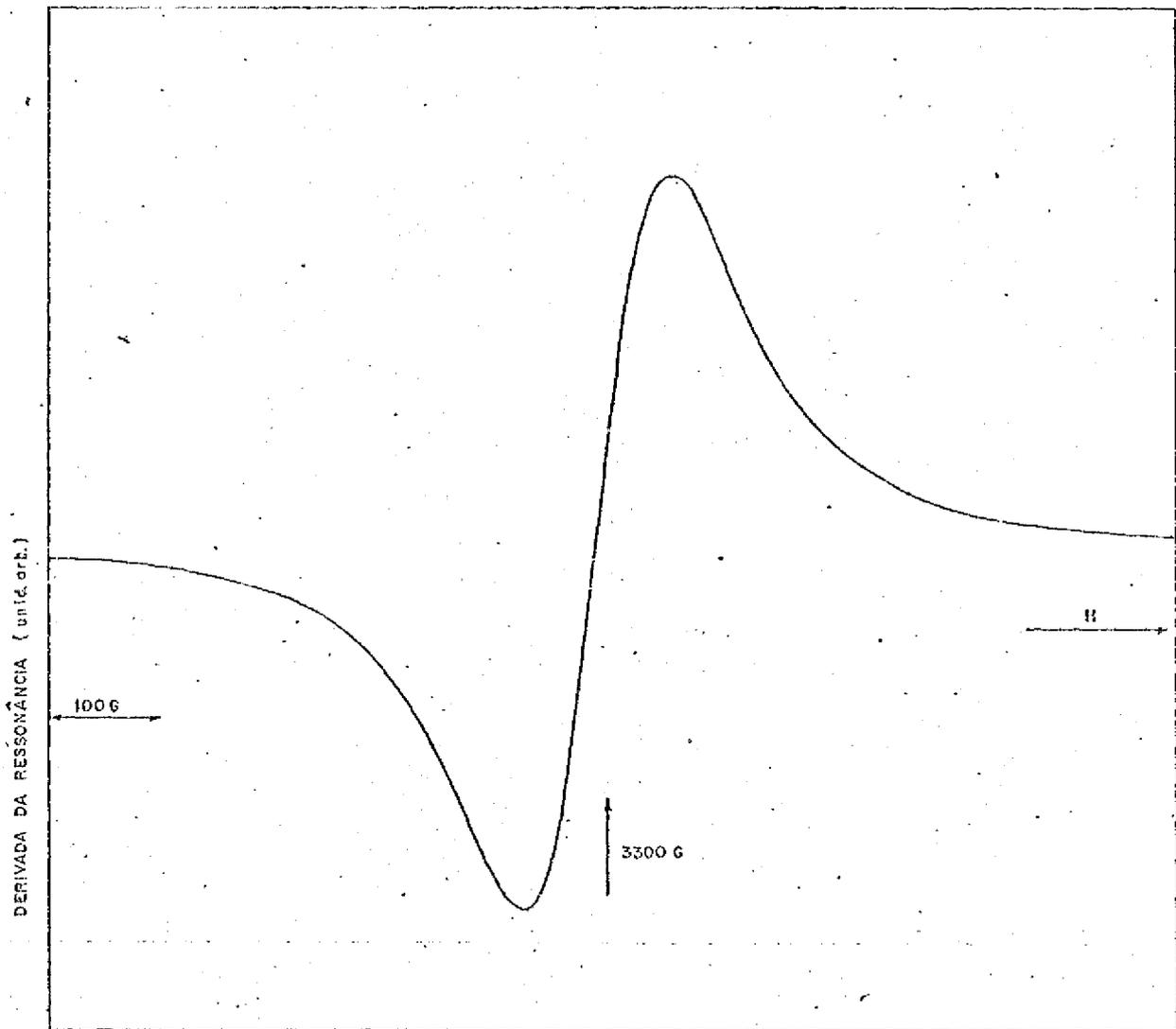


Fig. V-6 - Espectro RPE de $\text{Al}_2(\text{F,OH})_6\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$ (amostra B2)

Temperatura ambiente •

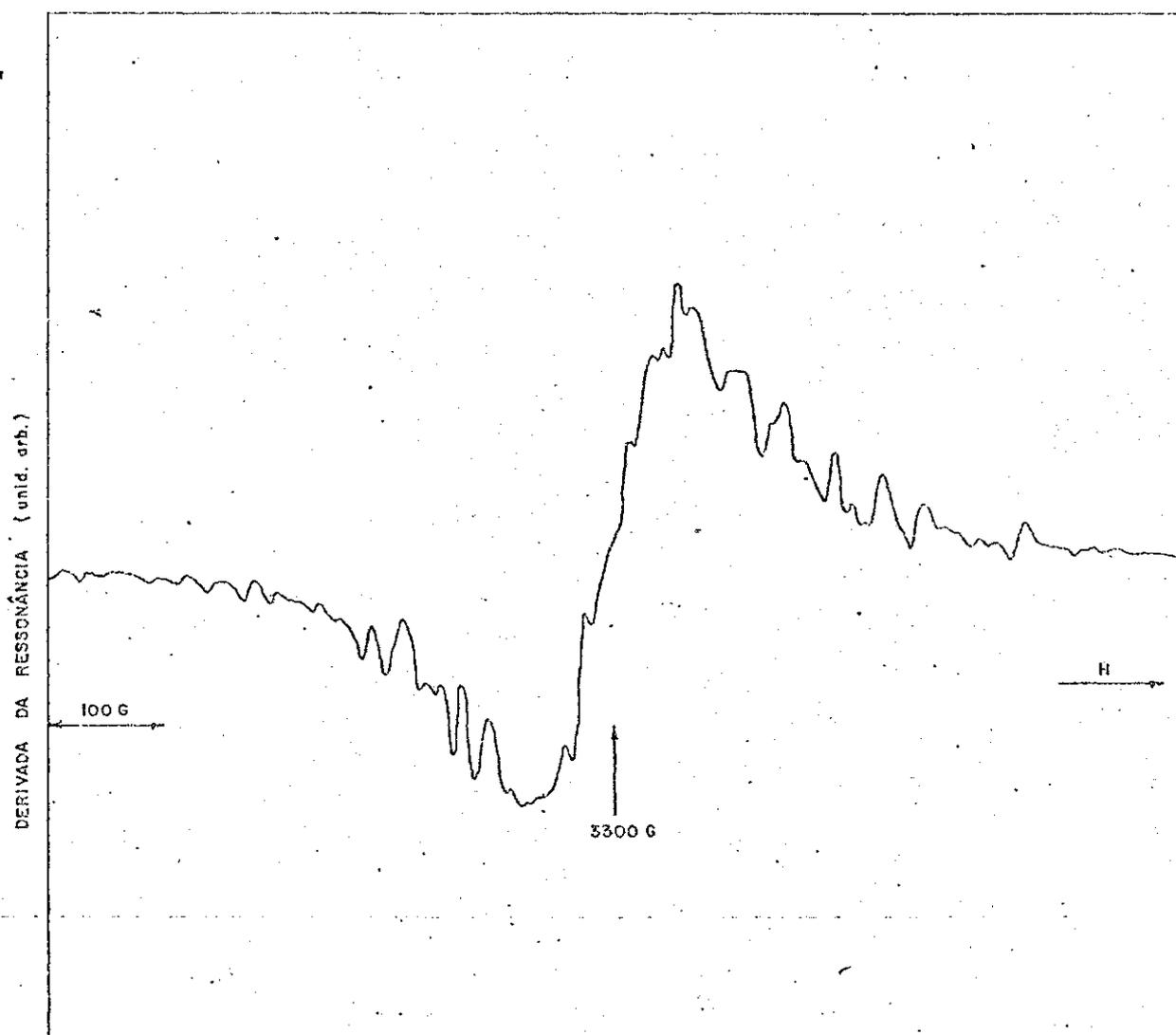


Fig. V-7 - Espectro RPE de $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2\text{SiO}_4:\text{Pn}^{++}$ (amostra B2)

Temperatura : 200°C.

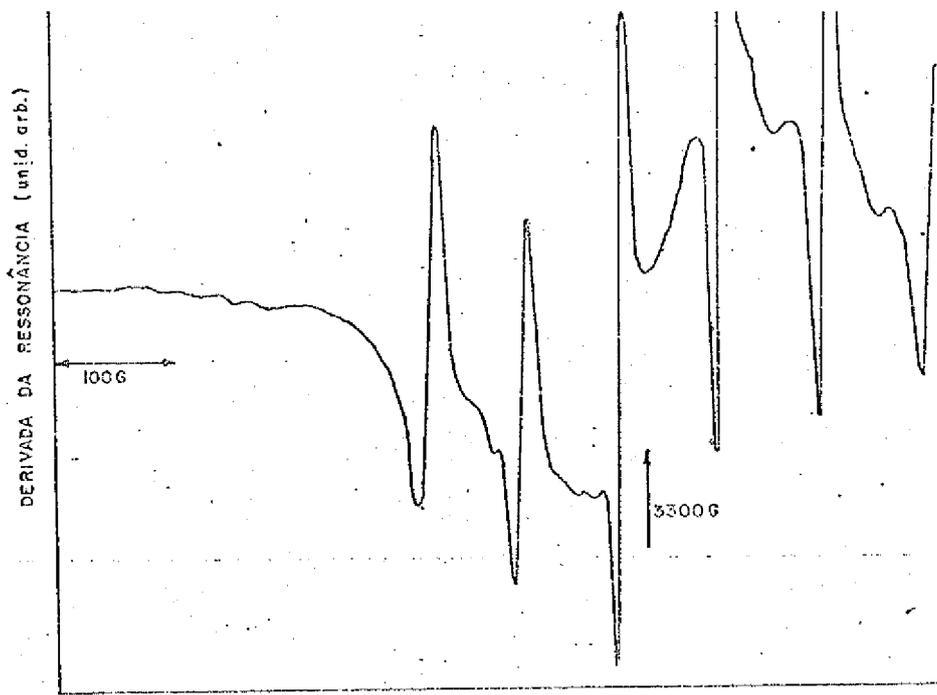
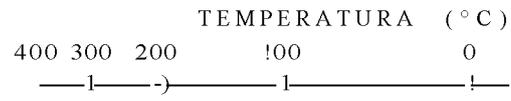


Fig. V-8 - Espectro RPE de $Al_2(F,OH)_2SiO_4:Mn^{4+}$ (amostra 82)
Temperatura: 290°C



5 f

<
S. io*
3

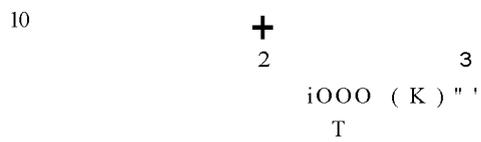


Fig. V-9 - Concentração de manganês agregado em $Al^{i}FjOIO^{Si}O$
 era função do inverso da temperatura
 Amostra B2

não foram analisados os tipos de defeitos; sabe-se, entretanto, que o estado agregado é o predominante à temperatura ambiente".

A energia de dissociação será comparada com a energia de ativação de migração no capítulo ÚBÍLe capTtulo.

b } Largura dos Monopicos

Uma amostra D foi pintada com uma solução alcoólica de MnCl₂, depositando-se numa das faces a camada fina da impureza a ser difundida. O espectro de RPE da amostra D1, em que a difusão se processou a 630°C, apresentou, à temperatura ambiente, um pico de 500 gauss de largura entre os pontos de semi-maximo. Após um recozimento a 530°C durante 16 horas e um resfriamento rápido subsequente até a temperatura do nitrogênio líquido, o espectro obtido de RPE não se modificou.

Para se analisar as curvas de absorção, foi utilizado o método dos momentos. Supondo-se que esta curva pode ser descrita por uma função $f(\nu)$, os momentos podem ser generalizados pela equação:

$$\langle A\nu^n \rangle = \frac{\int (\nu - \nu_0)^n f(\nu) d\nu}{\int f(\nu) d\nu}$$

onde, ν_0 é a frequência da amplitude máxima.

Para valores $n = 0, 1$ e 2 tem-se os momentos de ordem zero, um e dois, que estão relacionados respectivamente com a área, o centro de gravidade e a largura da banda".

A partir dos resultados obtidos com a amostra D1, pode-se afirmar que os momentos de ordem 0, 1 e 2 não se modificaram.

(0.)

Watkins" observou, além dos espectros mencionados no capítulo II--3 nos cristais de NaCl:Mn, outro espectro muí_

to largo, aproximadamente, de 850 gauss entre os pontos de semi-máximo. Aquecendo-se esta amostra acima de 450°C, os três momentos também não se modificaram.

Foram também efetuadas medidas de RPE com a amostra (II) a 100°C e a 280°C durante duas horas. Os espectros, a estas temperaturas, não se modificaram, como no caso da amostra B2. Isto significa que o Mn, em estado agregado, não se dissociou, pois Watkins¹ afirma que, no pico largo (espectro I) do cristal de NaCl:Mn, as mudanças que ocorrem com o aumento da temperatura são interpretadas como dissolução dos agregados de Mn²⁺ nos sólidos.

(29)

Forrester e Schneider² observaram que os cristais de NaCl, crescidos a partir da fusão com 10⁻⁴ a 10⁻⁵ partes de Mn, apresentam normalmente um pico de largura entre os pontos de semi-máximo igual a 400 gauss e um fator g igual a 2,015. Para concentrações maiores que 10⁻⁴ partes de Mn, estes autores observaram larguras entre 180 e 420 gauss. Para explicar este pico largo no NaCl:Mn, dois modelos foram propostos por Schneider e Caffyrv³:

- i) supõe que os Ions Mn²⁺ poderiam estar estatisticamente distribuídos nas vizinhanças das deslocções ou outras imperfeições, de modo que um campo magnético, de intensidade e orientação aleatórios, levaria, por interação de estrutura fina, a um alargamento da ressonância e, portanto, a um alisamento da estrutura fina.
- ii) os Ions Mn²⁺ poderiam se agregar nas imediações das deslocções ou de outras imperfeições e a estrutura hiperfina ficaria suprimida por efeitos de troca.

Com os resultados obtidos de RPE, foram estudadas as variáveis que poderiam interferir no valor das meias-larguras dos picos:

- método de preparação
- ^ « « " o y a + n c a r l n v a c o 7 i m a n + a r i o r H - f i i c ã n
- concentração de manganês nas diversas amostras

Foram feitas medidas de RPE para o cálculo das diversas meias-larguras das amostras e a concentração de manganês foi determinada utilizando-se o método da análise por ativação,

Para se obter o padrão de manganês, para as medidas de análise por ativação, foi dissolvido $MnCO_3$ espectrograficamente puro em HNO_3 , preparando-se soluções diluídas. Cada folha de papel-filtro foi impregnada com uma alíquota da solução padrão, que foi evaporada sob uma lâmpada de emissão na região espectral do infra-vermelho.

As amostras e os padrões foram irradiados no reator do Instituto de Energia Atômica, para a determinação da concentração do manganês. Os resultados obtidos estão enumerados na tabela abaixo:

AMOSTRAS	B3	C1	C2	D2	E1
Método de preparação	camada de $MnCl_2$	camada de $MnCl_2$	camada de $MnCl_2$	solução alcoólica de $MnCl_2$	camada de $MnCl_2$
Temperatura de difusão	600°C	630°C	630°C	630°C	765°C
Largura de monopicos de RPE (gauss)	130	320	320	500	360
Concentração de Mn(ppm)	810	790	785	1500	8200

Observa-se que as variáveis acima vão interferir no valor das larguras dos monocromos; não foi, entretanto, possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre elas.

Utilizando-se o modelo de Schneider e Caffyn¹¹ parando-se que o topázio, sendo um cristal natural, deve conter tanto deslocamentos, como outras imperfeições, pode-se esperar que os Ions Mn^{2+} , realmente, se agreguem nas imediações dos defeitos citados.

c) Cálculo do fator espectroscópico g

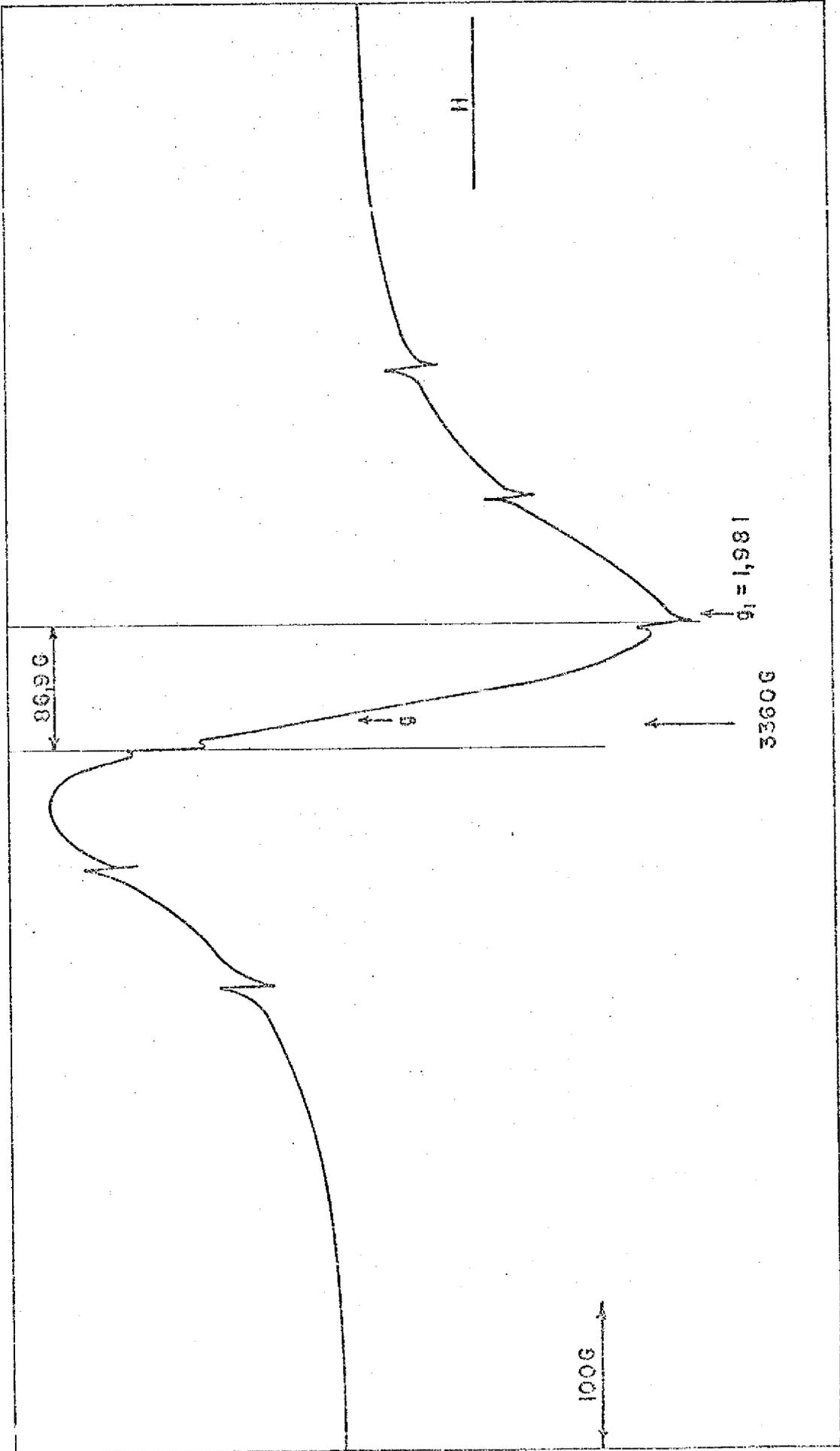
Uma amostra de MgO contendo Mn^{2+} foi usada como padrão de calibração para o campo magnético. O Mn^{2+} tem spin nuclear 5/2 e da sua interação hiperfina resultam seis linhas de absorção. A quarta linha, contada a partir daquela que corresponde ao menor valor de campo de ressonância, apresenta $g=1,981$. Este valor mantém-se praticamente constante para frequências entre 9,20 e 9,40 GHz. A distância entre o terceiro e o quarto sinal de absorção é de 86,9 G.

A medida simultânea desta amostra e da amostra pesquisada, permite a utilização desses dados para o cálculo dos valores de g dos sinais da amostra em estudo. Esta ilustrado, na figura V.10, o espectro de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O : Mn^{2+}$, medido simultaneamente com o padrão de Mn^{2+} .

Os valores de g do espectro foram calculados a partir de $g_4 \sim 1,981$ do quarto sinal do Mn^{2+} , como será visto a seguir. Sendo $h\nu$ a energia da microonda, tem-se, para este sinal:

$$h\nu = g_4 \mu_B H_0$$

onde H_0 é o campo magnético de ressonância do sinal.



("q J o - p i u n } • V I D N V N 0 S S 3 < V Q V G V A Í H 3 € i

f o o E x p e r i m e n t a l o r b i t s + o s t i s

Para um outro sinal, cujo campo magnético de ressonância é H , pode-se escrever:

$$h\nu = g B H = g \mu_B (H_0 - AH)$$

onde $AH = H - H_0$

Assim,

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B (H - AH)}$$

Tomando-se o valor 9,30 GHz para a frequência da irradição, tem-se:

$$g = \frac{6651}{3357 - AH}$$

Assim, determinando-se a separação AH , tem-se o valor de g . Estes resultados tem precisão até a terceira casa decimal. O valor de g calculado para a amostra B3, foi 2,016.

Para as amostras em que o espectro de absorção apresentou largura na meia-altura, superior a 250 gauss, foi calculado o valor de g , determinando-se o momento de primeira ordem. Para a amostra B3, foi calculado novamente o valor de g , para uma comparação com o resultado obtido medindo-se simultaneamente a amostra B3 e o padrão de Mn^{2+} . Os valores obtidos estão na tabela abaixo:

AMOSTRA	LARGURA DOS MONO- PICOS (GAUSS)	g
B3	130	2,015 ± 0,005
C1	320	1,987 ± 0,008
C2	320	1,96 ± 0,03
D1	500	1,96 ± 0,02
E1	360	1,98 ± 0,02
F2	250	1,998 ± 0,002

Neste caso, a precisão nos cálculos foi menor do que no caso anterior, pois aqui não foi possível o uso do padrão de MgO contendo F^{2+} .

O valor de g do centro F, nos hsiogenetos alcalinos, e uni (luutu meüuf tjué uu cicuun iivic •, ν_{10} iri s t a t b niéui dos acima, somente B3 apresentou valor superior a 2,0023. Este valor obtido mostra que, no cristal B3, a ressonância não é devida a centros de elétrons.

Apesar dos resultados já obtidos para o valor g no cristal B3, foram feitas experiências para se verificar a possibilidade da existência de alguma correlação entre as bandas de AO e RPE. Para que duas bandas sejam devidas ao mesmo centro de cor, devem apresentar proporcionalidade entre as duas respostas.

O cristal B4 (com as mesmas características do cristal B3) foi submetido a diversas exposições a raios-X. Após estas irradiações, foram observados os seguintes comportamentos: a banda de AO na região de 21500 cm^{-1} apresentou um crescimento em função do tempo de irradiação, como pode ser visto na figura V.11a, enquanto que a banda de RPE diminuiu quanto a altura (figura V.11b).

Pode-se observar, então, que, como as duas bandas não apresentaram comportamento análogos quando sujeitas a mesma exposição de radiação, não são realmente devidas ao mesmo centro de cor.

Com os resultados obtidos, concluiu-se que a banda de AO é devida ao centro F, como já foi mencionado neste capítulo, e o espectro de RPE é devido a um tipo de agregado de Mn^{2+} não relacionado com o centro F.

d) Determinação do coeficiente de difusão e da energia de ativação

Para se calcular o coeficiente de difusão através de medidas de RPE, foram utilizados os cristais C3, F1, E1 e G1. A direção perpendicular à difusão, conservando-se as faces paralelas. Dos espectros RPE obtidos, foram calculadas as respectivas áreas sob as curvas de absorção, utilizando-se o método

$$(1 - e^{-x})$$

de Wyard¹¹, mencionado no capítulo 11-3.

Usando-se a solução apropriada da segunda lei de Fick, equação 1-4, o coeficiente de difusão foi determinado a partir do coeficiente angular da reta: $\ln(c/m)$ em função da penetração, como pode ser visto na fig. V.12. Os resultados obtidos estão na tabela abaixo:

AMOSTRA	Temperatura de Difusão (°C)	D (cm^2/s)
C3	630	$1,04 \times 10^{-11}$
F1	709	$7,54 \times 10^{-12}$
E1	765	$1,59 \times 10^{-10}$
G1	940	$1,83 \times 10^{-8}$

A solução da segunda lei de Fick depende das condições iniciais e de contorno. Como foi depositada uma camada fina de Mn^{2+} entre as superfícies dos cristais, que é um arranjo experimental onde se pode considerar esta camada agindo como uma lamina fina de concentração inicial uniforme. Como uma outra solução poderia ser a equação 1-5.

A solução 1-5 é:

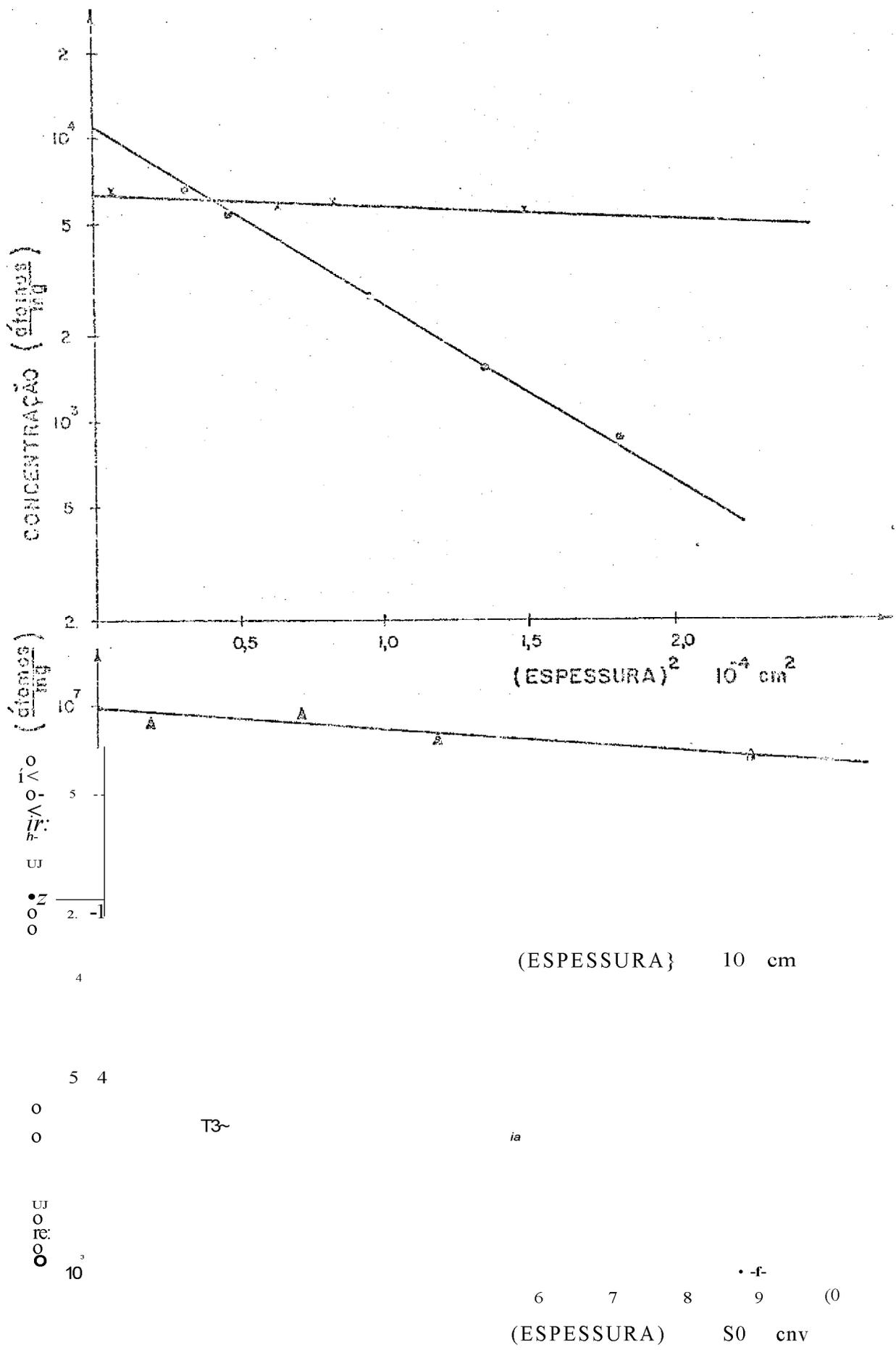


Fig. V-12

- > Amostra C3 - Temperatura de difusão: 630 °C - $D = 1,04 \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Amostra - Temperatura do difusão: 765 °C - $D = 1,59 \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{s}$
- A Amostra f1 - Temperatura de difusão: 709 °C - $D = 7,54 \times 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$

Sendo a concentração para $x=0$, as razões $\frac{c}{c_0}$ são calculadas e representadas em função da distancia x ou da variável X ($X = \frac{x}{r}$); os valores da função $O(u)$ são retirados de tabelas matemáticas.

Desta forma, obtém-se uma reta, sendo D uma constante. Para o calculo do coeficiente angular da reta, introduz-se a variável u :

$$\frac{c}{c_0} = 1 - O(u) \quad \text{ou} \quad \frac{c_i - c_0}{c_0} = O(u)$$

$$u=0 \quad O(0)=0 \quad \frac{c_0 - c_0}{c_0} = 0$$

$$u=1 \quad O(1)=0,842 \quad \frac{c_1 - c_0}{c_0} = 0,158$$

A equação da reta traçada e dada por:

$$u = z X + k \quad \text{onde } X = \frac{x}{r}$$

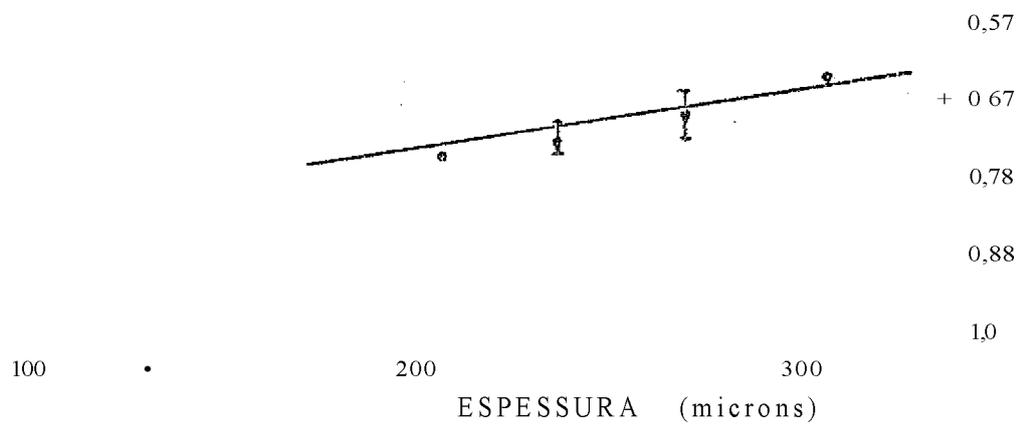
com coeficiente angular:

$$z = \frac{\Delta u}{\Delta X} = \frac{M}{Ax}$$

O coeficiente de difusão é calculado pela seguinte relação:

$$D = \frac{1}{4z^2}$$

Para cada amostra acima mencionada, foi feito o grafico utilizando-se a solução 1-5. Na figura V,13» esta ilustrado o grafico para a amostra G1; na sua comparação com o grafico da figura V.12, observa-se que os pontos experimentais se ajustaram melhor no grafico onde foi utilizada a solu



Concentração relativa de íons Mn em $\text{Al}(\text{CF}_3\text{O})_2$ em função da espessura

em função da espessura

(Amostra G1) - temperatura de difusão; 940°C

ção exponencial.

Para todas amostras (C3, F1, E1 e G1) a solução que melhor ajustou os pontos experimentais foi a equação I-r4.

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura $D_0 = 10^{-3} \exp(-Q/RT)$ kcal/mole, a energia de ativação Q e o fator de frequência D_0 foram determinados através do gráfico de $\ln D$ em função de $1/T$ (fig.V.14)

$$Q = 34,4 \pm 0,9 \text{ kcal/mole} = 1,49 \pm 0,04 \text{ eV}$$

$$D_0 = (2,87 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Neste trabalho foram determinados, pela primeira vez, o coeficiente de difusão e a energia de ativação de migração do íon Mn^{2+} no cristal de topázio natural incolor.

O valor determinado para a energia de dissociação (da ordem de 0,08 eV) é bem inferior ao da energia de ativação de migração. Isto significa que o manganês está em estado aglomerado e que, para dissociá-lo no cristal B, é necessário transpor-se uma pequena barreira de potencial.

Lindner e colaboradores calcularam o coeficiente de auto-difusão em alguns silicatos, mas não realizaram experiências de hetero-difusão nestes cristais. Por exemplo, na difusão de íons de Pb no Pb_2SiO_5 , à temperatura de 550-700°C, foram determinados $D_0 = 8,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $Q = 47 \text{ kcal/mole}$.

Comparando-se este resultado da energia de ativação com o obtido neste trabalho, vê-se que são da mesma ordem de grandeza; existe, portanto, a possibilidade de que estejam ocorrendo mecanismos de difusão semelhantes. Entretanto, é importante salientar que as experiências realizadas por Lindner foram de auto-difusão.

TEMPERATURA (°C)

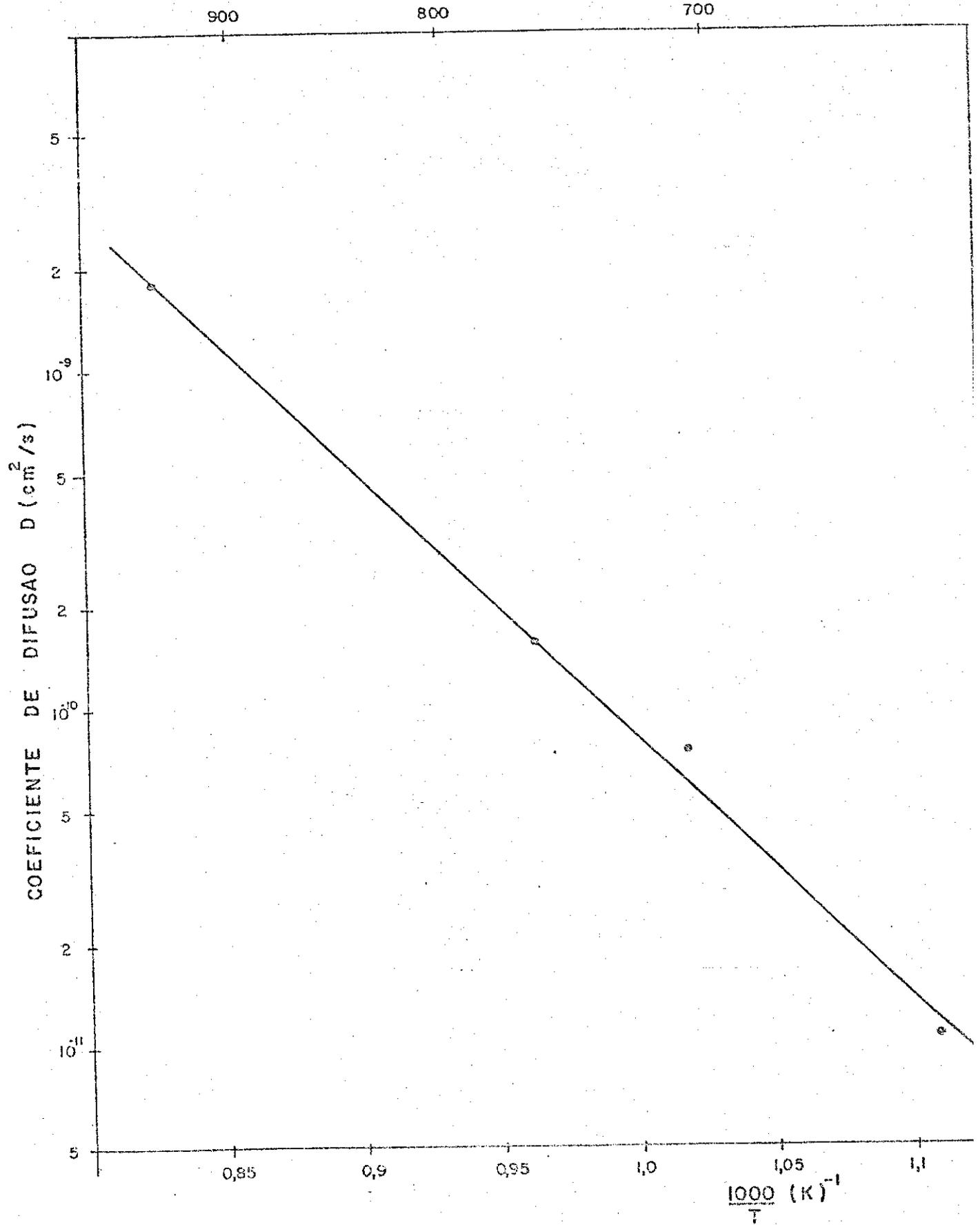


Fig.V-14 - Coeficiente de difusão de íons Mn⁺⁺ em Al₂(F,OH)₂SiO₄ em função do inverso da temperatura

CONCLUSÕES FINAIS

I - DIFUSÃO DE IONS Zn^{++} EM LiF E KCl

Os coeficientes de difusão determinados para a difusão de Ions Zn^{++} a temperatura de $400^{\circ}C$ foram: $5,5 \times 10^{-9}$ cm^2/s para o LiF e $3,4 \times 10^{-9}$ cm^2/s para o KCl. Para a difusão de Ions Zn^{++} em NaCl, Chemla²⁰ obteve o valor $D=3 \times 10^{-8}$ cm^2/s a temperatura de $442^{\circ}C$. Este resultado possibilita uma comparação da ordem de grandeza dos dados obtidos, pois não foi encontrado nenhum outro trabalho de difusão de Ions Zn^{++} nestes cristais. Observou-se também, que o coeficiente de difusão de Ions divalentes, nos cristais de LiF e KCl, se ra tanto maior quanto maior for o raio iônico do cation, o que concorda com os resultados obtidos por Chemla⁽²⁰⁾ Kene-shea e Fredericks^{f211}.

II - DIFUSÃO DE IONS Mn^{++} EM TOPÁZIO INCOLOR

Em cristais de topázio, em que foi aplicada uma camada fina de $MnCl_2$ para a difusão em diversas temperaturas, foram observados os seguintes resultados:

1) Após uma exposição a raios- γ ($-6,2 \times 10^{17}$ R), as amostras não apresentaram bandas de AO na região visível do espectro; somente foi constatada a presença das bandas já existentes no cristal sem a difusão de Ions Mn^{++} .

2) As bandas de RPE mostraram larguras superiores a 300 gauss entre os pontos de semi-maximo; submetendo-se estas amostras a diferentes tratamentos térmicos, os três momentos não se modificaram» O valor g determinado foi infe-

3) $T \backslash$ temperatura ambiente * o estado precloralnante do
 ^ 4.4. ^
 Ion Mn^{II} e o agregado. O espectro RPE do estado precipitado
 consiste de um monopico e foi utilizado para se obter a con-
 centração dos Ions Mn^{III} na de ter mi nação dos coeficientes de
 di fusão, que, por sua vez, foram usaos na determinação uu
 fator de frequência $D = (2,87 \pm 0,05) * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e da enejr
 gia de ativação $E = 1,49 \pm 0,04 \text{ eV}$. Estes valores foram de-
 terminados, pela primeira vez, num cristal de topázio natu-
 ral .

Para os cristais de topázio, que ficaram totalmente
 imersos na solução de $MnClO$ durante o recozimento a 600°C ,
 na difusão de Ions Mn^{III} (amostras B), foram encontrados os
 seguintes resultados:

1) Após irradiações com raios-X (10^5 rads) ou com
 reios-Y ($6x10^6$ R)» revelou-se a presença de centros H e
 seus agregados F_2 e $F_{0,5}$ nas medidas de AO. Foi também reali-
 zado um estudo do decaimento da banda F, mas como estas medi-
 das não foram reprodutíveis, pois esta banda e muito sensi-
 vel a luz visível, não foi possível o calculo do coeficiente
 de difusão, pela técnica de AO. Além disso, determinou-se a
 fre0 uZn cia vibraclonal do estado inicial para banda F ($2.43x$
 10^4 s^{-1})-

2) Comparando-se os resultados obtidos de RPF e AO,
 ao se submeter este cristal a mesma exposição da raios-X,
 conclui-se que a banda de RPE e devida a um tipo de agregado
 de Mn^{III} não relacionado com o centro F do cristal, O fator
 espoetrosc5plco determinado foi 2,015, que confirma o resul-
 tado acima. A largura entre os roonopicos apresentou-se da
 ordem de 130 çsuss, entre os pontos de semi-máximo.

3) A partir das medidas de RPE foi determinaria a e-

nergia de dissociação de 0,079 eV, de valor bem inferior ao obtido para a energia de migração do manganês. Isto significa que o manganês está em estado aglomerado e que, para dissociá-lo no cristal B, é necessário transpor-se uma pe~

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Determinação dos coeficientes de difusão de ions mono e divalentes em cristais de topázio natural, através de diferentes técnicas experimentais, para se estabelecer o mecanismo envolvido na difusão,

2) Estudo da absorção ótica e termoluminescência de cristais de topázio, com colorações diferentes, para se possibilitar uma correlação entre as bandas de absorção ótica, picos de termoluminescência e os centros de cor.

3) Determinação do tipo de agregado de manganês formado nos cristais de topázio após sua difusão, estudando-se difração de raios-X, ressonância paramagnética eletrônica e provavelmente correntes de despolarização termicamente estimuladas.

4) Estudo da difusão de átomos estranhos no berilo, que é um cristal natural brasileiro.

REFERENCIAS

- Shewron, P.G. - "Diffusion in Solids" (McGraw-Hill N.York, 1963), cap. I.
- SftHa V o+ Phi 1 i Ho vt . .1 - "In rli ffi!< inn riant 1 p • solides" (Presses Universitaires, Paris, 1966).
- Benièrè, M. - Thèse de Docteur de 3- cycle - Faculté des Sciences D'Orsay, Université de Paris, 1970
- Mott, N.F. and Gurney, R.W. - "Eletronic processes in ionic crystals" (Dover Publications, M.York, 1948), cap. II.
- Mott, N.F. and Littleton, M.J. - • \uTrans .Faraday Soc. 34, 485 (1938) et in Benièrè (réf. 3).
- Radioisótopos artificiais preparados com o reator IEA/R-1 (Instituto de Energia Atômica, São Paulo) - IEA-2.
- Schulman, J.H. and Compton, W.D. - "Color centers in solids" (Pergamon, Oxford, 1963).
- Wyard, S.J. - "Solid state Biophysics" (McGraw-Hill N.York, 1969), cap. I.
- Hatkins, G.D. - ^Phys.Rev. TJ_3. 79 (1959).
- Stewart, W.H. and Reed, C.A. - \ò .Chem.Phys. «, 2890 (1965).
- V/yard, S.J. - (J.Scient.Instrum. 42, 769 (1965).
- Zarka, A. - These de doctorat d'etat es sciences - Université Paris VI - 1973.
- Roserberg, P.F. - /Amer.Mineral, 52, 1090 (1967),

- (J,4) - Ribbe, P.M. and Rosemberg, P.E. - 'Amer. Mi n era **1. 56 , 1812 (1971).** ^~
- (j /) - Ribbe, P.M. and Gibbs, G.V. -/Amer_ .Mineral . **56 , 24 , (1971).** "~"
- P^j~ Dickinson, A.C. and Moore, W.J. - /j . Phys , Chem. **7J. , 231 (1967).** '
- k^y) ~ Wainerdi, R. E. in "Activation Analysis Principles and Applications", Ed. by Lenihan, J.M.A. and Thomson, S. J. - (Academic Press, N.York, 1965).
- 18) - Okuno, E. - Tese de Doutorado- Universidade de São Paulo **(1970).**
- Jain, V.K. - Phys.Stat.Sol. (b) **44, 11 (1971)**
- psf) - Keneshea Jr., F.J. and Fredericks, W.J. - J.Chem Phys. **38, 1952 (1963).**
- (J£j - Lyon, W. and Kensey, E.L. -£Phys..Rev. **£1» 482 {1942 }**
- (J/^) - Nassau, K. and Pres cote, B.C. ~ ,Amer,Minerai , £0, **705 (1975).**
- {7XS - Luty, F. In "Convention international Vaud-Neuchâte- Geneve pour l'enseignement du 3^e cycle de la physi- que en Suisse Romande (C.I.C.P.)" - 1971.
- (ZII) - Klick, C.C, in "Point defects in solids , Vol.1: Ge- neral and ionic crystals", Ed. by Crawford Jr., J. H. and Slifkin, L.M. - (Plenum Press, N.York, **1972).**
- iβfio) - Russe! , G.'A. and Klick', C.C. -/Phys.Rev. **101 , 147'3 , (1956).**

Fowler, W.B. - "Physics of color center" (Academic Press, N.York, 1968) - Appendix B.

Brun, A., Bansas, P. and Beniere, F. - *Li.Phys.Chem.Solids* 35, 249 (1974).

Forrester, P.A. and Schneider, E.E. - *Proc.Phys.Soc.* (London) B69, 833 (1956).

Seidel, H. and Wolf, H.C. in "Physics of color centers", Ed. by Fowler, W.B. - (Academic Press. N.Y. 1968).