



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Preparação e caracterização estrutural e elétrica de cristais mistos de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$**



**Autor: Fabrício Mendes Souza**

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Joel Franco



**Março de 2009**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Fabício Mendes Souza

Preparação e caracterização estrutural e elétrica de cristais mistos de  
 $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Joel Franco

Ouro Preto, março de 2009

S731p

Souza, Fabrício Mendes.

Preparação e caracterização estrutural e elétrica de cristais mistos de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  [manuscrito] / Fabrício Mendes Souza. – 2009.  
76f.: il. color., graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. CETEC/UEMG  
Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Cristais - Crescimento - Teses. 2. Impedanciometria - Teses. 3. Raios X - Difração - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 548.5

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)

*Dedico este trabalho à minha família (meu pai João, minha mãe Joana, minha irmã Shirley, meu irmão Fabiano e meu sobrinho Giancarlo) pelos ensinamentos, incentivo, compreensão e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

- Primeiramente, agradeço à CAPES, CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro e financiamento das pesquisas.
- Gostaria de expressar e registrar meu sincero agradecimento ao orientador, Prof. Rodrigo Fernando Bianchi pelos ensinamentos, pelo acompanhamento desse trabalho e pela oportunidade de utilização e aprendizagem da técnica de Impedanciometria complexa no LAPPEM/DEFIS/UFOP.

Gostaria, também, de expor meus sinceros agradecimentos:

- Ao co-orientador desta dissertação, Prof. Dr. Carlos Joel Franco, que conduziu boa parte deste trabalho, da elaboração do seu projeto, desde a iniciação científica, passando por todas as etapas de ensino, acompanhamento experimental e auxílio na elaboração de artigos. A ele o reconhecimento dos méritos e frutos deste trabalho.
- Aos departamentos de Química e Geologia da UFOP, em especial aos professores Geraldo Magela da Costa, Kátia Monteiro Novack e Hermínio Arias Nalini Jr., por disponibilizarem os aparelhos de medidas das técnicas de raios-x, TGA e ICP-AES, pelo acompanhamento e aprendizagem destas medidas.
- Ao Prof. Genivaldo pelas valiosas discussões.
- Aos amigos do departamento de Física da UFOP em especial aos amigos do Laboratório de Crescimento de Cristais e do Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais – LAPPEM: Mirela, Fábio, Giovana, Cláudia, Marcos, Hugo e Marcela, por auxiliarem na utilização dos aparatos e dos *softwares* de medidas para o tratamento prático e teórico das caracterizações elétricas.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>Objetivos do trabalho</b>	<b>18</b>
<b>Organização da dissertação</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
<b>1.1 – Crescimento dos cristais de KDP, ADP e <math>K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4</math></b>	<b>19</b>
<b>1.2 – Caracterização elétrica em campos que dependem do tempo</b>	<b>23</b>
<b>1.3 – O modelo de Debye</b>	<b>26</b>
<b>1.4 – Técnica de Espectroscopia de Impedância</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 2 – CRISTAIS DE KDP, ADP E <math>K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4</math></b>	<b>36</b>
<b>2.1 – Propriedades dos cristais de KDP, ADP e <math>K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4</math></b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>39</b>
<b>3.1 – Análise termogravimétrica (TGA)</b>	<b>39</b>
<b>3.2 – Difração de Raios-x (DRX)</b>	<b>40</b>
<b>3.3 – Microscopia Ótica (MO)</b>	<b>41</b>
<b>3.4 – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)</b>	<b>42</b>
<b>3.5 – Espectroscopia de Impedância (IS)</b>	<b>43</b>
<b>3.6 – Preparação e crescimento das amostras de cristais de <math>KH_2PO_4</math>, <math>NH_4H_2PO_4</math> e dos cristais mistos</b>	<b>45</b>

<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>
<b>4.1 – Análise Química</b>	<b>49</b>
<b>4.2 – Análise termogravimétrica dos cristais</b>	<b>50</b>
<b>4.3 – Difractometria de Raios-X</b>	<b>53</b>
<b>4.4 – Medidas de Impedância Complexa</b>	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Dependência da temperatura de concentração de saturação ( $C_s$ ) e da supersolubilidade ( $C_{ss}$ )	20
<b>Figura 2:</b> Dependência temporal da polarização $\vec{P}$ em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$ <sup>[21]</sup>	28
<b>Figura 3:</b> (a) Gráfico de $\epsilon''$ vs $\epsilon'$ no plano complexo; (b) parte real e parte imaginária da permissividade em função da frequência	29
<b>Figura 4:</b> (a) Circuito elétrico e (b) digrama $Z'$ versus $Z''$ correspondente	33
<b>Figura 5:</b> Estrutura da célula unitária dos cristais de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ e $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ <sup>[1,8]</sup>	37
<b>Figura 6:</b> Representação estrutural de um cristal misto <sup>[8]</sup>	37
<b>Figura 7:</b> Esquema utilizado para obtenção das medidas elétricas e aquisição dos dados	44
<b>Figura 8:</b> (a) Crescimento espontâneo de núcleos cristalinos e (b) crescimento de um cristal de KDP a partir de uma semente	45
<b>Figura 9:</b> (1) Cristais puros de KDP, cristais da espécie mista $\text{KADP}_x$ , sendo (2) $x = 0,076$ , (3) $x = 0,118$ , (4) $x = 0,357$ , (5) $x = 0,857$ , (6) $x = 0,942$ e (7) cristais puros de ADP e a respectiva placa de cada grupo de amostras, para a obtenção das medidas elétricas	47
<b>Figura 10:</b> Termogramas da perda de massa dos cristais mistos da espécie $\text{KADP}_x$ e dos cristais puros de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ e de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	50
<b>Figura 11:</b> Difrátogramas obtidos dos cristais puros e mistos $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$	53
<b>Figura 12:</b> Difrátogramas ampliados na região dos planos $\{101\}$ dos cristais puros KDP, ADP e mistos $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$	54
<b>Figura 13:</b> Curvas de impedância de $Z'$ e $Z''$ nos cristais puros de KDP e ADP	56
<b>Figura 14:</b> Curvas de impedância de $Z'$ e $Z''$ nos cristais mistos de $\text{KADP}_x$ com $x =$ (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857 e (e) 0,942. As linhas sólidas representam o ajuste feito utilizando a Eq. (41)	58
<b>Figura 15:</b> (a) Dependência do tempo de relaxação em segundos $\tau_1$ com a temperatura $1/T$ nos cristais de KDP, ADP (à direita) e mistos de $\text{KADP}_x$ . As linhas cheias foram	

ajustadas com a Eq. (45). (b) Dependência de  $G_1$  com a temperatura  $1/T$  nos cristais de KDP, ADP e mistos de  $KADP_x$ . As linhas cheias foram ajustadas com a Eq. (46). As inclinações das retas correspondem às energias de ativação das respectivas regiões de temperatura

61

**Figura 16:** Variação da parte real ( $\sigma'$ ) e imaginária ( $\sigma''$ ) da condutividade com a frequência na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C para os cristais de KDP, ADP e  $KADP_x$  com  $x =$  (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857, (e) 0,942

67

**Figura 17:** Variação da parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade com a frequência na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C para os cristais de KDP, ADP e  $KADP_x$  com  $x =$  (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857 e (e) 0,942

69

**Figura A.1:** Dependência das energias de ativação  $E_{G1}$  (condutividade) e  $\phi$  (tempo de relaxação) em função da concentração de amônio  $x$  obtidas nas amostras de KDP, ADP e  $KADP_x$

74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Relação entre os formalismos derivados da impedância, com $\mu = i\omega C_0$ conforme Macdonald	32
<b>Tabela II:</b> Relação entre sistema cristalino e parâmetros de rede	41
<b>Tabela III:</b> Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES	43
<b>Tabela IV:</b> Quantidades molares dos sais em cada solução e quantidade molar ( $x$ ) nos cristais mistos, após a medida de ICP-AES, crescidos a partir das respectivas soluções	46
<b>Tabela V:</b> Quantidades de potássio em percentual em peso nas amostras de cristais mistos, massas diluídas e concentrações $x$ obtidas via ICP-AES para os cristais de $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$	49
<b>Tabela VI:</b> Energias de ativação para os cristais de $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

*KDP* –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – Fosfato dihidrogenado de potássio.

*ADP* –  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  – Fosfato dihidrogenado de amônia.

*TGA* – Análise termogravimétrica.

*MO* – Microscopia ótica.

*q* – carga elétrica.

$\mu$  – momento de dipolo induzido.

$\vec{E}$  – campo elétrico local.

$\alpha$  – polarizabilidade dependente da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas.

$\vec{P}$  – vetor polarização dielétrica.

$\chi(E)$  – susceptibilidade elétrica dependente do campo elétrico.

$\epsilon_0$  – permissividade dielétrica do vácuo.

$\chi$  – susceptibilidade elétrica do material.

$\epsilon_r$  – permissividade relativa ou constante dielétrica do material.

$P_e$  – polarização eletrônica.

$N_e$  – população de átomos.

$\alpha_e$  – polarizabilidade eletrônica.

$P_a$  – polarização atômica.

$N_a$  – população atômica.

$\alpha_a$  – polarizabilidade atômica.

$P_d$  – polarização dipolar.

$N_d$  – população de dipolos.

$\alpha_d$  – polarizabilidade dipolar.

*p* – momento dipolar da molécula.

*k* – constante de Boltzmann.

$\tau$  – tempo de relaxação do sistema.

$\omega$  – frequência angular dada por  $2\pi f$ .

*f* – frequência circular dada em *Hz*.

$T$  – temperatura.

$k_B$  – constante de Boltzmann.

$t$  – tempo.

$\varepsilon^*$  - permissividade dielétrica.

$\chi^*$  – susceptibilidade do meio.

$\sigma^*(\omega)$  – condutividade elétrica.

$Z^*$  - impedância.

$M^*$  - módulo elétrico.

$Y^*$  - admitância.

$\vec{D}$  - vetor deslocamento.

$\rho$  - densidade volumétrica de carga.

$\vec{E}$  - campo elétrico.

$\vec{B}$  - indução magnética.

$\vec{H}$  - campo magnético efetivo.

$\vec{j}$  - densidade de corrente.

$c$  – velocidade da luz.

$\mu_0$  - permeabilidade magnética do vácuo.

$Q_0$  – densidade de carga interfacial.

$Q$  – densidade de carga induzida.

$g$  – função resposta dielétrica.

$i$  – operador imaginário.

$V^*$  - tensão aplicada.

$I^*$  - corrente de resposta.

## RESUMO

A preparação e a caracterização estrutural e elétrica de cristais mistos de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  ( $KADP_x$ ) crescidos pelo método de evaporação do solvente foi efetuada por meio das técnicas de análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de impedância (IS) e discutidas com base nas características das espécies puras de  $KH_2PO_4$  (KDP) e  $(NH_4)H_2PO_4$  (ADP). A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) determinou as quantidades molares  $x = 0, 0,076, 0,118, 0,357, 0,857, 0,942$  e  $1,0$  para os cristais mistos. Os cristais foram crescidos em solução aquosa a temperatura constante, e obtidas placas de cristais para as medidas elétricas com dimensões de aproximadamente  $(0,5 \times 3,5 \times 4,0) \text{ mm}^3$  e com faces dominantes (100). Os resultados obtidos através das técnicas DRX (método do pó) e TGA sugeriram que os deslocamentos ou mudanças nos picos e nas curvas de TGA são dependentes da composição  $x$  nos cristais mistos de  $KADP_x$ . Os dados das medidas de impedância complexa, da permissividade elétrica complexa e da condutividade ( $dc$ ) foram realizados no intervalo de frequência 1 Hz até 1 MHz e na região de temperatura de 20 °C a 160 °C. Foi observado que a condutividade  $dc$  das espécies aumenta com a temperatura seguindo a Lei de Arrhenius, com diferentes energias de ativação aparentes em diferentes intervalos de temperatura para o processo de condução na rede cristalina. Um modelo de circuito equivalente baseado na combinação de resistores e capacitores em paralelos foi desenvolvido para descrever o comportamento da impedância complexa obtida dos cristais. Os diferentes modos de condução elétrica atribuídos ao efeito de salto (*hopping*) dos prótons de hidrogênio entre as vacâncias nas ligações destes prótons foram estudados. Neste sentido, é proposto que podem ser criados defeitos adicionais devido à quebra de ligações de hidrogênio nos grupos amônio. A migração de íons mais pesados, como potássio e amônio, bem como moléculas de água das inclusões líquidas é sugerida a altas temperaturas. Nossos resultados sugerem que as amostras ricas em ADP são mais condutivas que as amostras ricas em KDP e que as amostras com composições  $x$  intermediárias são menos condutivas que as demais.

## ABSTRACT

The preparation and structural and electrical characterization of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) and  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{KADP}_x$ ) mixed crystals grown by the method of solvent evaporation at  $40\text{ }^\circ\text{C}$  and with  $x = 0, 0.076, 0.118, 0.357, 0.857, 0.942, 1.0$  was carried out. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) was performed in order to determinate  $x$  for each mixed crystal. Plates with the dominant face of (100) were obtained and prepared to impedance measurements. Thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD) measurements have been carried out on crystals in the temperature range of  $30\text{ }^\circ\text{C} - 450\text{ }^\circ\text{C}$ . Our results suggest that, in the decomposition process the shifts of starting weight loss in the TGA curves are dependent on  $x$  in mixed crystals. As compared with the TGA, the direct reflection of the exchange of constituent cations ( $\text{NH}_4^+$  and  $\text{K}^+$ ), the lattice parameters, and cell volume of  $\text{KADP}_x$  crystals, increase with the addition ammonium. This behavior concerning the matching of the exchange agrees with the results of investigations of the XRD results. The measured ac impedance data are analyzed as a function of frequency in the temperature range between  $20\text{ }^\circ\text{C}$  and  $160\text{ }^\circ\text{C}$ . An equivalent circuit model based on two parallel G–C circuits was adopted to describe the complex impedance data obtained from the crystals. The conduction is attributed to the hopping of proton among hydrogen vacancies. Additional defects can be created by breaking the hydrogen bond in ammonium groups. Potassium and ammonium ions in the mixed crystals are suggested to have the contribution to the electrical conduction at high temperatures. The activation energies of migration were obtained in different temperature ranges.  $\text{KADP}_x$  crystals are dielectric-type crystal that progresses to an ionic crystal one as the temperature is raised. At ADP-rich region the conductivity is higher than that of the KDP-rich region. In the intermediate compositions  $x$  the conductivity is lower than of the rich regions.

## INTRODUÇÃO

O estudo dos cristais mistos de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) e  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) tem atraído grande atenção de diversos grupos de pesquisa devido às suas potenciais aplicações na área de eletrônica. De fato, estes cristais são utilizados no campo de óptica não-linear, em particular, como transformador não-linear de radiação laser e unidades eletro-ópticas como células de Pockel<sup>[1]</sup>. Na verdade, o KDP é o único material com o qual são produzidos cristais de grandes dimensões,  $(50 \times 40 \times 40) \text{ cm}^3$ , para aplicações em óptica não-linear<sup>[1-4]</sup>. O ADP é isomorfo como o KDP. A susceptibilidade estática uniforme é da forma Curie-Weiss, ambas paralelas e perpendiculares ao eixo-c, porém, para uma temperatura negativa de Curie-Weiss, a susceptibilidade será em ambas as direções<sup>[1]</sup>. Na temperatura  $T_c \approx -123$  °C (150 K) ocorre uma transição de primeira ordem para um estado de antipolarização, acompanhado de uma pronunciada histerese térmica e mudança descontínua em ambas susceptibilidade dielétricas<sup>[1]</sup>. Assim, a determinação final da estrutura ordenada foi obtida a partir da análise do pó da amostra de ADP, utilizando para isso uma técnica de refinamento por irradiação de nêutrons aperfeiçoada por Rietveld, em 1969. O ADP, ordenado, tem um sítio protônico positivo e um negativo ocupado. Essas posições são ocupadas para produzir um arranjo perfeitamente ordenado de ligações com dipolos elétricos, no eixo-c, e em um modelo antiferroelétrico<sup>[1]</sup>.

O modo de crescimento dos cristais mistos de  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\text{KADP}_x$ ) ocorre por nucleação espontânea de cristais em solução aquosa havendo, portanto, a competição entre os íons de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  no momento da ocorrência das ligações iônicas com os grupos  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  para formar a rede cristalina da espécie mista  $\text{KADP}_x$ . Os cristais mistos apresentam pequenas mudanças na disposição dos íons na rede, já que as forças de ligação entre os mesmos são diferentes das forças nos cristais puros. Além disso, os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  têm raios iônicos com diferentes tamanhos, bem como diferentes quantidades destes cátions estão presentes em cada amostra. Este fato leva ao aparecimento de tensões não equilibradas na célula unitária provocando, em alguns casos, o surgimento de deslocamentos e micro trincas no cristal misto, impedindo assim, a formação de monocristais grandes<sup>[5-8]</sup>.

Dentre as técnicas que foram utilizadas neste trabalho para a caracterização dos cristais de KDP, ADP e  $KADP_x$  está a espectroscopia de impedância (IS), que tem sido muito utilizada como ferramenta analítica na determinação das propriedades elétricas de diferentes materiais quer sejam isolantes, semicondutores ou condutores<sup>[23]</sup>. Ela permite determinar o comportamento das propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e de defeitos micro-estruturais, em uma faixa de frequência,  $f$ , que vai de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz. O estudo da dependência da resposta elétrica com a frequência do sinal aplicado pode ser feito de duas maneiras diferentes: (i) através de resultados do comportamento dielétrico, que utiliza a permissividade dielétrica  $\varepsilon^*$  em função da frequência ( $\omega = 2\pi f$ ); e (ii) por meio do comportamento semicondutor, que opta por expressar os resultados em termos da condutividade elétrica,  $\sigma^*(\omega)$ . Dyre ao propor o modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre para a condução *ac* em sólidos desordenados, desenvolveu uma imagem simples dos processos de condução elétrica baseando-se em mecanismos de *hopping*<sup>[10]</sup>. Por outro lado, Jonscher<sup>[14]</sup> estudou o comportamento dielétrico de condutores iônicos com base nas diferentes partes dos gráficos da permissividade complexa vista como regiões de “volume” e “barreiras” relacionadas às altas e baixas frequências, respectivamente. Ele estudou, também a condução iônica como movimento de íons em sólidos iônicos através da resposta dielétrica dos sistemas eletrônicos ou iônicos *hopping* e leis de potência.

Neste trabalho utilizamos as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e difração de raios-x (DRX) para estudar as mudanças estruturais nas redes cristalinas das diferentes espécies de cristais mistos em função da temperatura e da composição  $x$ , respectivamente. Foi utilizada, também, a técnica de espectroscopia de impedância para estudar os mecanismos de condução iônica do KDP ( $x = 0,0$ ), ADP ( $x = 1,0$ ) e dos cristais mistos de  $KADP_x$  com  $x = 0,076, 0,118, 0,357, 0,857$  e  $0,942$ . A espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) foi usada para determinar a quantidade molar  $x$  do íon  $K^+$ , nos cristais mistos. Bons cristais mistos foram crescidos a temperatura de  $350^\circ\text{C}$  principalmente para  $x$  perto de zero e  $x$  próximo de 1. Já na região intermediária não se consegue obter bons cristais. Os cristais mistos de  $KADP_x$  têm sido estudados por vários autores<sup>[5-8,11-13]</sup>, que constataram que a quantidade molar de amônio  $x$  tem um importante papel na mudança estrutural dos cristais mistos. Quando o conteúdo de amônio é aumentado

nos cristais mistos, os ambientes microscópicos ao redor do íon amônio e do íon potássio, na rede do cristal misto, aparecem de forma diferente do ambiente microscópico de cada íon nas espécies puras de KDP e ADP<sup>[8]</sup>. Estes comportamentos estruturais estão diretamente relacionados com as concentrações dos cátions ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ ), que levam a mudanças nos parâmetros de rede e volume da célula unitária dos cristais<sup>[5-8]</sup>. O estudo das propriedades elétricas dos cristais puros de KDP e ADP foi realizado por vários autores, os quais sugerem que em temperaturas mais altas a migração de íons mais pesados  $\text{K}^+$ , por exemplo, pode ocorrer<sup>[15-20]</sup>. Neste trabalho, através da técnica de difração de raios-x, foi feita uma análise do comportamento estrutural dos cristais, concentrando-se a atenção na linha de difração associada ao plano {101}, obtida a temperatura ambiente. Por outro lado, o estudo da análise termogravimétrica (TGA) dos cristais de  $\text{KADP}_x$ , permitiram determinar o comportamento térmico dos cristais, identificando a região onde se observa o início do processo de decomposição e também uma comparação qualitativa do processo de decomposição dos cristais mistos com os puros KDP e ADP. A caracterização elétrica dos cristais foi feita a partir da análise dos dados de impedância *ac* em função da frequência e da temperatura na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C. A análise da dependência da condutividade com a composição *x*, e também com a temperatura, foi realizada a partir da construção de circuitos equivalentes e da proposição de um modelo microscópico de condução, seguindo os moldes do modelo de Cole-Cole (1941)<sup>[22]</sup>.

### **Objetivos do trabalho**

Preparar e caracterizar elétrica e estruturalmente as espécies mistas de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  com  $x$  igual a 0, 0,076, 0,118, 0,357, 0,857, 0,942 e 1,0, com base nas características dos cristais puros de KDP e ADP utilizando as técnicas de difração de raios-x pó, análise termogravimétrica e espectroscopia de impedância, bem como avaliar os processos de condução e polarização elétrica presentes nestes cristais.

### **Organização da dissertação**

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 1 são abordados os aspectos gerais das propriedades elétricas de materiais sólidos, como condutividade iônica e polarização dielétrica, bem como uma breve revisão teórica sobre a técnica de espectroscopia de impedância. No Capítulo 2, discorre-se sobre o crescimento e as propriedades dos cristais de KDP e ADP e da espécie mista de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ . Já no Capítulo 3 são descritos os métodos para a caracterização estrutural e elétrica dos cristais puros, mistos e o crescimento dos mesmos. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Finalizando, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões da dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

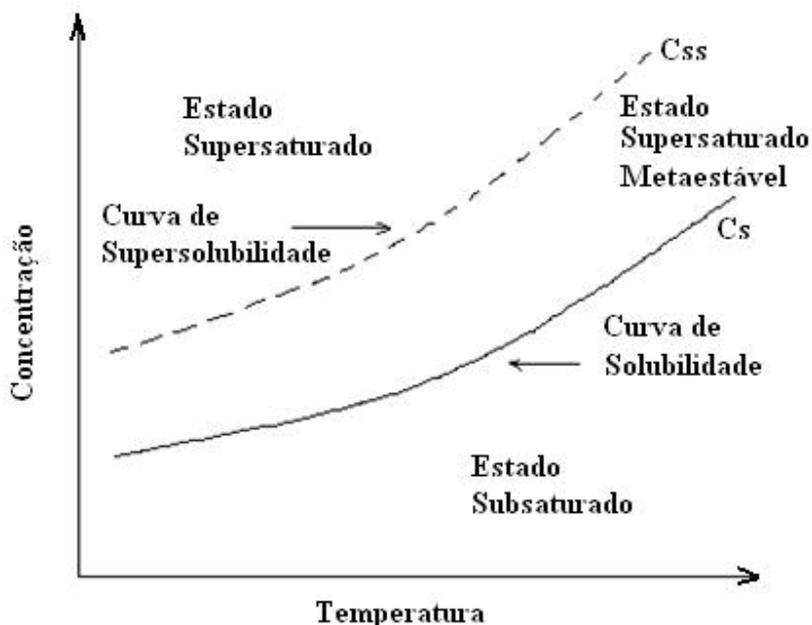
## CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo são apresentadas as descrições básicas para a compreensão do processo de crescimento e das propriedades físicas dos cristais estudados por espectroscopia de impedância, bem como os modelos utilizados para a discussão dos resultados experimentais obtidos.

### 1.1 – Crescimento dos cristais de KDP, ADP e $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

O parâmetro mais importante no crescimento de cristal por solução é a solubilidade do soluto em um solvente apropriado. No método de *solução*, devido ao crescimento lento e à ausência de grandes gradientes térmicos, os monocristais desenvolvem faces naturais e normalmente possuem uma menor densidade de defeitos estruturais. A solubilidade é a concentração de saturação sob as condições dadas de temperatura, pressão, etc. A **curva de supersolubilidade** relaciona concentração da substância e temperatura, sendo importante para a obtenção de informações sobre a possibilidade da ocorrência de nucleação espontânea e, conseqüentemente, do surgimento dos cristais. Dependendo do comportamento da solubilidade do soluto com a temperatura, ela pode ser dividida em três regiões características, conforme mostra a Fig. 4.

A curva de saturação crítica de cristalização espontânea (Curva de Supersolubilidade) pode ser alcançada por três formas diferentes: por resfriamento da solução ao longo de uma linha imaginária paralela ao eixo de temperatura a uma dada concentração constante, sem perda de solvente; por evaporação do solvente à temperatura constante ou por um processo de evaporação e resfriamento simultâneos, que pode correr ao longo de uma linha imaginária oblíqua em direção à Curva de Supersolubilidade. O caminho mais adequado depende da forma da curva real de solubilidade de um composto e das condições experimentais existentes no laboratório. O crescimento de cristais na região estável ou insaturada (abaixo da Curva de solubilidade) é impossível, pois o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida (cristalina).



**Figura 1:** Dependência da temperatura de concentração de saturação ( $C_s$ ) e da supersolubilidade ( $C_{ss}$ ).

Na curva de solubilidade, solução e cristal podem coexistir sem crescimento ou dissolução do cristal, isto é, estão em equilíbrio termodinâmico. Quando a concentração é aumentada a partir da curva de saturação na direção da curva de supersaturação não ocorre nucleação espontânea de cristais porque nestas condições, a solução supersaturada pode ser relativamente estável para determinados intervalos de tempo, o que significa que a barreira de energia imposta para a formação do núcleo cristalino não pode ser transposta por meio de pequenas variações na concentração da substância. Mesmo assim pode ocorrer crescimento de cristais por meio de uma semente (nucleação não-espontânea)<sup>[6]</sup>.

Geralmente, o crescimento de cristais em soluções aquosas requer solubilidade de pelo menos pouquíssimos gramas por 100 g de solventes. Quando o objetivo do experimento é a obtenção de cristais com dimensões consideráveis (alguns  $\text{cm}^3$ ), costuma-se utilizar técnicas de nucleação induzidas ou de controle do número de núcleos que permanecem na fase sólida e que darão origem aos cristais. A nucleação espontânea isotérmica é uma das técnicas, que é efetuada pela troca contínua do calor latente de solidificação entre o núcleo

da nova fase e a solução, num processo extremamente lento. Isto sugere que a nucleação é um processo aproximadamente reversível quando a temperatura do sistema for constante.

Flutuações no sistema metaestável dão origem a pequenos aglomerados de partículas, cujo crescimento dependerá da variação da energia livre do sistema associada ao seu crescimento. Quando uma nova fase é formada, a mudança na energia livre do sistema é provocada pelo aparecimento desta fase e pela formação de um contorno entre a nova e a fase original, isto é,  $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$ , onde  $\Delta G_s$  representa a variação na energia livre de superfície, que é sempre positiva, enquanto  $\Delta G_v$ , a variação na energia devido ao volume da nova fase, que é sempre negativa. O sinal de  $\Delta G$  depende da diferença entre  $\Delta G_s$  e  $\Delta G_v$ , que, por sua vez, determina as dimensões do núcleo que se sustentará durante o crescimento. A nucleação espontânea adiabática é um processo extremamente rápido e, portanto, a troca de calor com o meio nessa transformação pode ser desprezada. Devido à liberação de calor latente de solidificação no processo e à lenta difusão dessa energia de solidificação, a temperatura no interior do núcleo aumenta consideravelmente gerando flutuações térmicas locais relevantes. Nesse caso, o processo de nucleação pode ser atribuído a um mecanismo de reação em cadeia de formação de posições acessíveis aos novos elementos da fase nutriente, nesse caso o soluto no solvente. Na nucleação espontânea heterogênea, em condições normais, a formação do núcleo acontece sobre partículas de impurezas sólidas na solução, nas paredes do recipiente cristalizador e no suporte da semente. Este tipo de nucleação é conhecido como *nucleação heterogênea*, e exige menor energia do que no caso de nucleação homogênea devido ao valor da tensão superficial nos contornos das fases, o que significa dizer que  $\Delta G_{\text{het}} < \Delta G_{\text{hom}}$ <sup>[6]</sup>.

A taxa de nucleação é importante para a preparação de monocristais de grandes dimensões, porque quantidades enormes de núcleos não são desejáveis, devendo permanecer, se possível, apenas um núcleo no sistema de cristalização após o início do processo. Para isso, a taxa de nucleação deve ser controlada. A maioria dos núcleos, portanto, deve ser eliminada através de técnicas que, além de selecionar os remanescentes, não introduzam defeitos que se propaguem nos cristais durante os processos de crescimento. Apesar da característica isomorfa dos cristais de ADP e KDP o crescimento dos cristais mistos de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  com concentrações  $x$  intermediárias são relativamente difíceis de preparar<sup>[6-8]</sup>, devido ao mecanismo de competição entre o íon  $K^+$  e o  $NH_4^+$ . Já o

crescimento dos cristais puros de KDP e ADP se realiza com relativa facilidade sendo possível controlar a taxa de nucleação de modo a obter bons cristais (boa forma estrutural e faces perfeitas), com dimensões de alguns  $\text{cm}^3$ . Mas quando se deseja crescer grandes monocristais o ideal é o método de semente. Os cristais mistos de  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  crescem com taxas de crescimento diferentes ao longo dos dois diferentes eixos da célula unitária cristalina. A competitividade entre estes íons durante o crescimento induz à ocorrência de tensões ao longo do eixo  $c$  que comprometem a qualidade do cristal devido ao aparecimento de micro trincas e possíveis incrustações. Apesar disto, cristais mistos e ricos em KDP e ADP de boa qualidade podem ser crescidos, já em regiões de concentrações  $x$  intermediárias a qualidade é comprometida. Estas características estão correlacionadas às diferenças nas forças das ligações dos cátions  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  com os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , bem como, com os tamanhos dos raios iônicos dos cátions na formação da rede cristalina do cristal misto<sup>[7,8]</sup>.

Os cristais de KDP ( $T_c = 123 \text{ K}$ ) e ADP ( $T_c = 151 \text{ K}$ ), são materiais com propriedades ferroelétricas e piezelétricas e que apresentam atividade óptica não-linear. Um cristal ferroelétrico exibe um momento de dipolo elétrico mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado, exibindo assim o fenômeno de histerese elétrica. No estado ferroelétrico, o centro das cargas positivas do cristal não coincide com o centro das cargas negativas possibilitando assim o surgimento de um dipolo elétrico. Um material piezelétrico é aquele que quando submetido a uma tensão mecânica externa ele gera um campo elétrico e vice-versa. Uma vez cessado o efeito externo, seja a tensão elétrica, seja o impacto mecânico, o efeito resultante também cessa imediatamente. Esses efeitos devem-se, principalmente, a uma assimetria na rede cristalina destes materiais que sofre alguma perturbação em escala atômica no momento de aplicação da tensão<sup>[1,4]</sup>.

Graças a essas características, esses monocristais, KDP e ADP, possuem algumas aplicações muito importantes do ponto da vista tecnológico, destacando-se a sua utilização em conversores de frequência, em circuitos óticos integrados, transformadores não-lineares de radiação laser, unidades eletro-ótics e materiais para fabricação de guias óticos de ondas<sup>[1,4]</sup>.

## 1.2 – Caracterização elétrica em campos que dependem do tempo

De um modo geral a caracterização de um dado material deve levar em consideração suas características de condução e dielétrica. Nesse caso, as equações de Maxwell na forma diferencial (no sistema SI) para um meio dielétrico são dadas por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Lei de Gauss para o campo elétrico}); \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday-Lenz}); \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei de Gauss para o campo magnético}); \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Ampère-Maxwell}), \quad (4)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado,  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  é o vetor deslocamento (campo elétrico efetivo no interior do dielétrico),  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $\vec{P}$  é a polarização do meio,  $\rho$  é a densidade volumétrica de carga,  $\vec{B}$  é a indução magnética (densidade de fluxo magnético),  $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$  é o campo magnético efetivo no interior do dielétrico,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo e  $\vec{M}$  a magnetização do meio,  $\vec{J}$  é a densidade de corrente. Portanto, deve-se notar que  $\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$ , onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $c = 300.000 \text{ km/s}$ , e por definição  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ , assim  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ . Por meio destas equações pode-se avaliar as características elétricas e magnéticas dos materiais. Neste trabalho o nosso interesse está limitado ao estudo do comportamento elétrico dos materiais<sup>[24,25]</sup>.

Os efeitos de polarização e condução podem ser produzidos em um material sólido com um campo elétrico aplicado. A polarização pode ser eletrônica, iônica ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo elétrico não nulo. Na condução ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais, etc.)<sup>[14]</sup>. Assim, as distribuições de cargas moleculares e atômicas, inicialmente neutras, sofrem alterações em suas posições de equilíbrio, quando um material dielétrico está sujeito à ação de um campo elétrico externo. Neste caso o centro das cargas positivas e negativas de módulo  $q$  são separadas por uma distância  $l$  formando um dipolo elétrico, como em um material dielétrico polar. O momento de dipolo induzido  $\vec{p}$  é dado por:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l} \quad (5)$$

Os momentos de dipolo induzidos  $\vec{\mu}$  são proporcionais ao campo elétrico local e, podem ser escritos como

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (6)$$

sendo  $\vec{E}$  o campo elétrico local e  $\alpha$  a polarizabilidade, que depende da natureza das ligações químicas podendo ser de natureza molecular e atômica<sup>[24,25]</sup>.

Sob a ação do campo elétrico estabelecido no dielétrico haverá o aparecimento de dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, dessa forma, dependendo da intensidade do campo cria-se no material uma polarização elétrica. Certos materiais apresentam polarização elétrica mesmo sem a ação do campo elétrico, como é o caso dos cristais de KDP ( $T_c = 123$  K) e ADP ( $T_c = 151$  K), abaixo das temperaturas de transição  $T_c$  (temperatura de Curie), tais materiais são chamados de ferroelétricos<sup>[1,4]</sup>. Para campos elétricos estáticos ou quase estáticos, pode-se escrever em primeira ordem para um material isotrópico, o vetor polarização dielétrica  $\vec{P}$  como uma grandeza proporcional ao vetor campo elétrico  $\vec{E}$ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi(E) \cdot \vec{E} \quad (7)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo e  $\chi(E)$  a susceptibilidade dielétrica do material que depende do campo elétrico. Se o material dielétrico for linear, a Eq. (7) torna-se:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (8)$$

pois  $\chi(E) = \chi = constante$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi$  a susceptibilidade elétrica do material. Muitas vezes utiliza-se a permissividade relativa ou constante dielétrica do material  $\epsilon_r$ <sup>[24,25]</sup>, dada por:

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (9)$$

assim, a Eq. (8) pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} \cdot (\epsilon_r - 1) \quad (10)$$

Já nos cristais de KDP e o ADP, especificamente, em temperaturas acima de  $T_c$  há uma anisotropia na constante dielétrica. Dessa forma, nas direções dos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$  a constante dielétrica apresenta o mesmo valor diferindo daquele observado na direção do eixo  $c$ . Apesar destes cristais serem anisotrópicos a Eq. (10) ainda permanece válida, e pode ser reescrita como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (11)$$

onde  $\epsilon$  é uma matriz (3x3) da forma vista a seguir:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (12)$$

$\epsilon_{11}$  é a permissividade dielétrica na direção dos eixos  $a$  e  $b$  e  $\epsilon_{33}$  é a permissividade dielétrica na direção do eixo  $c$ .

Diferentes tipos de polarização podem ocorrer nos materiais em geral<sup>[24,25]</sup>.

A **polarização atômica ( $P_a$ ) (iônica ou molecular)** é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons e ou átomos constituintes naturais das moléculas na rede cristalina, no caso de materiais cristalinos. Estes íons podem, também, ser dopantes que foram inseridos propositalmente num material. Esta polarização ocorre para intervalos de tempo da ordem de  $10^{-13}$  s, sendo praticamente independente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido pela equação:

$$P_a = N_a \cdot \alpha_a \cdot E_l \quad (13)$$

onde  $N_{\alpha}$  é a população atômica e  $\alpha_{\alpha}$  é a polarizabilidade atômica. A polarização atômica também compõe a polarização rápida.

O efeito de **polarização dipolar ( $P_d$ ) (orientacional)** é formado pela orientação dos dipolos permanentes presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de  $10^{-6}$  s e que depende fortemente da temperatura. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$P_d = N_d \cdot \alpha_d \cdot E_l \quad (14)$$

onde  $N_d$  é a população de dipolos,  $\alpha_d$  é a polarizabilidade dipolar, dada por  $\alpha_d = \frac{p^2}{3kT}$  sendo  $p$  o momento dipolar da molécula,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura em Kelvin. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta.

A **Polarização por cargas espaciais nos eletrodos** se dá na interface dielétrico-eletrodos. Ocorre quando os portadores de cargas (íons ou elétrons) se movem em direção aos eletrodos, não sendo neutralizados eletricamente devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, levando a uma distorção do campo elétrico e a um aumento de perdas e da permissividade relativa. Dessa forma, a relaxação dielétrica é um efeito de polarização que surge quando os dipolos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo elétrico. Neste caso, o campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados originando uma dissipação de energia<sup>[24,25]</sup>.

A seguir analisaremos o modelo de Debye para discutir estes efeitos de relaxação dielétrica.

### 1.3 – O modelo de Debye

O conceito de polarização teve origem no estudo de dipolos por Debye<sup>[26]</sup> em 1912 pela semelhança entre os espectros da permissividade dielétrica de líquidos dipolares e sólidos desordenados. Em 1945, Debye<sup>[26]</sup> estudou a resposta dipolar em sólidos.

Quando um campo elétrico  $\vec{E}$  é aplicado a um material isolante, a polarização resultante  $\vec{P}$  pode ser classificada em duas polarizações diferentes, de acordo com o tempo de resposta. A polarização quase instantânea é uma das polarizações e ocorre devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, o que define a constante dielétrica em altas frequências:

$$\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{\vec{P}_{\infty}}{\vec{E}\epsilon_0} \quad (15)$$

Já uma polarização  $\vec{P}(t)$  dependente do tempo, devida à orientação dos dipolos no campo elétrico é outra parte da polarização resultante  $\vec{P}$ . Caso o campo seja aplicado por um tempo infinitamente longo, a polarização total resultante  $\vec{P}_s$  define a constante dielétrica estática  $\epsilon_s$ :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{\vec{P}_s}{\vec{E}\epsilon_0} \quad (16)$$

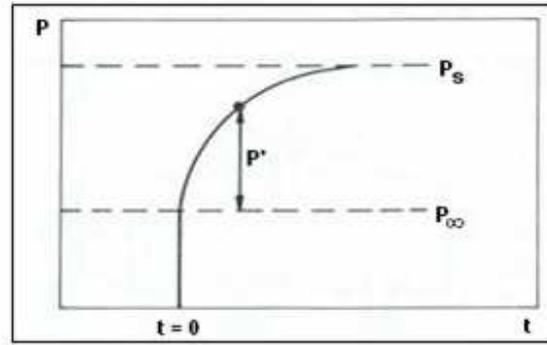
bem como,

$$\vec{P}_s = \vec{P}_{\infty} + \vec{P}(t = \infty). \quad (17)$$

Considerando que haja apenas um tempo de relaxação  $\tau$ , ou seja,  $\vec{P}(t)$  governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que  $\vec{P}$  se aproxima de  $\vec{P}_s$  será proporcional à diferença entre eles:

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P}_s - \vec{P} \quad (18)$$

Esta situação está ilustrada na Fig. 1 para uma tensão aplicada  $V_0(t)$ , constante a partir do instante  $t = 0$ .



**Figura 2:** Dependência temporal da polarização  $\vec{P}$  em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em  $t = 0$ <sup>[23]</sup>.

Analisando a figura, tem-se que,  $P_d \propto \exp(i\omega t) \Rightarrow \vec{P} = \vec{P}_\infty \exp(i\omega t)$ , derivando, tem-se  $i\omega\tau \vec{P}_\infty \exp(i\omega t) = \vec{P}_s - \vec{P}_\infty \exp(i\omega t) \Rightarrow (1 + i\omega\tau) \vec{P}_\infty \exp(i\omega t) = \vec{P}_s \Rightarrow \frac{\vec{P}_s}{(1 + i\omega\tau)} = \vec{P}_\infty \exp(i\omega t)$ , já que  $\vec{P}_s$  é a polarização dependente do tempo (orientação de dipolos) e  $\vec{P}_\infty$  polarização quase instantânea (deslocamento de elétrons). Dessa forma, partindo das Eqs. (15) e (16) a solução da Eq. (18) para um campo periódico  $\vec{E}^*(\omega, t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$  é:

$$\vec{P}^*(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (19)$$

Pode-se então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = 4\pi \frac{\vec{P}^*(\omega, t)}{\vec{E}^*(\omega, t)} \quad (20)$$

e

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (21)$$

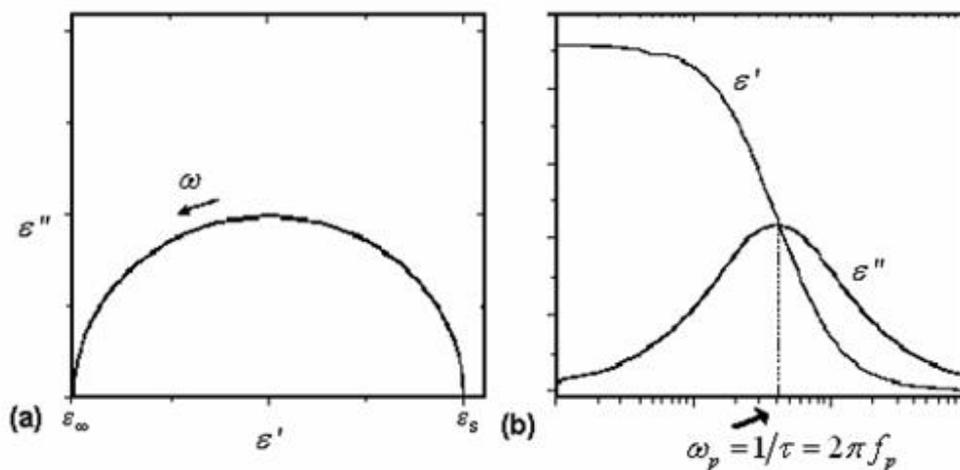
onde  $\epsilon^*(\omega)$  pode ser escrita como  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ , logo, podendo ser separada em seus componentes real e imaginário:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (22)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau. \quad (23)$$

O modelo básico de relaxação dielétrica é representado pelas Eqs. (22) e (23) conhecido como relações de dispersão de Debye.



**Figura 3:** (a) Gráfico de  $\varepsilon''$  vs  $\varepsilon'$  no plano complexo; (b) parte real e parte imaginária da permissividade em função da frequência.

As representações mais usadas de  $\varepsilon'(\omega)$  e  $\varepsilon''(\omega)$  (no plano complexo e em função da frequência) são mostradas na Fig. 2. No plano complexo a representação resulta em um semicírculo centrado no ponto  $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}/2$ , no eixo das abscissas (Fig. 2 (a)).

A parte imaginária da permissividade representada em função da frequência apresenta um máximo na frequência de relaxação,  $\omega_p = 1/\tau$ . A parte real apresenta um degrau que corresponde a  $\Delta\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$  e um ponto de inflexão em  $\omega_p$ .

Além de induzir uma polarização, a ação de um campo elétrico externo pode fazer surgir uma corrente elétrica no material através da condução de cargas. Este processo leva a

desvios no modelo de Debye e nestes casos em geral, caracteriza-se as relaxações do material através de sua impedância,  $Z^*(\omega)$ .

#### 1.4 – Técnica de Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância é muito conhecida devido ao seu uso nos sistemas eletroquímicos em solução. Por volta de 1969 Bauerle começou a estudar esta técnica aplicando a sólidos, a partir daí, este método de caracterização começou a ser utilizado como uma ferramenta analítica importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais. As medidas elétricas envolvem medidas de fácil obtenção, e seus resultados podem ser relacionados com variáveis físicas como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos<sup>[23]</sup>.

Os resultados das medidas elétricas podem ser obtidos a partir da utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada – *ac* – em uma faixa de frequência que se estende de  $10^{-4}$  Hz até  $10^7$  Hz. Assim, é possível obter resultados relacionados às propriedades elétricas e dielétricas dos materiais e separá-las. Informações sobre os defeitos micro estruturais, mecanismos de condução e de polarização dielétrica, também podem ser obtidas. As medidas de condutividade em corrente contínua – *dc* – não seriam capazes de fornecer estas informações, já que medidas *dc* fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações de diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Nos materiais a condutividade total depende das características da amostra, como: composição química, pureza, homogeneidade micro estrutural, distribuição e volume de poros, defeitos, tamanho de grão, etc<sup>[23]</sup>.

Ao submeter uma determinada amostra a um campo elétrico alternado com frequência variável, dada por  $\omega = 2\pi f$ , e de pequena amplitude  $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$ . A corrente elétrica  $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]$ , aparece no material como resposta a este campo, onde  $\Phi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Partindo da generalização da lei de Ohm ( $R = V/I$ ), a impedância complexa –  $Z^*(\omega)$  – pode ser escrita conforme a equação:

$$Z^*(\omega) = Z^* \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \phi)]} = |Z| \exp(i\Phi). \quad (24)$$

Sendo  $Z^*(\omega)$  um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo  $|Z|$  e a fase  $\Phi$ , ou conforme a Eq. (25) em coordenadas cartesianas:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i \text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'' , \quad (25)$$

onde  $\text{Re}[Z^*]$  e  $\text{Im}[Z^*]$  é a parte real e imaginária da impedância, respectivamente.

A espectroscopia de Impedância consiste em fazer medidas de  $Z^*$  em função de  $f$  (frequência do sinal) ou  $\omega = 2\pi f$  (frequência angular), sobre um intervalo de frequências com valores que vão de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz.

Através da Impedância ( $Z^*$ ) pode-se encontrar outras diferentes quantidades, como a admitância ( $Y^*$ ), definida como o inverso da Impedância:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' , \quad (26)$$

onde o componente real  $Y'$  é denominado de condutância e está relacionado diretamente com a condutividade conforme a relação:

$$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y' = \frac{l}{A} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \text{ e} \quad (27)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y'' = \frac{l}{A} \frac{Z''}{|Z^*|^2}. \quad (28)$$

O módulo elétrico  $M^*$  é relacionado com a impedância conforme a relação:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' , \quad (29)$$

onde  $C_0 = \varepsilon_0 A/l$ ,  $C_0$  é a capacitância da célula de medida vazia com área de eletrodo  $A$  e distância de separação  $l$ .

A permissividade  $\varepsilon^*$  pode ser encontrada a partir da relação de  $Z^*$  com o módulo elétrico  $M^*$ :

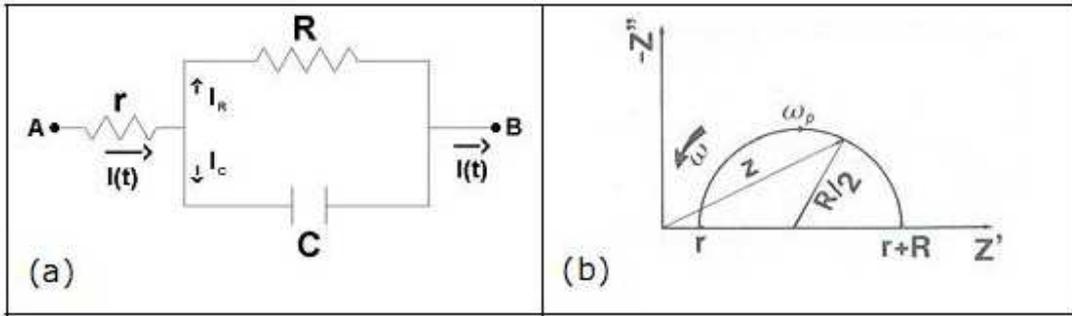
$$\varepsilon^* = \frac{l}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \frac{l}{\omega \varepsilon_0 A} \left[ \frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right]. \quad (30)$$

Logo, os quatro formalismos básicos para a caracterização elétrica de um dado material são inter-relacionados e subdivididos como mostra a Tab. I.

**Tabela I:** Relação entre os formalismos derivados da impedância, com  $\mu = i\omega C_0$  conforme Macdonald<sup>[23]</sup>.

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\mu Z^*$	$\mu/Y^*$	$1/\varepsilon^*$
$Z^*$	$M^*/\mu$	$Z^*$	$1/Y^*$	$1/\mu \varepsilon^*$
$Y^*$	$\mu/M^*$	$1/Z^*$	$Y^*$	$\mu \varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$1/M^*$	$1/\mu Z^*$	$Y^*/\mu$	$\varepsilon^*$

Para analisar um espectro de impedância, através de modelos físicos usualmente utiliza-se a aproximação de dados experimentais de impedância aos dados de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores, capacitores e ou indutores ideais. Isto é necessário devido à grande dificuldade em analisar esse espectro fisicamente, o sistema que envolve o material e o eletrodo. A Fig. 3 mostra a analogia que se faz na construção de circuitos equivalentes que facilitam a compreensão dos processos de polarização e condução decorrentes da aplicação de um campo num material.



**Figura 4:** (a) Circuito elétrico e (b) digrama  $Z'$  versus  $Z''$  correspondente.

Considerando uma tenção de entrada  $V_{AB} = V^*(t) = V_0 \exp(i\omega t)$  e a impedância do resistor  $r$ , assim  $Z_r^*$ , é dada pelo próprio valor de  $r$ . Analisando a impedância do circuito  $RC$  paralelo  $Z_{RC}^*$ , temos:

$$I^*(t) = I_R + I_C \quad (31)$$

onde

$$I_R = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t), \quad (32)$$

quando a corrente  $I_R$  e a tenção  $V^*(t)$  estão em fase, temos:

$$I_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} = C \frac{d}{dt} [V_0 \exp(i\omega t)] = i\omega C V^*(t), \quad (33)$$

já que  $Q(t) = CV(t)$  e, portanto,  $\frac{dQ}{dt} = I_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt}$ . Dessa forma, através das Eqs. (32) e (33) tem-se:

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t). \quad (34)$$

Mas a lei de Ohm generalizada pode ser escrita como

$$V^*(t) = Z_{RC}^*(\omega) \cdot I^*(t), \quad (35)$$

assim,  $\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1+i\omega RC}{R}$ , ou seja,  $Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2}$ ; onde

$\tau = RC$  é a constante de tempo do circuito paralelo RC.

Portanto, a impedância é representada da seguinte forma:

$$Z^*(\omega) = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + iZ''. \quad (36)$$

Assim, temos a impedância total, e separando a parte real da imaginária:

$$Re[Z^*(\omega)] = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' \quad (37)$$

e

$$Im[Z^*(\omega)] = - \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z''. \quad (38)$$

Quando representamos  $Z'$  versus  $Z''$  temos a equação de uma circunferência de raio  $\frac{R}{2}$  e de centro  $r + \frac{R}{2}$  como mostra o esquema na Fig. 3 (b). Assim,  $Z'$  é igual a  $r$ ;  $R$  é a distância entre os dois pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais. Cada elemento  $RC$  pertencente a um semicírculo particular, possui uma constante de tempo como mostra a Fig. 3 (a) anterior, ou tempo de relaxação,  $\tau$ , o qual pode ser visto no ponto máximo do semicírculo da Fig. 3 (b) seguindo a relação  $\omega_p\tau = 1$ , sendo neste caso  $\omega_p = 2\pi f_p$ , onde  $f_p$  é a frequência de relaxação. Logo, determinando a frequência de relaxação característica é possível calcular a capacitância,  $C$ , do circuito:

$$C = \frac{1}{2\pi f_p R}. \quad (39)$$

Porém, são poucos os sistemas que obedecem exatamente às equações de Debye. Assim, em 1941, Cole e Cole<sup>[22]</sup> propuseram uma função empírica para representar possíveis desvios,

descrevendo o comportamento da permissividade dielétrica através da expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}},$$
 onde o fator  $\alpha$  está diretamente ligado à descentralização do

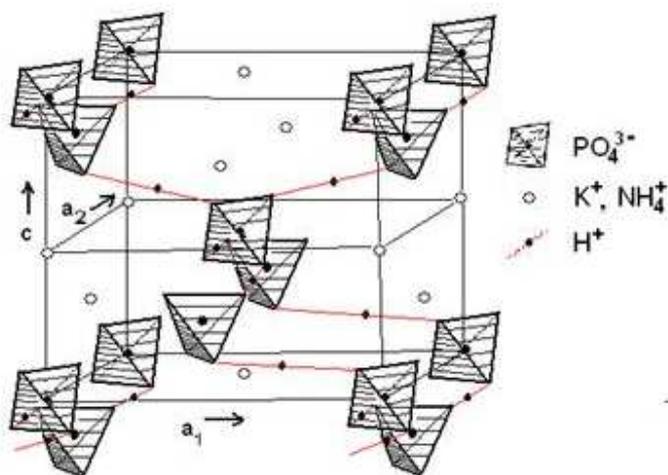
semicírculo, em relação ao eixo dos reais, e à largura da distribuição dos tempos de relaxação.

## CAPÍTULO 2 – CRISTAIS DE KDP, ADP E $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

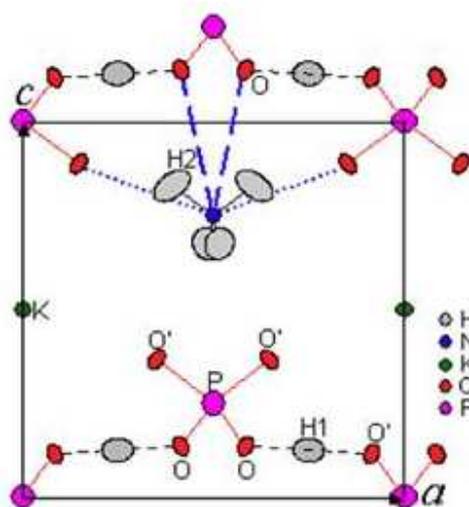
Neste Capítulo são apresentadas, algumas discussões sobre as propriedades dos cristais puros de KDP, ADP e das espécies mistas  $KADP_x$ .

### 2.1 – Propriedades dos cristais de KDP, ADP e $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

O movimento dos íons da célula unitária do KDP foi investigado e modelado detalhadamente por Slater em 1941, Takagi em 1948 e Kobayashi em 1968 através do movimento específico dos íons hidrogênio. Num modelo incluindo efeito de tunelamento, leva-se em consideração o movimento de todos os átomos da célula. O cristal de KDP apresenta estrutura tetragonal acima de 123 K e estrutura ortorrômbica abaixo de 123 K onde se observa a polarização espontânea devido ao deslocamento dos íons K, P e O na direção do eixo *c*. Sua estrutura foi observada através da difração de raios-X por Frazer e Pepinsky em 1953. A estrutura consiste de tetraedros de  $PO_4$ , átomos de K e H. Os fosfatos e os potássios estão separados ao longo do eixo *c*. Todos os  $PO_4$  estão ligados a quatro outros  $PO_4$  por ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio ocorrem entre o oxigênio superior e o inferior do grupo  $PO_4$  vizinho através do hidrogênio entre eles (Fig. 5). Como mostrado nos experimentos por difração de nêutrons feitos por Bacon e Pease em 1953 e 1955, dois hidrogênios estão localizados próximos de algum grupo  $PO_4$  originando a configuração formal  $K^+ (H_2PO_4)^-$ . A Fig. 5 ilustra a estrutura da célula unitária dos cristais isomorfos KDP e ADP<sup>[1,4]</sup>, bem como, a Fig. 6 mostra a representação estrutural dos íons na rede de um cristal misto mostrando a tensão (linhas pontilhadas e tracejadas em azul) causada na rede pelo íon amônio.



**Figura 5:** Estrutura da célula unitária dos cristais de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  <sup>[1,8]</sup>.



**Figura 6:** Representação estrutural de um cristal misto <sup>[8]</sup>.

No cristal de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  a transição de fase já é conhecida há mais de sessenta anos, embora por um longo tempo pensou-se em uma transição de fase acompanhada de rotação do grupo amônio apresentando um comportamento diferente daquele exibido no KDP ferroelétrico. Foi Nagamiya quem reconheceu a transição antiferroelétrica e quem demonstrou que algumas das características poderiam ser descritas em termos do modelo ferroelétrico de Slater. Ele também propôs um modelo de ordenamento protônico abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), com a produção de um arranjo antiparalelo de dipolos, na direção

do eixo  $a$ . Uma fase de ordenamento com essa natureza foi confirmada para o ADP por Hewat em 1973. Acima desse ponto de transição antiferroelétrica, o ADP é isomorfo como o KDP. Dessa forma, a estrutura da célula unitária do ADP é similar à estrutura do cristal de KDP<sup>[5]</sup> (Fig. 5). A susceptibilidade estática uniforme é da forma Curie-Weiss com um componente paralelo e outro perpendicular ao eixo  $c$ . A uma temperatura  $T_c \sim 150\text{K}$  (temperatura de Curie) no ADP ocorre uma transição de primeira ordem para um estado de antipolarização, acompanhado de uma pronunciada histerese térmica e mudança descontínua em ambas susceptibilidades dielétricas<sup>[1,4]</sup>.

### CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os métodos de preparação e caracterização das amostras de cristais.

#### 3.1 – Análise termogravimétrica (TGA)

Análise térmica é o termo usado para designar as técnicas de registro do comportamento de propriedades físicas de uma substância em função do tempo ou da temperatura quando ela é submetida a uma programação pré-selecionada de aquecimento ou de resfriamento. A curva de registro é denominada *termograma*. A massa de uma substância é medida em uma termobalança em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Basicamente, o equipamento de termogravimetria consiste de uma balança analítica, destinada a pesar continuamente a amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada; um forno, cuja faixa de temperatura varia de ambiente até 2500 °C e com taxa de variação de temperatura entre décimos de °C/min a 200 °C/min; um sistema de gás para fornecer uma atmosfera controlada; e um microcomputador/processador para controle do instrumento, aquisição e apresentação de dados. A temperatura pode ser obtida por imersão de um termopar diretamente na amostra, ou o mais perto possível a fim de evitar decomposição catalítica da amostra ou contaminação por contato com o termopar.

A partir de dados coletados obtém-se a curva TG, ou termogravimétrica, que descreve a massa da amostra ou o percentual de massa em função da temperatura. Para a curva de termogravimetria derivada, DTG, a variação da massa com relação à temperatura ( $dm/dT$ ) é descrita em função do tempo ou da temperatura, e pode revelar informações não detectáveis no termograma típico de TG<sup>[27]</sup>.

Durante a ocorrência de alguma transição de fase de uma amostra sua temperatura não varia e ele pode absorver energia em forma de calor (transformação endotérmica) ou liberar energia (transformação exotérmica). A medida das energias absorvidas ou liberadas pelo material durante a transição de fase é o princípio básico de funcionamento dos instrumentos de medidas térmicas. A maioria emprega fornos para o aquecimento da amostra a ser

investigada e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta, geralmente designada por “referência”). A variação da temperatura dos conjuntos da amostra e da referência é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra,  $T_A$ , e da referência,  $T_R$ , são detectadas e registradas, bem como sua diferença de temperatura,  $\Delta T = T_A - T_R$ .

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é constante enquanto não houver nenhuma transição de fase. No instante em que se inicia a transição,  $T_A$  não se altera e  $T_R$  continua aumentando. O aumento de  $\Delta T$  é registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica (referência) e amostra de tal forma que o valor de  $\Delta T$  volta a ser constante. A área de um pico no termograma é proporcional ao calor da reação de transição, portanto seu valor equivale ao valor da energia absorvida ou emitida pela amostra durante a transição de fase. Assim, as curvas e os picos DTA nos revelam processos físicos endotérmicos (como fusão, vaporização e absorção) e exotérmicos (como adsorção e cristalização); reações químicas endotérmicas (desidratação e redução em atmosfera atuante de decomposição) e exotérmicas (oxidação, polimerização e reações catalíticas); além da quantidade de energia absorvida ou liberada nesses processos<sup>[27]</sup>.

Neste trabalho a análise térmica (TGA) foi feita em atmosfera de gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperaturas de 25 °C a 450 °C. Foi utilizado um calorímetro, modelo SDT 2960 Simultaneous TGA DTA, da TA instruments.

### **3.2 – Difração de Raios-x (DRX)**

Esta técnica está baseada na interferência entre as ondas eletromagnéticas dos raios X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada conjunto de planos ( $hkl$ ) se comporta como obstáculos onde os feixes de raios X interagirão entre si, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos por planos paralelos, separados por uma distância  $d$  dá origem aos picos no padrão de difração, que produz o difratograma. Assim, a análise dos difratogramas pó é baseada no fenômeno de interferência que geram os picos de difração relacionados aos parâmetros de rede da célula unitária, que ocorre devido à interação eletromagnética das ondas de raios X com os

diversos planos orientados aleatoriamente nos micro-cristais pulverizados mostrando que estes cristais apresentam estruturas com diferentes planos cristalinos, conforme a Lei de Bragg<sup>[27]</sup>. A condição de refração é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (40)$$

Define-se como célula unitária a menor estrutura que, por translação, pode gerar toda a rede cristalina de um determinado cristal. Uma célula unitária pode pertencer a um dos sete sistemas cristalinos: *cúbico*, *tetragonal*, *ortorrômbico*, *romboédrico* (ou *trigonal*), *hexagonal*, *monoclínico* e *triclínico*, ambos os cristais de KDP e ADP apresentam estrutura tetragonal (veja Tab. II).

**Tabela II:** Relação entre sistema cristalino e parâmetros de rede.

Sistema Cristalino	Parâmetros de rede
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram obtidos em um difratômetro de pó Shimadzu (XRD-6000), com radiação  $K_\alpha$  do Fe, em intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$ .

### 3.3 – Microscopia Ótica (MO)

Com uma devida preparação das amostras, é possível observar as características ópticas das mesmas com auxílio das técnicas e equipamentos da microscopia óptica. Pode-se observar, por exemplo, a presença de tensões mecânicas, incrustações, micro trincas etc. A ferramenta usualmente utilizada para análises morfológicas de superfície, por microscopia óptica, é o microscópio óptico.

O objetivo desta técnica é analisar imperfeições ou defeitos nos cristais e tentar relacioná-los com a composição da amostra. Tal análise é qualitativa, pois se pretende examinar a natureza desses defeitos, observando-se a origem e a constituição dos mesmos e como eles se propagam no cristal. Desta maneira, será possível prever a influência que eles exercem nas diferentes propriedades do material<sup>[27]</sup>.

O microscópio ótico (Stemi 2000-C, Zeiss) foi utilizado nas análises das amostras, as quais foram previamente polidas com lixa d'água 1200 em formato de lâminas (placas) e limpas com água ultra pura, acetona e papel macio (veja Fig. 9 (b)).

### **3.4 – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)**

Por meio da espectroscopia de emissão atômica pode-se identificar a presença de um elemento químico na composição de materiais. A emissão de luz por átomos ou íons aquecidos produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de ondas características de cada elemento especificamente. Estas linhas de emissão são usadas para a identificação do elemento a ser estudado. A emissão é provocada através da introdução de íons do elemento químico numa tocha<sup>[27]</sup>. Essa tocha é obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons num plasma, mantido por uma bobina de radio frequência, denominado de *Inductively Coupled Plasma* (ICP), sendo denominada tocha ICP. A partir da intensidade da luz da tocha emitida na linha característica desse íon determina-se a concentração do íon numa solução. A relação entre a intensidade da luz emitida e a concentração do íon na solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Portanto, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha ICP, é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica. A capacidade de determinação das concentrações é de  $10^{-1}$  até  $10^{-4}$  mg/L. A composição química de uma amostra sólida também pode ser determinada por ICP-AES, para isso a amostra é digerida numa solução cuja concentração é proporcional a da amostra. A disposição experimental que compõe a ICP-AES consiste de um sistema de introdução da amostra, tocha ICP, sistema de fornecimento de gás, gerador de radio frequência, espectrômetro óptico, detectores, eletrônico e sistema de aquisição<sup>[27]</sup>. As principais rotas de análise de uma amostra por ICP-AES são:

1. Seleção dos elementos a serem detectados na amostra;
2. Preparação da solução da amostra usando métodos de análise química quantitativa;
3. Preparação das soluções de calibração;

4. Medida das intensidades das linhas de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
5. Construção das curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
6. Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

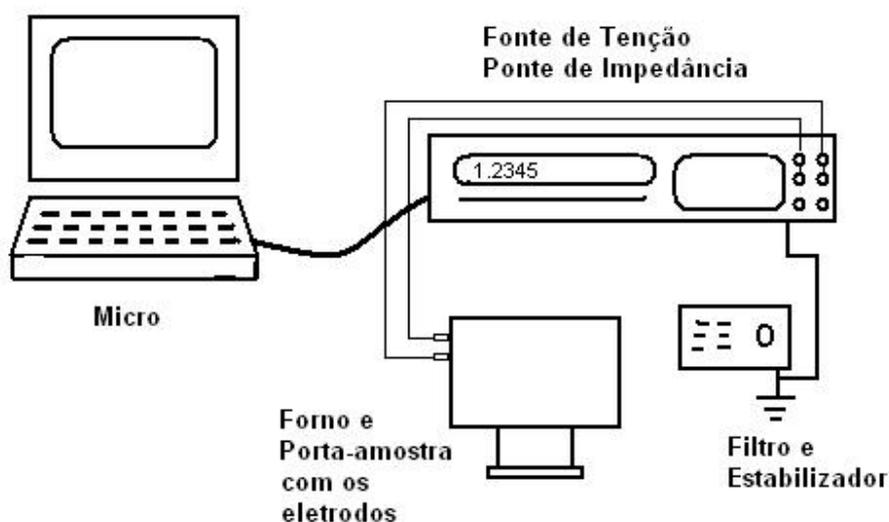
Neste trabalho, foram diluídas aproximadamente 0,1000 g de cada cristal misto em balões volumétricos de 50,00 mL. Após a completa diluição das amostras foi feita a medida por ICP-AES da concentração do íon  $K^+$ . Os parâmetros técnicos para a realização das medidas são mostrados na Tab. III.

**Tabela III:** Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES.

<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>ICP-AES</b>
Frequência do gerador (MHz)	40
Potência RF (kW)	1,25
Gás de plasma – fluxo (L/min)	12
Gás auxiliar – fluxo (L/min)	1,0
Nebulizador de gás – fluxo (L/min)	0,9
Fluxo da amostra (mL/min)	0,9
Tocha injetora de quartzo	1,5 mm diâmetro interno
Bomba	Peristáltica, 4 - canais
Comprimento de onda (nm)	K 766,490

### 3.5 – Espectroscopia de Impedância (IS)

As medidas elétricas foram feitas por meio de um analisador de impedância comercial da marca Solartron, modelo SI 1260, conectado a um computador. Este analisador permite a medida da impedância da amostra compreendida entre  $10^{-3}$  e  $10^8 \Omega$  com uma precisão de 0,01 %. O esquema na Fig. 7 mostra o sistema usado para as medidas elétricas.



**Figura 7:** Esquema utilizado para obtenção das medidas elétricas e aquisição dos dados.

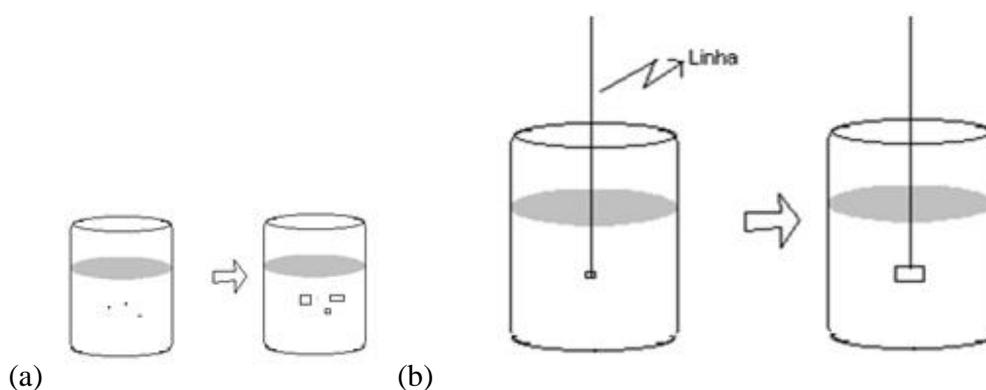
Para as medidas dos cristais utilizou-se suporte constituído de um eletrodo inferior e um eletrodo superior no interior do forno. O eletrodo inferior é conectado ao equipamento por um terminal individual, sendo que o eletrodo superior fecha seu circuito para cada amostra. O monitoramento da temperatura é realizado por um termopar *chromel-Alumel* tipo *K* disposto próximo à região central do eletrodo inferior. O aquecimento da placa foi realizado por um forno elétrico controlado por um controlador de temperatura com precisão de medida  $\pm 1,0$  °C. As medidas isotérmicas de cada amostra foram feitas após a estabilização da temperatura num sistema com vácuo mecânico ( $10^{-3}$  Torr) e adaptação da amostra ao sistema elétrico,

Após o preparo das placas dos cristais mistos, foram coletados os parâmetros geométricos das mesmas, em seguida foram feitas a colocação dos eletrodos nas amostras. Para cada medida isotérmica esperou-se a estabilização do forno na temperatura específica, posteriormente, foi realizada a medida elétrica na amostra. As medidas de impedância para a caracterização elétrica dos cristais mistos foram realizadas no intervalo de frequência de 0,1 Hz a 10 MHz com uma tensão alternada de amplitude 2 V. A escolha dessa amplitude foi feita após testes preliminares de otimização entre a tensão aplicada e a corrente elétrica em

altas e baixas frequências. As medidas foram feitas nas temperaturas de 20 °C, 50 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 160 °C.

### 3.6 – Preparação e crescimento das amostras de cristais de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e dos cristais mistos.

O cristal puro de KDP foi crescido pelo método de crescimento por semente e os cristais mistos e de ADP pelo método de nucleação espontâneo. A Fig. 8 mostra estes dois métodos de crescimento de cristais.



**Figura 8:** (a) Crescimento espontâneo de núcleos cristalinos e (b) crescimento de um cristal a partir de uma semente.

Inicialmente preparou-se em um béquer de 200 mL, aproximadamente 100 mL de solução com o sal de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com pureza PA e completamente dissolvido em água. Depois de filtrada e colocada numa estufa com a temperatura constante de 40 °C. Após aproximadamente uma semana obteve-se alguns núcleos cristalinos crescidos espontaneamente, conforme mostra o esquema da Fig. 8 (a). Após o crescimento, foram coletadas algumas sementes (núcleos cristalinos) e guardadas para serem utilizadas posteriormente. Em seguida preparou-se 1L de uma segunda solução concentrada de KDP em um erlenmeyer de 2000 mL, utilizando os mesmos procedimentos de preparação da solução anterior, porém com a finalidade de um crescimento por semente.

Posteriormente, com o auxílio de uma linha de algodão, amarrou-se uma semente de KDP crescida anteriormente, e introduziu-se esta no erlenmayer que continha a solução de KDP, agora na região metaestável (veja Fig. 4). A semente foi mantida suspensa, com o auxílio da linha, no interior da solução para não crescer em contato com o fundo do erlenmayer, e obter um cristal homogêneo crescido uniformemente em todas as direções, como mostrado no esquema da Fig. 8 (b). Os cristais  $KADP_x$  foram crescidos por nucleação espontânea.

Para o crescimento dos cristais mistos das espécies  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  foram preparadas 5 soluções conforme a Tab. IV.

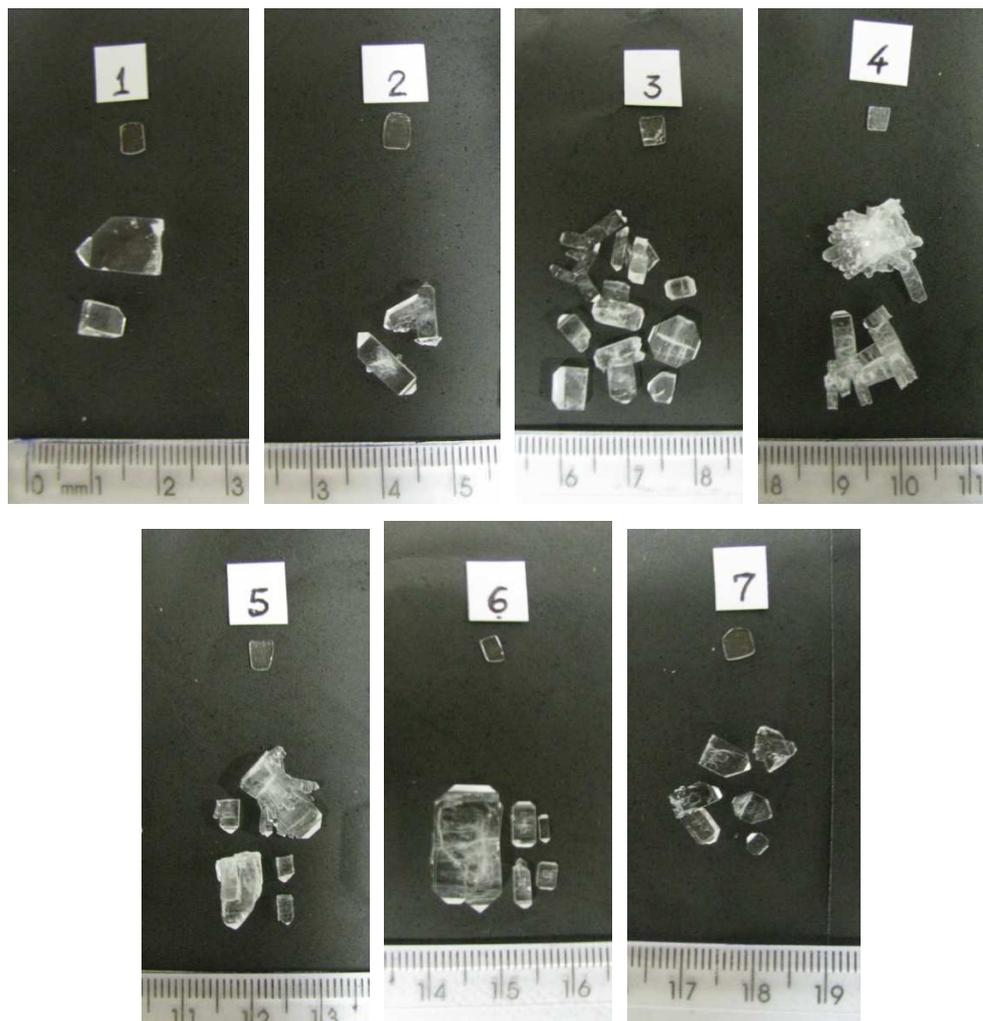
**Tabela IV:** Quantidades molares dos sais em cada solução e quantidade molar ( $x$ ) nos cristais mistos, após a medida de ICP-AES, crescidos a partir das respectivas soluções.

<i>Amostra</i>	<i><math>KH_2PO_4</math> na solução (%mol)</i>	<i><math>(NH_4)H_2PO_4</math> na solução (%mol)</i>	<i><math>K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4</math> <math>x</math> no cristal (%mol)</i>
(a)	0,9002	0,1004	0,076
(b)	0,8004	0,2005	0,118
(c)	0,6006	0,4000	0,357
(d)	0,2003	0,8010	0,857
(e)	0,1002	0,9003	0,942

A Tab. IV mostra a correlação entre os percentuais molares (quantidade molar dos sais na solução aquosa) e os percentuais molares obtidos em cada cristal misto (após a medida de ICP-AES). Devido à competitividade entre os íons amônio e potássio na rede durante o crescimento<sup>[8]</sup> nos cristais obtidos em soluções ricas em amônio, há a predominância destes íons (amônio) na rede ( $x = 0,857$  e  $0,942$ ). Já nos cristais mistos obtidos em soluções ricas em potássio prevalece os íons potássio na rede do cristal ( $x = 0,076$  e  $0,118$ ). Dessa forma, na região mais intermediária esta tendência é relativamente diminuída ( $x = 0,357$ ).

Após pesar as quantidades de cada sal transferiu-se para béqueres limpos de 100 mL e adicionou-se água ultra pura Milli-Q (destilada e deionizada, com resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Assim, foram obtidas soluções de aproximadamente 50 mL para cada cristal. As

soluções preparadas foram acondicionadas em estufa, com temperatura constante de 40 °C e esperou-se o crescimento dos cristais por evaporação do solvente. O ambiente externo e o ambiente interno da estufa foram constantemente desumidificados para facilitar a evaporação do solvente e conseqüentemente o crescimento dos cristais. A Fig. 9 mostra os cristais puros de KDP, ADP e mistos, bem como as respectivas placas destes cristais utilizadas para as medidas elétricas.



**Figura 9:** (1) Cristais puros de KDP, cristais da espécie mista  $KADP_x$ , sendo (2)  $x = 0,076$ , (3)  $x = 0,118$ , (4)  $x = 0,357$ , (5)  $x = 0,857$ , (6)  $x = 0,942$  e (7) cristais puros de ADP e a respectiva placa de cada grupo de amostras, para a obtenção das medidas elétricas.

Na Fig. 9, pode ser visto que apesar da boa forma estrutural dos cristais alguns defeitos como micro trincas e inclusões ocorrem nos mesmos, devido à competitividade dos cátions durante o crescimento dos cristais mistos. Após o crescimento dos cristais foram coletadas 5 amostras (Tab. IV e Fig. 9) de cristais das respectivas soluções para análise de ICP-AES. As medidas de ICP-AES mostraram que devido à competitividade dos íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  as quantidades de KDP e ADP nos cristais mistos não são as mesmas presentes na solução durante a sua preparação, conforme já discutido e mostrado na Tab. IV.

Destas amostras foram cortadas e polidas, com lixa d'água (1200), placas de cristais com espessuras variando de 0,40 a 0,60 mm, de espessura como mostrado na Fig. 9. Estas placas foram analisadas e selecionadas com o auxílio do microscópio óptico. Antes de realizar a deposição do eletrodo nas superfícies das placas de cristais, estas passaram por um processo de limpeza superficial em papel macio embebido em água ultra pura e acetona e, posteriormente observadas ao microscópio óptico, a fim de avaliar a superfície. Uma solução de tinta prata foi depositada em ambas as faces (de maior área superficial) das amostras que foram levadas à estufa para completa eliminação do solvente e aderência do eletrodo.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são mostrados e discutidos os resultados de TGA, DRX e Espectroscopia de Impedância para a caracterização estrutural e elétrica dos cristais.

### 4.1 – Análise Química

O elemento potássio (K) foi analisado em duplicatas utilizando o comprimento de onda para a detecção do potássio, com a técnica de ICP-AES, a fim de obter uma média do teor de K nas diferentes amostras de cristais. As médias das quantidades de potássio nas amostras são dadas na forma de percentual em massa, bem como as massas de cada cristal misto pesadas para o preparo das soluções dos mesmos (Tab. V).

**Tabela V:** Quantidades de potássio em percentual em peso nas amostras de cristais mistos, massas diluídas e concentrações  $x$  obtidas via ICP-AES para os cristais de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ .

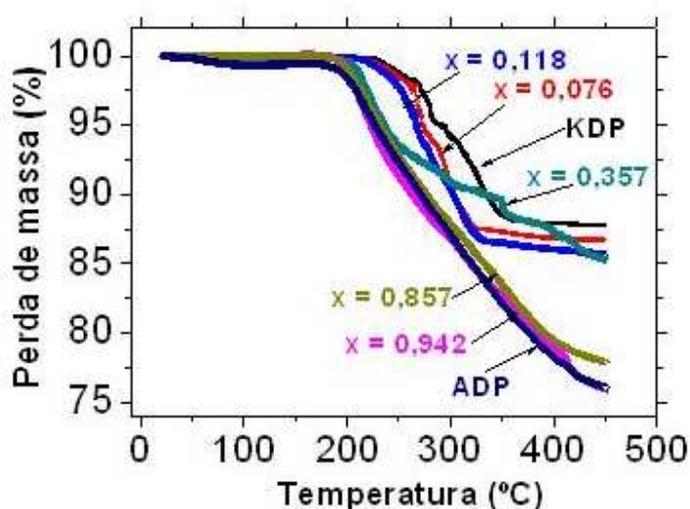
Amostra	K (%)	Massa (g)	$x$
(a)	26,83	0,1102	0,076
(b)	25,80	0,1050	0,118
(c)	19,55	0,1049	0,357
(d)	4,75	0,1047	0,857
(e)	1,96	0,1085	0,942

Sendo a massa molar do  $KH_2PO_4$  igual a 136,09 g/mol e a do  $(NH_4)H_2PO_4$  igual a 115,03 g/mol, juntamente com os valores das massas molares dos íons  $K^+$  que é 39,10 g/mol, do  $H_2PO_4^-$  97,00 g/mol e do  $NH_4^+$  18,00 g/mol, foi possível determinar a concentração molar  $x$  de cada amostra da seguinte forma: Para a amostra (a), 26,83 % peso de potássio na massa de cristal diluído, temos: 0,0296 g de  $K^+$ , dessa forma, a quantidade molar de  $K^+$  nesta massa é **0,7570 mmol**. Assim, de forma equivalente, a quantidade molar de  $H_2PO_4^-$  ligados aos íons  $K^+$  é 0,7570 mmol que em quantidade de massa temos 0,0734 g de  $H_2PO_4^-$ . Então; 0,0734 (massa de  $K^+$ ) + 0,0296 (massa de  $H_2PO_4^-$ ) = 0,1030 g (massa de  $KH_2PO_4$ ). Com isto, subtraindo esta massa de  $KH_2PO_4$  da massa total do cristal misto (0,1102 g), temos a massa de  $(NH_4)H_2PO_4$  que é 0,0072 g que equivale a **0,0626 mmol** de

$\text{NH}_4^+$  presente neste cristal misto. Portanto, 0,7570 mmol de  $\text{K}^+$  somados com 0,0626 mmol de  $\text{NH}_4^+$  equivale a  $x = 1$ , utilizando uma regra de três simples temos, a quantidade molar de  $\text{NH}_4^+$  para a amostra (a)  $x = 0,076$  presente no cristal misto de  $\text{KADP}_x$  (Tab. V). Para as demais amostras as composições  $x$  foram calculadas utilizando os mesmos métodos usados para calcular  $x$  na amostra (a), como mostrado acima.

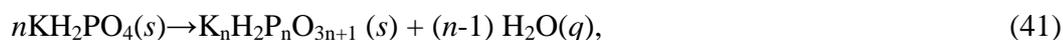
#### 4.2 – Análise termogravimétrica dos cristais

A curva de TG apresentada na Fig. 10 mostra o percentual da perda de massa em função do aumento da temperatura das cinco amostras de cristais mistos com  $x = 0,076$ , 0,118, 0,357, 0,857 e 0,942, dentre estes, o cristal puro de KDP e o cristal de ADP.

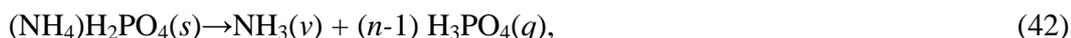


**Figura 10:** Curva de TG dos cristais mistos da espécie  $\text{KADP}_x$  e dos cristais puros de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e de  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ .

O KDP perde uma massa de aproximadamente 12% da massa total da amostra na região de temperatura entre 210 °C e 370 °C que corresponde à perda da massa de uma molécula de água para cada molécula de KDP, como pode ser visto na Fig. 10. Este processo de decomposição se resume na equação abaixo<sup>[13]</sup>:



onde  $n$  é o número de moléculas participando da decomposição térmica,  $(s)$  estado sólido e  $(q)$  estado líquido para os correspondentes compostos. Harris e Vella<sup>[15]</sup> mostraram que no aquecimento do cristal de ADP a altas temperaturas há a formação de ácido fosfórico na superfície do cristal à medida que o cristal decompõe de acordo com a equação:



onde  $(s)$ ,  $(q)$  e  $(v)$  denotam o estado sólido, estado líquido e a taxa de evaporação de  $\text{NH}_3$  na superfície do cristal, respectivamente.

O experimento de TGA foi feito e a curva da transformação térmica mostrou o início da perda de massa do ADP acima de 160 °C e acima de 210 °C para o cristal de KDP. A curva de perda de massa do ADP puro abrandou em aproximadamente 450 °C mostrando a perda de massa de 25% nesta temperatura. A curva de perda de massa do KDP puro abrandou em aproximadamente 370 °C mostrando uma quantidade de perda de aproximadamente 12% da massa inicial da amostra nesta temperatura. Acima desta temperatura os cristais de KDP tornam espécies de polifosfatos de longas cadeias conhecidos como sal de *Kurrol*<sup>[13]</sup>. As redes dos cristais mistos de  $\text{KADP}_x$  são construídas pelos mesmos constituintes (ânions) através de fortes ligações de hidrogênio, enquanto os íons potássio ou amônio entram em seus lugares na rede construídos pela rede aniônica formando diferentes tipos de ligações químicas com os ânions vizinhos. Conseqüentemente, as diferentes intensidades de forças das ligações entre os ânions e os cátions na rede dos cristais mistos conduzem a diferentes processos de decomposição, já que a força da ligação K-O é maior que a força da ligação HN-O fazendo com que a quebra das ligações (durante o início do processo de decomposição) nos cristais mistos ricos em ADP ocorra em temperaturas mais baixas, como pode ser visto nas curvas dos resultados de TGA (Fig. 10).

Dongli Xu *et al*<sup>[7,8]</sup> reportou que o volume da célula dos cristais mistos é maior que o volume da célula do cristal de KDP e menor que o volume da célula do ADP, e o espaço ao redor dos sítios positivos fornecido pelo ambiente dos ânions é mal emparelhado para ambos os íons potássio e amônio. Quando o potássio entra nos grandes sítios positivos, o comprimento da ligação entre o potássio e o ânion adjacente é maior do que a ligação ideal

no KDP. Dessa forma, como reportado por Asakuma *et al*<sup>[9]</sup>, devido às diferenças na distribuição potencial eletrostática das nuvens eletrônicas moleculares no KDP e no ADP, bem como das ligações inter iônicas, pode-se sugerir que as forças das ligações ao redor do potássio no cristal misto é diferente do valor ideal no cristal puro. Assim, alguns segmentos da rede aniônica encolhem para satisfazer esta distribuição eletrostática das ligações ao redor do potássio. Além disso, o amônio é preenchido num ambiente relativamente pequeno e estes sítios contendo o amônio expandem para aceitar estes cátions maiores<sup>[8]</sup>. Logo, o cálculo (percentual da perda de massa) relacionado às distâncias entre o início e o abrandamento das curvas de perda de massa do KDP, do ADP e do cristal misto de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  com  $x = 0,118$  foram analisados com base na perda proporcional de massa relacionada à quantidade de amônio e de potássio:

$$\begin{aligned} & (KH_2PO_4) 88,2\% \times \mathbf{12\%} + ((NH_4)H_2PO_4) 11,8\% \times \mathbf{25\%} \\ & = (KH_2PO_4/NH_4H_2PO_4 \ 88,2/11,8\%) \mathbf{13,5\%} \end{aligned} \quad (43)$$

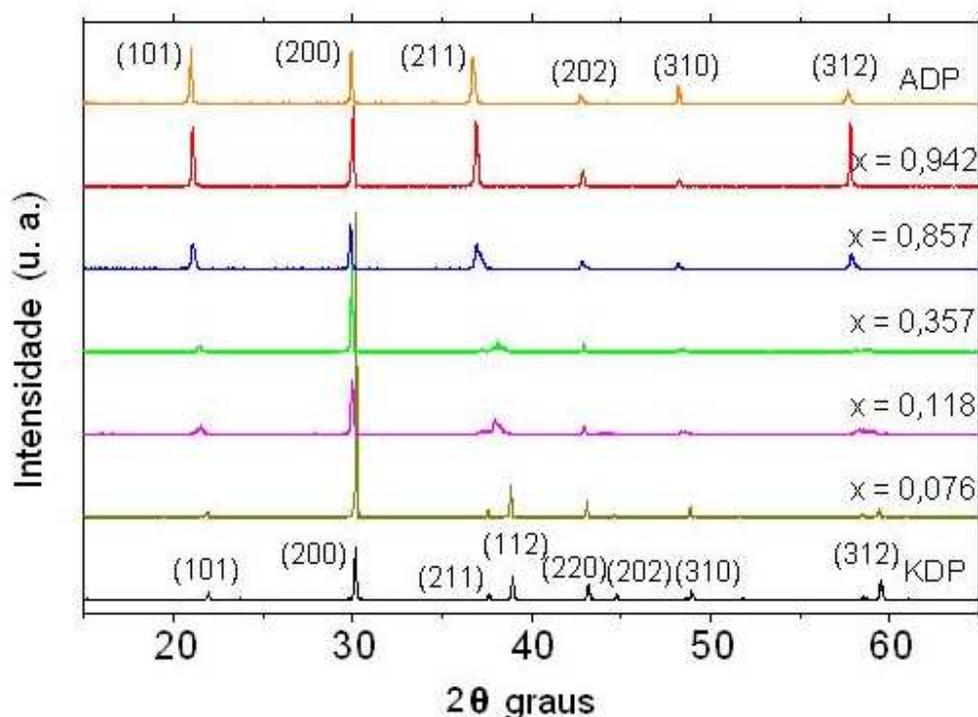
Esta estimativa sugere uma boa concordância entre as frações de massa perdida pelo cristal misto (Fig. 10) e o previsto teoricamente a partir das frações de massa das espécies puras.

Baseando em Dongli Xu<sup>[7,8]</sup>, Asakuma<sup>[9]</sup> e no cálculo acima, ao aumentar  $x$  no interior do cristal misto o comportamento do ambiente microscópico ao redor do íon amônio se aproxima do ambiente intrínseco do amônio no ADP puro, de forma proporcional à quantidade molar  $x$ . Isto pode ser visto através das mudanças de cada início da perda de massa nas curvas de TG (joelho) dos cristais mistos que mudam do joelho no início da perda de massa do KDP, por volta de 210 °C, para o joelho na curva do ADP, por volta de 170 °C.

No cristal de  $KADP_x$  com  $x = 0,357$  a curva da perda de massa tem uma anomalia, sugerindo uma decomposição térmica um pouco diferenciada quando comparada com a decomposição térmica dos demais cristais. Este comportamento pode ser devido à ocorrência de diferentes tipos de defeitos como micro trincas e possíveis inclusões, que sugere o aparecimento de distorções na rede cristalina conduzindo ao aumento destes defeitos durante o crescimento dos cristais.

### 4.3 – Difractometria de Raios-X

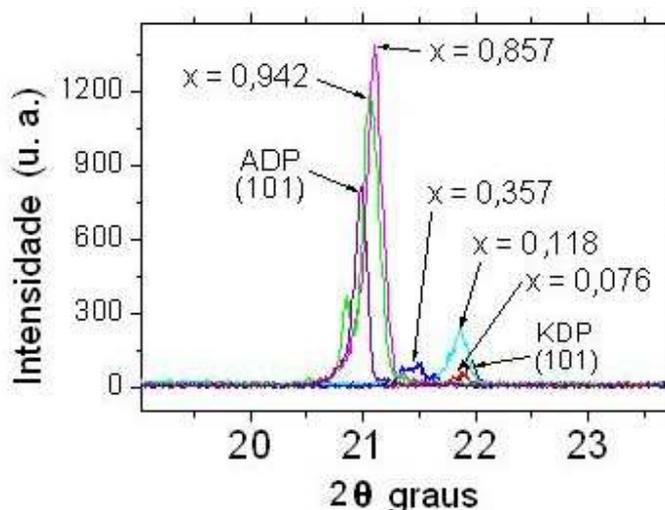
O KDP e o ADP cristalizam no sistema tetragonal com grupo de espaço  $I4_2d$  não centro simétrico. A técnica de difração por raios X pó foi realizada para auxiliar na caracterização estrutural dos cristais mistos. Na Fig. 11 podem ser vistos os picos de difração referentes aos principais planos  $\{hkl\}$  das espécies puras (KDP e ADP) e das espécies mistas de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  ( $x = 0,076, 0,118, 0,357, 0,857$  e  $0,942$ ).



**Figura 11:** Difratogramas obtidos dos cristais puros e mistos  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ .

O deslocamento dos picos de difração dos cristais mistos quando relacionados aos picos dos principais planos dos cristais puros de KDP e ADP (Fig. 11) sugerem uma alteração significativa nas células unitárias dos mistos. A competitividade dos cátions na rede cristalina durante o crescimento leva a uma forte tensão interna conduzindo a distorções na rede e conseqüentes mudanças locais no  $KADP_x$ , gerando defeitos estruturais. Assim, os alargamentos relativos dos picos nas espécies em composições  $x$  intermediárias sugerem o

aparecimento de alguma desordem na rede destes cristais. A Fig. 11 mostra que nos cristais mistos, os picos característicos dos principais planos do KDP se deslocam em direção aos picos dos principais planos do ADP, devido ao aumento da concentração de amônio  $x$  nos cristais mistos. Na Fig. 12 estão sobrepostos e ampliados os difratogramas de raios-x característicos dos cristais mistos e dos cristais puros de KDP e de ADP, na região  $20^\circ < 2\theta < 23^\circ$  onde se encontra o pico associado ao plano cristalográfico  $\{101\}$  do KDP e do ADP (Fig. 12).



**Figura 12:** Difratogramas ampliados na região dos planos  $\{101\}$  dos cristais puros KDP, ADP e mistos  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ .

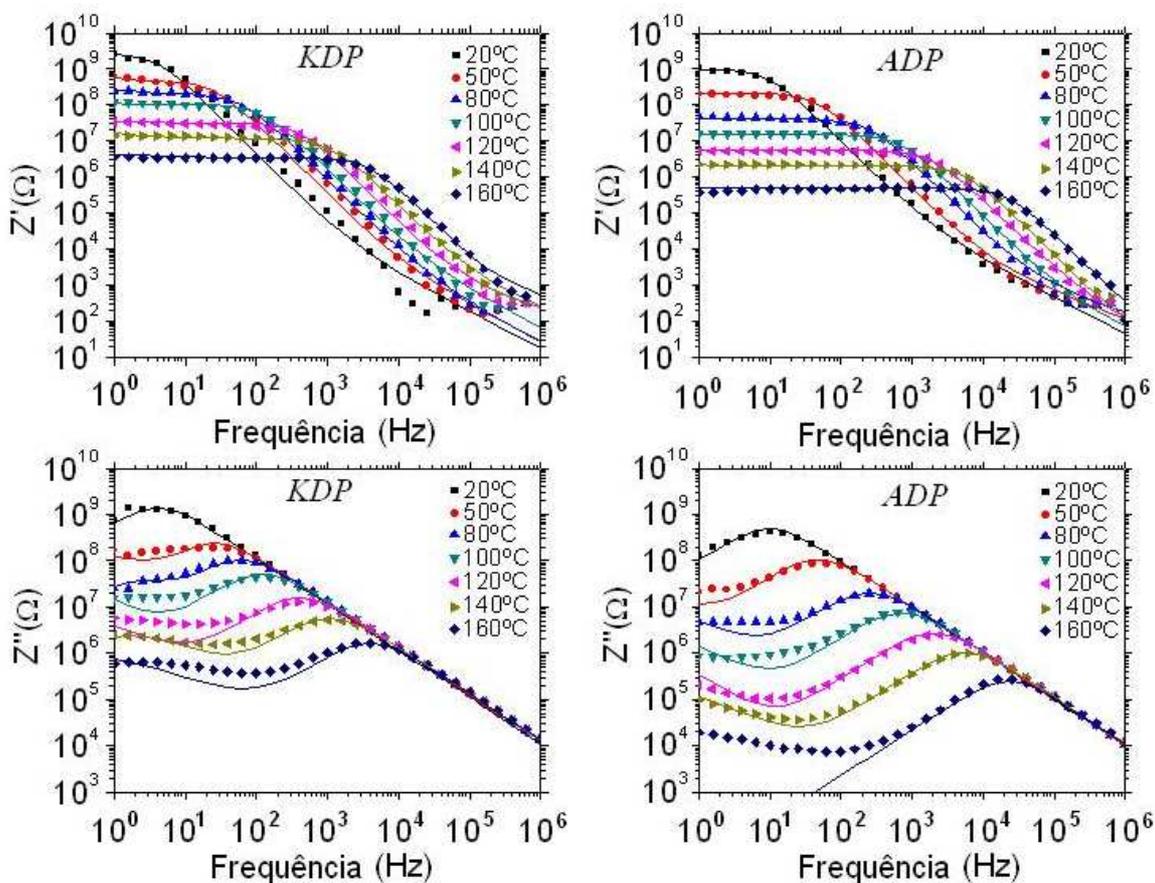
Levando em consideração que os grupos  $H_2PO_4^-$  estão empacotados ao longo do eixo  $c$  através dos cátions intermediários de  $K^+$  e  $NH_4^+$ , as combinações das interações das ligações entre os íons na rede cristalina e a diferença de tamanho entre os raios iônicos dos cátions de potássio e amônio estão relacionadas às diferenças entre os parâmetros de rede das células das fases puras KDP e ADP<sup>[7,8]</sup>. Desta maneira, os padrões de difração de raios-x dos planos  $\{101\}$  sugerem que ao aumentar a quantidade de íons  $NH_4^+$  substituídos por  $K^+$  na rede dos cristais mistos, há a ocorrência de tensões internas acumuladas ao longo destes planos de acordo com os parâmetros de rede conduzindo à expansão do volume da célula unitária. Em outras palavras, o aumento na quantidade de cátions maiores ( $NH_4^+$ ) na rede dos cristais mistos conduz ao aumento nos parâmetros de rede do cristal misto.

Resumindo, quando a concentração de amônio  $x$  é aumentada nos cristais mistos, os picos de difração destes deslocam da posição do pico referente ao cristal de KDP em direção ao pico referente ao cristal de ADP (veja Figs. 11 e 12), isto é, aumenta a distância interplanar. Sabe-se que os parâmetros de rede do KDP à temperatura ambiente são menores que aqueles do ADP<sup>[5,7,8]</sup>, sendo que o parâmetro  $a$  varia pouco com a concentração  $x$  enquanto que o parâmetro  $c$  aumenta, aproximadamente, 6% quando se aumenta  $x$ . Isto explica porque os picos referentes aos planos  $\{101\}$  deslocam mais para baixos ângulos, do que aqueles do plano  $\{200\}$ , por exemplo.

Do ponto de vista da estrutura local, o ambiente microscópico ao redor do amônio se torna, gradativamente, mais parecido com o ambiente microscópico na vizinhança do amônio no ADP puro com o aumento da concentração  $x$ . Dessa forma, as diferenças entre as forças de ligação no processo de decomposição sugerem que o comportamento térmico está de acordo com as mudanças nos parâmetros de rede dos cristais mistos com a composição  $x$ .

#### **4.4 – Medidas de Impedância Complexa**

Estudamos, de forma sistemática, o comportamento elétrico dos cristais mistos  $KADP_x$  em função da temperatura. Vale salientar que os materiais puros já foram objeto de estudo e os resultados estão relatados e discutidos na literatura<sup>[18,19]</sup>. Com o objetivo de corroborar as discussões dos resultados obtidos com os mistos foram feitas as medidas de impedância das amostras de cristais puros de KDP e ADP. A Fig. 13 mostra a variação da parte real ( $Z'$ ) e a da parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância como função da frequência usando uma escala dupla logarítmica para a região de temperatura 20 °C a 160 °C para as amostras de cristais puros de KDP e ADP.

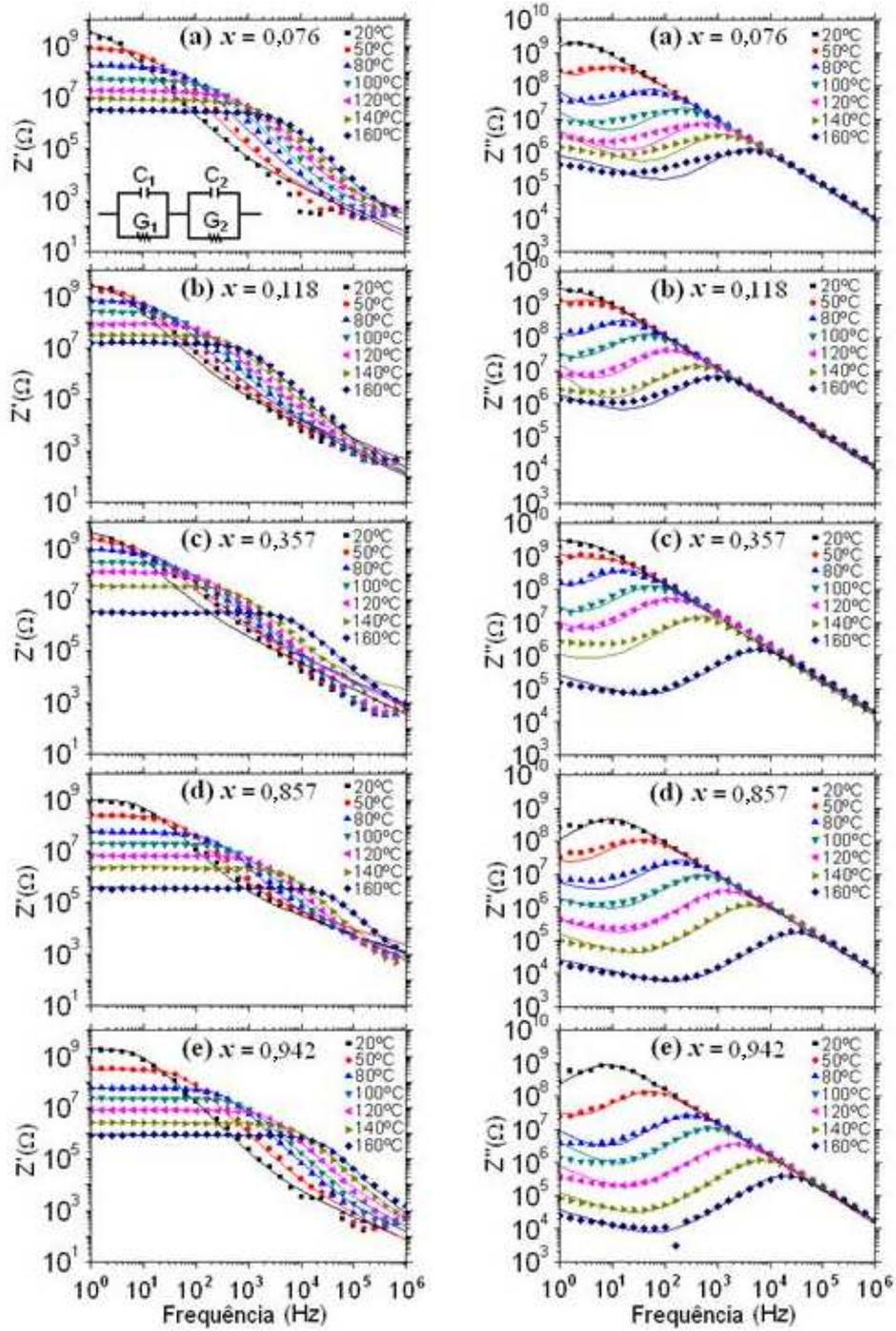


**Figura 13:** Curvas de impedância de  $Z'$  e  $Z''$  nos cristais puros de KDP e ADP.

Na Fig. 13 pode ser visto que, no ADP,  $Z'$  ( $f = 1$  Hz) muda de  $9,47 \times 10^8 \Omega$  a  $20^\circ\text{C}$  para  $5,12 \times 10^5 \Omega$  a  $160^\circ\text{C}$ , já no KDP,  $Z'$  ( $f = 1$  Hz) muda de  $2,54 \times 10^9 \Omega$  para  $4,16 \times 10^6 \Omega$  no mesmo limite de temperatura. De um modo geral pode-se concluir que a amostra de KDP puro é menos condutiva que a de ADP puro, principalmente na região de baixas frequências, no intervalo de temperatura investigado. O comportamento elétrico destas amostras está em boa concordância com o observado na literatura<sup>[18,19]</sup>.

Para compreender o efeito característico da condução elétrica nas amostras de cristais mistos de  $\text{KADP}_x$ , a Fig. 14 apresenta a variação da parte real ( $Z'$ ) e a da parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância em função da frequência usando uma escala dupla logarítmica para a região de temperatura  $20^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$  nas amostras de  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  com  $x = 0,076$ ,  $0,118$ ,  $0,357$ ,  $0,857$  e  $0,942$  (veja detalhe nas Figs. 14(a), 14(b), 14(c), 14(d) e 14(e)). Na Fig. 14(a) pode-se ver também o circuito equivalente utilizado para ajustar os resultados

experimentais no intervalo de temperatura considerado. O circuito é constituído de dois R-C paralelos em série, o paralelo  $G_1$ - $C_1$  (resistência R ( $G_1$ ) e capacitância C ( $C_1$ )) representa os efeitos de volume das amostras e o outro paralelo  $G_2$ - $C_2$  (outra resistência R ( $G_2$ ) e outra capacitância C ( $C_2$ )) representa o efeito de superfície dos eletrodos.



**Figura 14.** Curvas de impedância de  $Z'$  e  $Z''$  nos cristais mistos de  $\text{KADP}_x$  com  $x =$  (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857 e (e) 0,942. As linhas sólidas representam o ajuste feito utilizando a Eq. (44).

Na Fig. 14, é observado que no cristal misto ( $x = 0,076$ )  $Z'$  diminui de  $3 \times 10^9 \Omega$  a  $20^\circ\text{C}$  para  $3 \times 10^6 \Omega$  a  $160^\circ\text{C}$ , enquanto no cristal misto ( $x = 0,942$ )  $Z'$  diminui de  $1,7 \times 10^9 \Omega$  a  $20^\circ\text{C}$  para  $8,4 \times 10^5 \Omega$  a  $160^\circ\text{C}$  a baixas frequências (1 Hz). Nas demais amostras de cristais mistos ( $x = 0,118, 0,357$  e  $0,857$ ), correspondentes à região de composição  $x$  intermediária, pode ser visto que  $Z'$  é menor do que nas amostras em regiões ricas em ADP e KDP ( $x = 0,942$  e  $x = 0,076$ ), principalmente na região de temperatura entre aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  e  $140^\circ\text{C}$ . Na amostra  $x = 0,357$  em  $160^\circ\text{C}$ , pode ser visto que  $Z'$  diminui rapidamente.

$Z'$  a altas frequências diminui continuamente com o aumento da frequência em aproximadamente  $1/\omega$  próximo da frequência de relaxação, para todas as amostras. Na Fig. 14 pode-se observar que o pico de relaxação da frequência da parte imaginária ( $Z''$ ) move para altas frequências com o aumento da temperatura acompanhando as mudanças em  $Z'$ . O comportamento de  $Z''$  em função da temperatura revela que os valores absolutos das inclinações em altas frequências estão próximos da unidade e são independentes da temperatura, enquanto as inclinações em baixas frequências têm valores menores que a unidade e são fortemente dependentes da temperatura. As duas inclinações distintas vistas nas curvas de  $Z''$  evidenciam que dois mecanismos de dispersão deveriam estar envolvidos. Desta forma, pode ser assumido que nos cristais de  $\text{KADP}_x$  e nos puros existem duas diferentes regiões, uma região caracterizada por um volume relativamente condutivo das amostras e a outra região altamente capacitiva mas com barreiras pouco condutivas. As descrições 'barreiras' em baixas frequências e 'volume' em altas frequências denotam uma designação fisicamente plausível das duas regiões se  $C_1 \ll C_2$  e  $G_1 \gg G_2$ , e neste caso, as duas regiões podem ser presumidas para serem fisicamente conectadas em série, como mostrou o circuito equivalente na Fig. 14 (a) na parte real da impedância ( $Z'$ ).

Considerando esse circuito e utilizando o programa Zview foi possível ajustar as curvas de impedância para as diversas temperaturas de medida. Assim, a impedância complexa pode ser escrita através da superposição das duas expressões de Cole-Cole<sup>[14,22]</sup>:

$$Z^*(\omega) = \frac{1/G_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-m}} + \frac{1/G_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-n}} \quad (44)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{\omega_{p1}} = \frac{C_1}{G_1} \quad \tau_2 = \frac{1}{\omega_{p2}} = \frac{C_2}{G_2}$$

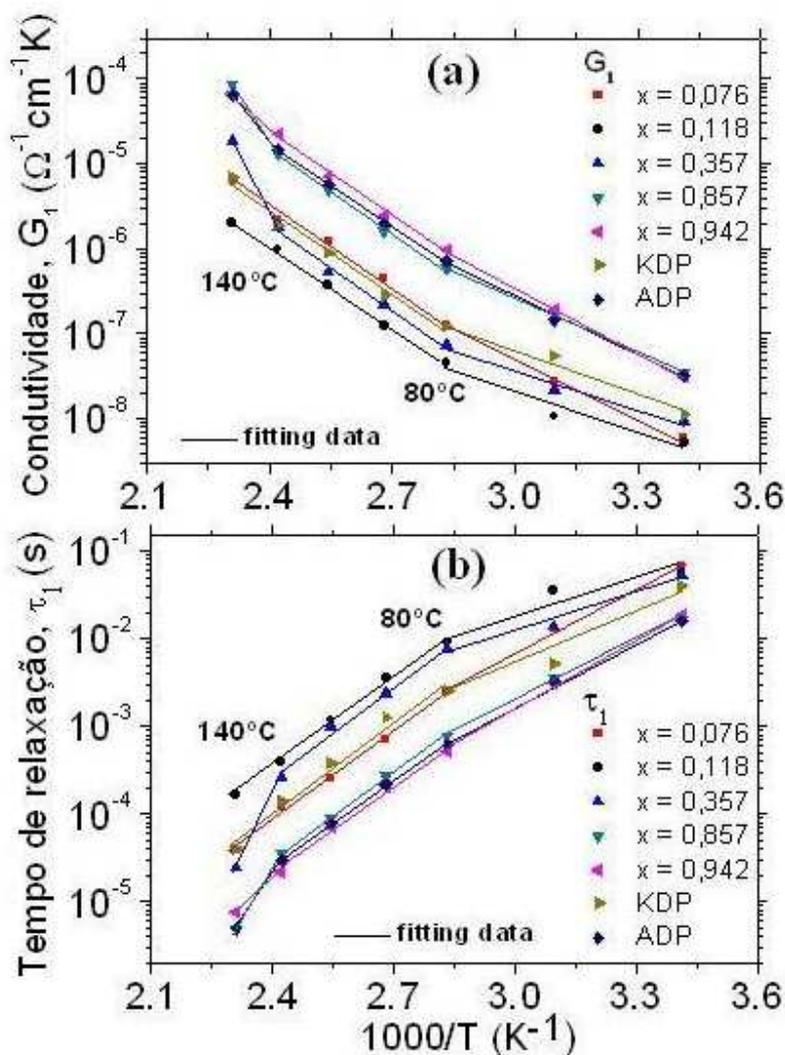
onde  $\omega_{p1}$  e  $\omega_{p2}$  são a primeira e segunda frequências angulares características, que corresponde ao mecanismo de relaxação rápido (em regiões de altas frequências) e ao mecanismo de relaxação lento (em regiões de baixas frequências). As curvas em linhas contínuas na Fig. 14 são as curvas teóricas obtidas usando a Eq. (44). A partir do ajuste foram obtidos seis parâmetros ( $G_1$ ,  $G_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $m$  e  $n$ ), para cada temperatura, os quais reproduzem os resultados experimentais para  $Z^*$ .

A concordância relativa entre os valores experimentais e calculados de ambas as partes real e imaginária da impedância confirma que o modelo proposto aqui é pertinente para a descrição do comportamento elétrico dos cristais mistos. Os parâmetros  $m$  e  $n$  têm valores que estão compreendidos na região de  $0 \leq m \leq 1$ ,  $0 \leq n \leq 1$  e podem depender da temperatura. O ajuste da Eq. (44) sempre fornece valores de  $m$  próximos de 0,95 e pouco dependentes da temperatura, mas mostra uma variação muito forte no valor do expoente  $n$ <sup>[14]</sup>. Portanto, a relaxação da impedância pode ser interpretada como consistindo de duas partes; uma parte de um componente rápido em regiões de altas frequências devido à condutividade do volume, e outra de um componente lento em regiões de baixas frequências, devido à polarização interfacial eletrodo/cristal. A fim de analisar a condutividade do volume das amostras foram obtidas as frequências dos picos de perda  $\omega_{p1}$  pelo ajuste dos dados da impedância imaginária através da Eq. (44) e a variação dos tempos de relaxação  $\tau_1 = 1/\omega_{p1}$  em função das recíprocas temperaturas (Fig. 15).  $\tau_1$  pode ser descrito pelo comportamento de Arrhenius dado por

$$\tau_1 = \tau_0 \exp(\phi/k_B T) \quad (45)$$

com o tempo de relaxação natural  $\tau_0$  e energia de ativação  $\phi$ .

A Fig. 15 mostra  $\tau_1$  e a condutividade  $dc$  ( $G_1$ ) em função da temperatura que foi aumentada de 20 °C a 160 °C para os cristais mistos e puros.



**Figura 15:** (a) Dependência de  $G_1$  com a temperatura  $1/T$  nos cristais de KDP, ADP e mistos de  $\text{KADP}_x$ . As linhas cheias foram ajustadas com a Eq. (46). As inclinações das retas correspondem às energias de ativação das respectivas regiões de temperatura. (b) Dependência do tempo de relaxação em segundos  $\tau_1$  com a temperatura  $1/T$  nos cristais de KDP, ADP (à direita) e mistos de  $\text{KADP}_x$ . As linhas cheias foram ajustadas com a Eq. (45).

A Fig. 15 (b) mostra que  $\tau_1$  tem dois joelhos por volta de 80 °C e 140 °C que delimitam três regiões no gráfico de  $\tau_1$  das amostras ( $x = 0,357$ ; 0,857, 0,942 e ADP) e um único joelho por volta de 80 °C para as amostras ( $x = 0,076$ , 0,118 e KDP). Para melhor compreender estes efeitos elétricos em função da temperatura, a condutividade das amostras de cristais mistos será analisada através dos formalismos de impedância complexa. Assim,

dois métodos podem ser usados para obter a condutividade ( $G_1 = G_{1\text{ dc,v}}$ ). O primeiro método consiste em extrapolar o arco circular da impedância complexa, plotado em  $Z''$  vs  $Z'$ , para baixas frequências. Como visto na Fig. 15, a impedância complexa obtida dos dados experimentais satisfazem a Eq. (44) (linhas contínuas). Então, um segundo método baseado no ajuste da Eq. (44) tem sido usado para determinar  $G_1$ <sup>[14]</sup>. Na Fig. 15 (a) foi mostrado  $G_1$  em função de  $1/T$  para os cristais mistos.  $G_1$  também tem dois joelhos por volta de 80 °C e 140 °C que delimitam três regiões no gráfico de  $G_1$  das amostras ( $x = 0,357; 0,857$  e  $0,942$ ) e um joelho por volta de 80 °C para as amostras ( $x = 0,076$  e  $0,118$ ). Pode-se observar uma boa linearidade entre  $\ln(G_1)$  e  $1/T$  com diferentes regiões de energias de ativações. Estes resultados podem ser descritos conforme a relação de Arrhenius

$$G_1 \sim \exp(E_{G_1}/k_B T) \quad (46)$$

com a energia de ativação do volume *dc*  $E_{G_1}$  e a constante de Boltzmann  $k_B$ . A condutividade elétrica *dc* do volume obtida de dados da impedância experimental satisfaz a relação de Arrhenius (linhas completas). Os valores das energias de ativação na Tab. VI foram obtidos das inclinações dos ajustes teóricos das relações de Arrhenius conforme as Eqs. (45) e (46). Estes diversos valores de energias estão relacionados aos variados mecanismos de condução devido à frequência de saltos característica de condutores iônicos nas diferentes redes dos cristais mistos. Os valores da Tab. 1 obtidos da condutividade *dc*, nas mesmas faixas de temperatura, de  $\phi$  estão muito próximos de  $E_{G_1}$  (ver discussão e Fig. A1 no apêndice).

R. H. Chen *et al.*<sup>[18,19]</sup> reportou que os cristais puros de KDP e ADP são cristais dielétricos não-condutores, a baixas temperaturas, e gradualmente tornam-se condutores iônicos quando a temperatura é aumentada, e que o mecanismo de condução nestes cristais é devido ao efeito de migração de prótons entre as vacâncias do íon hidrogênio (ver apêndice). Este comportamento elétrico aproxima bem do comportamento dos resultados das medidas elétricas nos cristais mistos. Harris e Chen *et al.*<sup>[15,19]</sup> resumiram sobre três possíveis tipos de defeitos nos cristais típicos do KDP: (1) ‘ionização’, defeito constituído pela formação de  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  e  $(\text{H}_3\text{PO}_4)$  como o salto de um próton de um grupo fosfato para outro ao longo da mesma ligação (salto no interior da ligação); (2) defeito-L, que é produzido pelo salto entre

ligações de hidrogênio e deixa uma lacuna no sítio do hidrogênio, e (3) defeito-D, que é produzido pela dupla ocupação da posição de um próton quando um próton salta de uma ligação para outra no mesmo grupo fosfato (também um salto entre os sítios dos hidrogênios). A Tab. VI mostra os diversos valores das energias de ativação relacionados aos mecanismos de condução (ver apêndice) e tempos de relaxação nos cristais mistos de  $KADP_x$ .

**Tabela VI:** Energias de ativação para os cristais de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ .

$x$	Temperature range (°C)	Activation energy (eV)
0	160 – 80 80 - 20	$\phi_I = \phi_{II} = 0,66$ , $E_{G1,I} = E_{G1,II} = 0,66$ $\phi_{III} = 0,41$ , $E_{G1,III} = 0,36$
0.076	160 – 80 80 - 20	$\phi_I = \phi_{II} = 0,67$ , $E_{G1,I} = E_{G1,II} = 0,64$ $\phi_{III} = 0,49$ , $E_{G1,III} = 0,29$
0.118	160 – 80 80 - 20	$\phi_I = \phi_{II} = 0,67$ , $E_{G1,I} = E_{G1,II} = 0,66$ $\phi_{III} = 0,27$ , $E_{G1,III} = 0,48$
0.357	160 – 140 140 - 80 80 - 20	$\phi_I = 1,80$ , $E_{G1,I} = 1,77$ $\phi_{II} = 0,69$ , $E_{G1,II} = 0,66$ $\phi_{III} = 0,23$ , $E_{G1,III} = 0,30$
0.857	160 – 140 140 - 80 80 - 20	$\phi_I = 1,53$ , $E_{G1,I} = 1,44$ $\phi_{II} = 0,65$ , $E_{G1,II} = 0,66$ $\phi_{III} = 0,45$ , $E_{G1,III} = 0,44$
0.942	160 – 140 140 - 80 80 - 20	$\phi_I = 0,82$ , $E_{G1,I} = 0,84$ $\phi_{II} = 0,66$ , $E_{G1,II} = 0,66$ $\phi_{III} = 0,53$ , $E_{G1,III} = 0,51$
1.0	160 – 140 140 - 80 80 - 20	$\phi_I = 1,35$ , $E_{G1,I} = 1,15$ $\phi_{II} = 0,64$ , $E_{G1,II} = 0,63$ $\phi_{III} = 0,48$ , $E_{G1,III} = 0,43$

Os defeitos do tipo (1), (2) e (3) são lacunas criadas pela quebra de ligações fracas de hidrogênio que ligam dois grupos fosfatos. As energias de ativação da ordem de 0,1 eV a 1,0 eV são consideradas como as energias necessárias para a migração de prótons (*hopping*) entre os defeitos de hidrogênio<sup>[20,21]</sup>. As energias de ativação mostradas na Tab. VI estão nesta faixa. A exceção fica por conta das amostras ( $x = 0,357$  e  $0,857$ ) que em temperaturas acima de 140 °C apresentam energias de ativação maiores que 1,0 eV. Foram obtidas, também duas energias de ativação, referentes a duas regiões de temperaturas da

condutividade do cristal puro de KDP e três energias de ativação para o cristal puro de ADP, referentes a três regiões de temperaturas (ver tabela VI). Dessa forma, como mostrado na Tab. VI e no apêndice, as energias de ativação  $dc$  são obtidas do ajuste da curva na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C, e as condutividades  $dc$  são extraídas no mesmo intervalo de temperatura a partir de dados experimentais confiáveis.

Harris, Vella e Subhadra *et al.*<sup>[13,15]</sup> identificaram os defeitos pontuais (1, 2 e 3) nos cristais de ADP estudados por eles e também um quarto defeito chamado defeito-A que é criado pela quebra de fortes ligações de hidrogênio de grupos amônio produzindo lacunas de prótons na rede do amônio. Chen *et al.*<sup>[18]</sup> mostrou três diferentes regimes de temperatura em resultado de condutividade com diferentes energias de ativação no cristal de ADP puro. Desta maneira, a formação dos defeitos do tipo A, a migração parcial destes defeitos e a rotação livre ou reorientação dos grupos  $\text{NH}_4^+$  em temperaturas mais altas estão relacionadas a estes regimes de temperatura.

Regimes de temperatura similares aos mencionados acima são também observados nos cristais de  $\text{KADP}_x$  estudados neste trabalho. Além disso, defeitos estruturais como micro trincas e incrustações ocorrem nos cristais mistos, principalmente em regiões de composições intermediárias. Desta forma, pode ser visto na Fig. 15, que nas amostras com concentração de amônio  $x = 0,118$ ,  $0,357$  e  $0,857$  a condutividade diminui, provavelmente, devido ao aumento de defeitos.

Recentemente, Dongli Xu *et al.*<sup>[8]</sup> reportaram que, quando pequena quantidade de amônio é misturada aos cristais de KDP, a célula unitária do cristal misto expande linearmente e o amônio é comprimido ao longo do eixo  $c$ . Assim, nas amostras ricas em KDP ( $x = 0,076$  e  $x = 0,118$ ) a evidência da falta do joelho nas curvas destas amostras, em temperaturas mais altas, sugere a compressão do íon amônio devido ao aumento da ocorrência de armadilhas destes grupos na rede dos cristais. Este resultado reforça a idéia de que há um ambiente microscópico estrutural ao redor do potássio (no cristal misto rico em KDP) mais parecido com o ambiente microscópico do potássio no KDP puro, apesar das diferenças dos parâmetros de rede que ocorrem nos cristais puros e mistos. De modo análogo nos cristais mistos em regiões ricas em ADP, há um ambiente microscópico estrutural ao redor do amônio mais parecido com o ambiente microscópico do amônio no ADP puro.

Em regiões de altas temperaturas, as energias de ativação acima de 1,0 eV sugerem a ativação dos defeitos do potássio, bem como a migração de íons mais pesados (como o  $K^+$  e o  $NH_4^+$ ), como tem sido sugerido por alguns autores<sup>[15-21]</sup>. Além disso, moléculas de água das inclusões podem difundir na rede cristalina. Para isso, energias de ativação maiores são necessárias para a migração destas moléculas, em altas temperaturas (ver apêndice), que conseqüentemente aumentam a condutividade das amostras que apresentam maior quantidade de defeitos (como Inclusões). Além disso, conforme Dongli Xu *et al*<sup>[8]</sup> a força de ligação entre o amônio e o fosfato é mais fraca que a força de ligação do potássio com o fosfato, ou seja, o aumento da mobilidade de íons nos cristais ricos em ADP ( $x = 0,857$  e  $0,942$ ) é mais eficiente do que nos cristais ricos em KDP (Fig. 15). Isto é, a predominância do ambiente microscópico ao redor do amônio torna o cristal misto mais condutivo do que o cristal misto que apresenta a prevalência do ambiente microscópico ao redor do potássio na rede cristalina.

Comparando o aumento da substituição dos cátions constituintes (de  $NH_4^+$  por  $K^+$ ) na rede cristalina da amostra ( $x = 0,076$ ) com a amostra ( $x = 0,118$ ), isto é, quando o conteúdo de amônio é aumentado, as distorções na rede do cristal conduzem ao aumento das armadilhas de íons diminuindo a mobilidade das cargas devido ao aparecimento de micro trincas e possíveis inclusões nas amostras de  $KADP_x$ . Além disso, ao comparar o aumento da substituição dos cátions constituintes (de  $K^+$  por  $NH_4^+$ ) na rede cristalina da amostra ( $x = 0,942$ ) com a amostra ( $x = 0,857$ ), ou seja, quando o conteúdo de potássio é aumentado, há, também, o aumento de armadilhas de íons, possivelmente devido ao aumento das ligações mais fortes de (K-O), bem como, à formação de distorções na rede gerando, também micro trincas e inclusões durante o crescimento dos cristais. Em outras palavras, em composições  $x$  intermediárias, especialmente na amostra ( $x = 0,357$ ), a distorção da rede cristalina gera defeitos, e conseqüentemente, armadilhas de íons aparecem dificultando o processo de migração dos portadores de carga. Este comportamento elétrico é mostrado na Fig. 15.

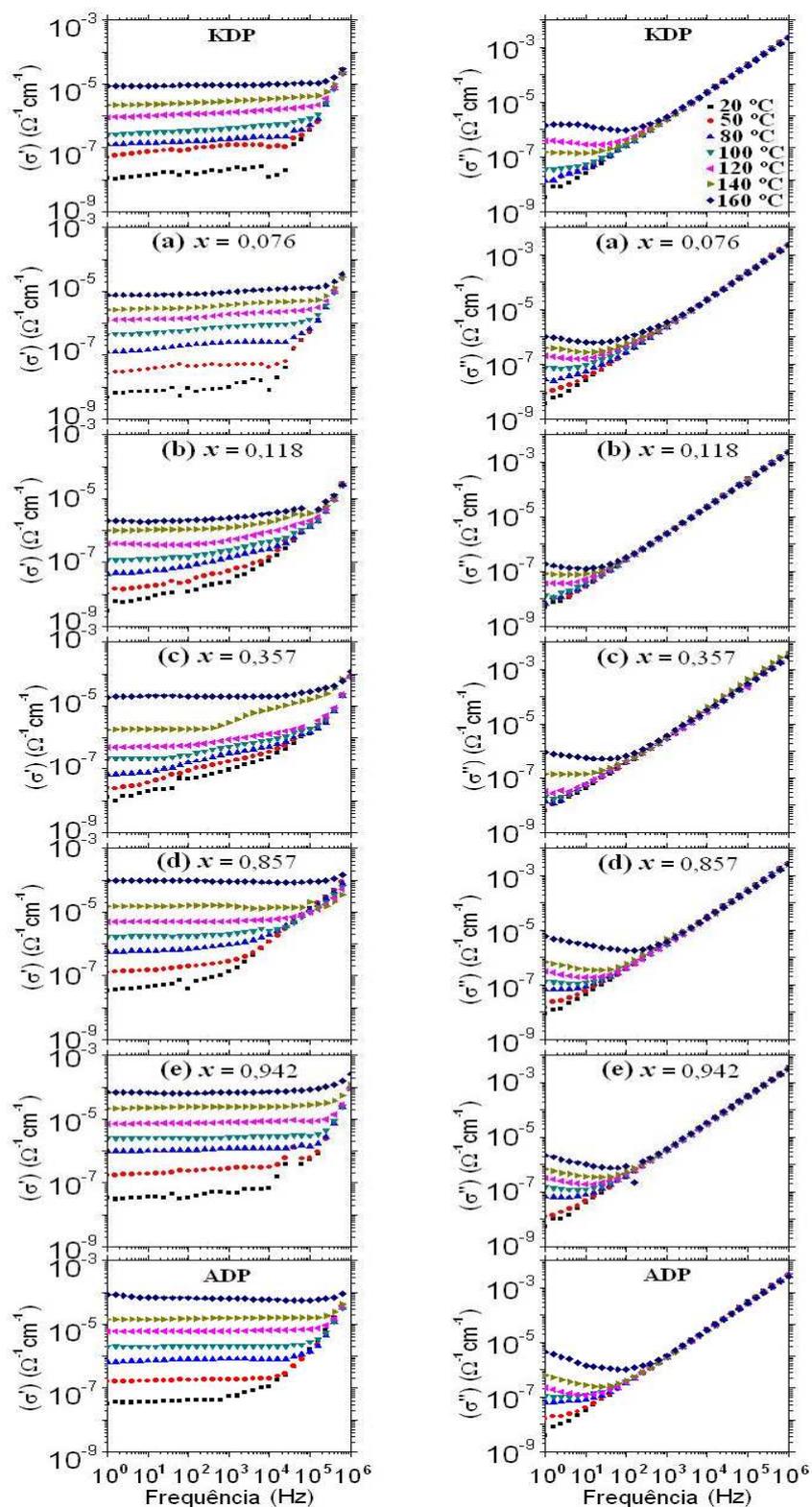
Outros parâmetros dielétricos como a permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ) e condutividade complexa ( $\sigma^*$ ) podem ser obtidos através das relações seguintes:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = 1/[i\omega C_0 Z^*(\omega)], \quad (47)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega), \quad (48)$$

onde  $\omega$  é a frequência,  $C_0$  e  $\varepsilon_0$  são a capacitância e a permissividade do volume do cristal, respectivamente. O uso de diferentes terminologias na análise dielétrica é vantajoso, já que algumas propriedades dielétricas dos cristais de  $\text{KADP}_x$  serão extraídas mais facilmente usando as representações específicas.

A Fig. 16 apresenta a variação da parte real ( $\sigma'$ ) e a da parte imaginária ( $\sigma''$ ) da condutividade  $ac$  em função da frequência usando uma escala dupla logarítmica para a região de temperatura de 20 °C a 160 °C nas amostras de KDP ( $x = 0$ ) (parte superior da figura), ADP ( $x = 1,0$ ) (parte inferior da figura) e  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$  com  $x = 0,076, 0,118, 0,357, 0,857$  e  $0,942$ , para as Figs. 16(a), 16(b), 16(c), 16(d) e 16(e), respectivamente. A parte real da condutividade ( $\sigma'$ ) mostrou uma parte pouco dependente da frequência a baixas frequências e uma parte da condutividade aumentada com o aumento da frequência em regiões de altas frequências. No regime de baixas frequências, a condutividade  $ac$  nas amostras de cristais depende da temperatura.

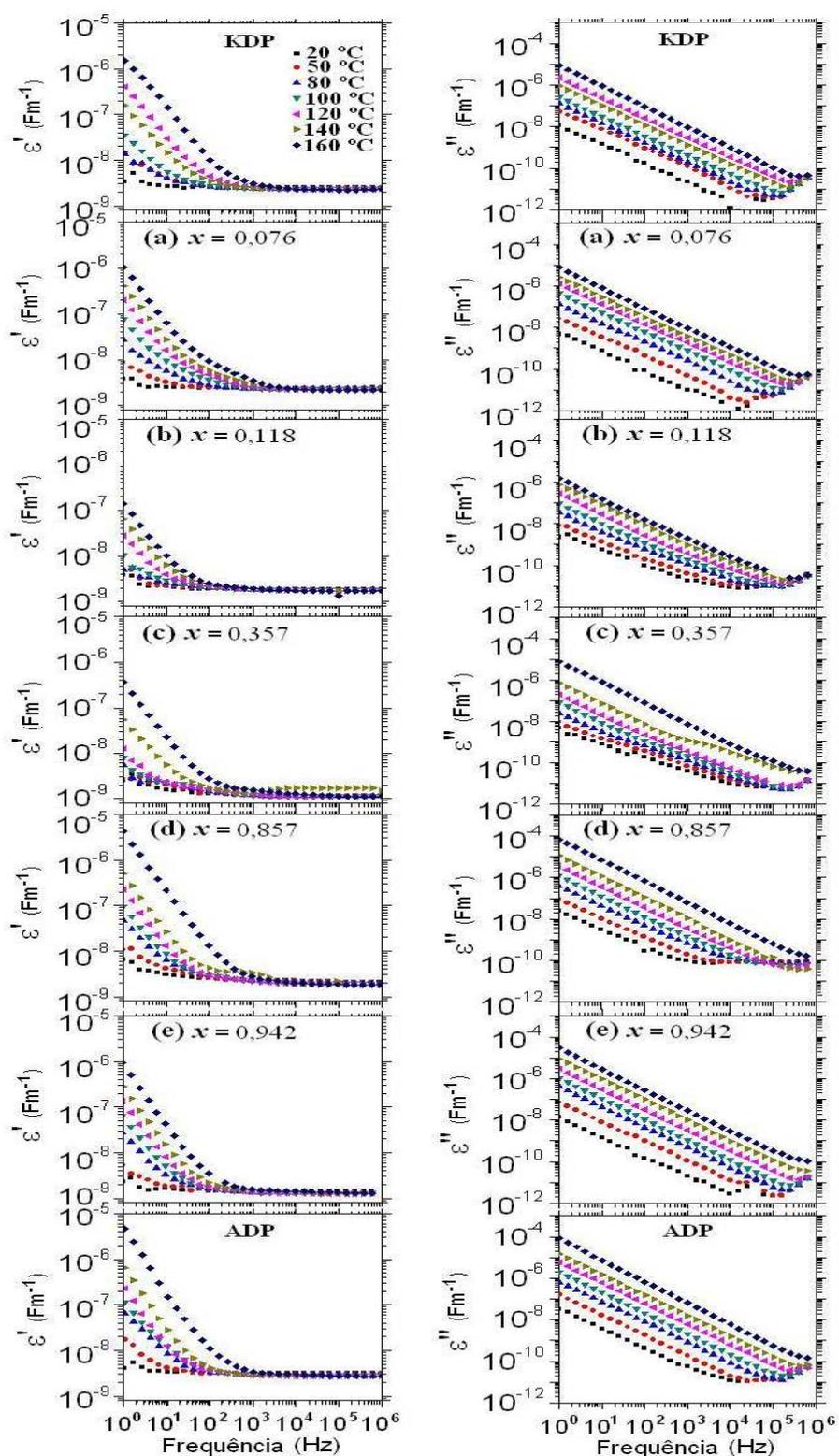


**Figura 16:** Variação da parte real ( $\sigma'$ ) e imaginária ( $\sigma''$ ) da condutividade com a frequência na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C para os cristais de KDP, ADP e  $KADP_x$  com  $x =$  (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857, (e) 0,942.

A dependência da condutividade com a frequência diminui com o aumento da temperatura. A variação da parte imaginária da condutividade ( $\sigma''$ ) com a frequência é linear para todas as amostras como pode ser visto na Fig. 16, mas ela muda de inclinação e passa por um mínimo a diferentes temperaturas em cada cristal. O desvio da linearidade indicou que a contribuição da condução iônica está aumentando com o aumento da temperatura no volume dos cristais, sendo que, há a possibilidade da condução de íons pesados em baixas frequências e a condução de íons  $H^+$  a altas frequências.

Os valores da parte real da condutividade, no  $KADP_x$  com  $x = 0,076$ , a baixas frequências, aumenta de  $5,5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$  para  $8,0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $160^\circ \text{C}$ . Para a amostra  $x = 0,118$  a parte real da condutividade aumenta de  $5,5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $20^\circ \text{C}$  para  $2,0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $160^\circ \text{C}$ . Em outras palavras, o maior desvio da linearidade em  $\sigma''$  (Fig. 16 (b)) indica que a condutividade na amostra  $x = 0,076$  pode ser maior do que na amostra  $x = 0,118$ . Este resultado concorda com o resultado da condutividade  $dc$  na amostra  $x = 0,076$ , como mostrado na Fig. 15 (a). A Fig. 16 (c) mostrou o comportamento condutivo ( $\sigma'$  e  $\sigma''$ ) com algumas anomalias a diferentes temperaturas e frequências na amostra  $x = 0,357$ , sugerindo as grandes distorções e defeitos na rede cristalina e o conseqüente aumento das armadilhas de íons do mecanismo *hopping*. As Figs. 16 (d) e 16 (e) mostram a parte real e a parte imaginária da condutividade nas amostras em regiões ricas em ADP. A  $\sigma'$  da amostra  $x = 0,857$  é um pouco maior que a condutividade da amostra  $x = 0,942$  a temperaturas mais altas, como pode ser visto, mais claramente no resultado da condutividade  $dc$  (Fig. 16(b)). Ou seja, a resistência elétrica das amostras diminui com o aumento da temperatura, bem como a mobilidade de íons pesados ( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ) aumenta em regiões de altas temperaturas. Isto concorda, portanto, com o efeito de migração destes íons e com a possibilidade de difusão de moléculas de  $H_2O$  das inclusões para o interior da rede. Um comportamento análogo a este pode ser visto, também, na amostra  $x = 0,357$ , mostrado na Fig. 15 (a).

A Fig. 17 apresenta a variação da parte real ( $\epsilon'$ ) e a da parte imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade em função da frequência usando uma escala dupla logarítmica para a região de temperatura  $20^\circ \text{C} - 160^\circ \text{C}$  nas amostras de KDP ( $x = 0$ ) (parte superior da figura), ADP ( $x = 1,0$ ) (parte inferior da figura) e  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  com  $x = 0,076, 0,118, 0,357, 0,857$  e  $0,942$ , para as Figs. 17(a), 17(b), 17(c), 17(d) e 17(e), respectivamente.



**Figura 17:** Variação da parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade com a frequência na faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C para os cristais de KDP, ADP e  $KADP_x$  com  $x =$  (a) 0,076, (b) 0,118, (c) 0,357, (d) 0,857 e (e) 0,942.

Os valores da parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) aumentam muito rapidamente a baixas frequências e a temperaturas mais altas. Eles são característicos do efeito da mobilidade de íons na rede dos cristais e do aumento da polarização dos eletrodos. A Fig. 17 também mostra que a parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) pode ser formulada como a soma de dois comportamentos elétricos. Eles estão relacionados à condução de íons móveis a longa distância (migração) e à reorientação de dipolos nos cristais mistos sob efeito de um campo elétrico externo. A contribuição das duas partes pode ser observada nas curvas da ( $\epsilon''$ ) na Fig. 17. A dependência da parte imaginária da permissividade exibe a variação  $1/\omega$  a baixas frequências para a maioria das temperaturas. Uma banda larga incompleta também é observada, especialmente a baixas frequências para todas as amostras. Ela representa uma dispersão típica da relaxação devido à relaxação dipolar atribuída aos dipolos presentes nos cristais mistos sob efeito do campo externo. A Fig. 17 também indica que a resposta dos cristais mistos de  $\text{KADP}_x$  é típica de cristais dielétricos que se tornam condutores iônicos quando a temperatura é aumentada. A comparação das Figs. 17 (a) e (b) mostra que os valores da permissividade real ( $\epsilon'$ ) na amostra  $x = 0,076$  são maiores do que na amostra  $x = 0,118$  a baixas frequências e para altas temperaturas, ou seja, a melhora na performance da rede do cristal com  $x = 0,076$  conduz ao aumento da mobilidade de íons. Além disso, as bandas incompletas em  $\epsilon''$  (Fig. 17 (b)) são mais largas do que as bandas mostradas em  $\epsilon'$  (Fig. 17 (a)), isto é, a contribuição da relaxação dipolar é maior do que a contribuição de íons móveis na amostra  $x = 0,118$ , enriquecendo as discussões dos resultados das condutividades *dc*. Em ambas as curvas de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  há algumas anomalias (Fig. 17 (c)) confirmando o comportamento estrutural anômalo que aparece na amostra  $x = 0,357$  visto nos resultados de TGA e DRX. Na Fig. 17 (d) pode ser visto que os valores da permissividade complexa da amostra  $x = 0,857$ , a 160 °C e a baixas frequências, são ligeiramente maiores do que os valores da amostra  $x = 0,942$ . Isto mostra que o movimento ou o *hopping* dos portadores de carga é aumentado com o aumento da temperatura conforme mostrado no comportamento da condutividade *ac* e *dc*. Resumindo, nas amostras de  $\text{KADP}_x$  de maior qualidade obtida em solução rica em ADP ( $x = 0,942$ ) e obtida em solução rica em KDP ( $x = 0,076$ ), a condutividade é melhor, por outro lado, com o aumento do conteúdo do amônio ou potássio nos cristais mistos as distorções e defeitos na rede do cristal misto

aumenta, e conseqüentemente a condutividade é diminuída nas amostras em composições intermediárias. Além disso, a forma estrutural do ambiente microscópico ao redor do íon amônio (no cristal misto) mais parecida com a forma estrutural do ambiente microscópico intrínseco do amônio no ADP puro, é mais condutiva que a forma estrutural do ambiente microscópico ao redor do íon potássio (no cristal misto) mais parecida com a forma estrutural do ambiente microscópico intrínseco do potássio no KDP puro. Portanto, os mecanismos do comportamento elétrico e as propriedades dielétricas podem ser estudados através da investigação da variação da estrutura dos cristais mistos de  $KADP_x$ .

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, destaca-se que bons cristais de KDP, ADP e mistos de  $KADP_x$  foram crescidos pelo método de evaporação do solvente em temperatura constante. A caracterização elétrica e estrutural dos cristais mistos de  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  foi feita através da análise termogravimétrica, análise de difração de raios X e dados de espectroscopia de impedância tomando como base as características do KDP e do ADP puros.

O resultado de TGA sugeriu que nos cristais mistos de  $KADP_x$  as diferenças no perfil das curvas relacionados ao comportamento da perda de massa no processo de decomposição acompanham as variações estruturais das redes cristalinas nestes cristais e sugerem uma concordância com as mudanças dos parâmetros de rede e dos ambientes microscópicos estruturais ao redor do potássio e do amônio nos cristais mistos.

A análise dos difratogramas nos cristais mistos mostrou que o comportamento estrutural está de acordo com a substituição do íon  $K^+$  por  $NH_4^+$ , proporcionando assim um aumento do parâmetro de rede  $c$ , gerando um deslocamento dos picos de difração na direção de baixos ângulos, principalmente, para planos que envolvem o eixo  $c$ . A caracterização térmica da amostra  $x = 0,357$  mostrou algumas anomalias na curva de TGA e sugeriu o aparecimento de defeitos. Desta forma, a caracterização elétrica sugeriu também que a quantidade de portadores de cargas ativadas nos cristais mistos em regiões ricas em ADP são maiores que nos cristais em regiões ricas em KDP nas mesmas regiões de temperatura. O aumento do conteúdo de amônio ou potássio nos cristais mistos conduz ao aparecimento de distorções e defeitos na rede cristalina em composições intermediárias, e conseqüentemente, diminui a condutividade devido ao aumento das armadilhas de íons.

Os outros parâmetros dielétricos ( $\epsilon^*$  e  $\sigma^*$ ) reforçaram a compreensão das características elétricas e dielétricas dos cristais mistos, e também mostraram algumas anomalias nas curvas dos resultados da amostra  $x = 0,357$  caracterizando o aparecimento de maiores quantidades de defeitos. As amostras ( $x = 0,942$  e  $0,857$ ) obtidas em soluções ricas em ADP e o ADP puro apresentam condutividade maior que as amostras ( $x = 0,076$  e  $0,118$ ) obtidas em soluções ricas em KDP e o KDP puro. O ambiente microscópico ao redor do

amônio é mais condutivo que o ambiente microscópico ao redor do potássio nas espécies de  $KADP_x$ . Os cristais são cristais tipicamente dielétricos à temperatura ambiente e se tornam gradualmente cristais iônicos quando a temperatura é aumentada.

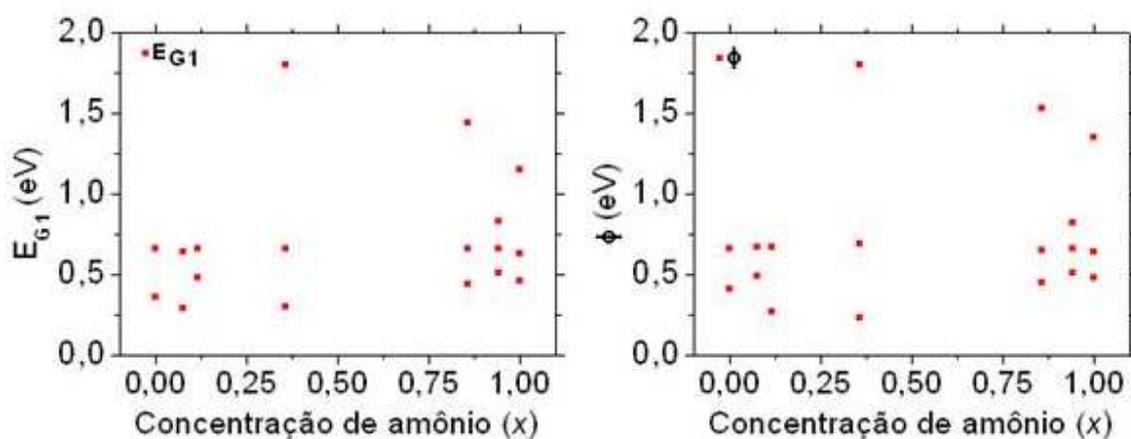
O mecanismo de condução nos cristais é, possivelmente, devido ao *hopping* protônico entre as lacunas de hidrogênio. Foi sugerido que em regiões de altas temperaturas a migração de íons mais pesados, como  $K^+$ ,  $NH_4^+$  e moléculas de água (presentes nas inclusões) pode ser termicamente ativada. As energias de ativação do volume foram obtidas para os cristais em diferentes faixas de temperatura.

As caracterizações elétrica e estrutural presentes neste estudo tornam interessante a possibilidade da investigação de espécies mistas específicas, adotando uma metodologia cuidadosa de exposição da amostra a diferentes intervalos de temperatura e taxas de aquecimento, quer seja em medições térmicas ou elétricas, a fim de se investigar as transições de fase ferroelétricas e anti-ferroelétricas a baixas temperaturas, bem como possíveis mudanças estruturais em regiões de temperaturas mais altas.

Este trabalho foi apresentado e divulgado (resumo) no VII Encontro da Sociedade Brasileira de pesquisa em materiais - SBPMat, no Guarujá (SP), de 28 de setembro a 2 de outubro de 2008, bem como no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica (INEO) em abril de 2009. O artigo, fruto deste trabalho, intitulado em: “Structural properties and complex impedance of  $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$  mixed crystals” se encontra em fase de submissão.

## APÊNDICE

Para estudar os efeitos característicos da condução eletrônica e iônica observados em diversos materiais, como função da frequência e da temperatura, Dyre<sup>[10]</sup> (1988) investigou as características desta condução propondo um modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre (Random Free Energy Barrier Model – RFEB). O modelo RFEB baseia-se em mecanismos de saltos *hopping* ou tunelamento assistido. Basicamente, o movimento de uma partícula (ou quasipartícula) segue uma equação onde pode ser encontrada a probabilidade de encontrar uma partícula num sítio e num determinado tempo, possibilitando, portanto, obter a frequência de salto ou a probabilidade da partícula transicionar entre os sítios. Assim, as energias necessárias para a migração de íons na rede dos cristais está relacionada a estes mecanismos de saltos e com os defeitos relacionados às quebras das ligações de hidrogênio já discutidos, logo, a Fig. A1 mostra as energias de ativação ( $E_{G1}$  e  $\phi$ ) em função da concentração de amônio  $x$  obtidas nas amostras de KDP, ADP e  $KADP_x$ .



**Figura A.1:** Dependência das energias de ativação  $E_{G1}$  (condutividade) e  $\phi$  (tempo de relaxação) em função da concentração de amônio  $x$  obtidas nas amostras de KDP, ADP e  $KADP_x$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.M. Glass, M.E. Lines, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1977.
- [2] N. Zaitseva, L. Carman, *Prog. Cryst. Growth Ch.*, 43 (2001) 1.
- [3] X. Dongfeng, Z. Siyuan, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1321.
- [4] E. Fatuzzo, W. J. Merz, *Ferroelectricity*, Amsterdam, 1967.
- [5] A. Boukhris, M. Souhassou, C. Lecomte, B. Wyncke and A. Thalal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 10 (1998) 1621.
- [6] J. P. Andreetta, *Cristalização: Teoria e Prática*, IFSC-USP, São Carlos, 2000.
- [7] Xiue Ren, Dongli Xu, Dongfeng Xue, *J. Crystal Growth*, 310 (2008) 2005.
- [8] Dongli Xu, Dongfeng Xue, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 1385.
- [9] Y. Asakuma, Q. Li, H. Ming Ang, M. Tade, K. Maeda, K. Fukui, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 4524.
- [10] J. C. Dyre, *J. Applied Physics*, 64 (1988) 2456.
- [11] K. Srinivasan, S. Anbukumar, P. Ramasamy, *Journal of Crystal Growth*, 151 (1995) 226.
- [12] Dongli Xu, Dongfeng Xue, *Journal of Crystal Growth*, 286 (2006) 108.
- [13] Kwang-Sei Lee, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 333.
- [14] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectrics Press, London), 1983.
- [15] L.B. Harris, G.J. Vella, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 4550.
- [16] E. J. Murphy, *J. Applied Physics*, 35 (1964) 2609.
- [17] V. K. Subhadra, U. Syamaprasad, and C. P. G. Vallabhan, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 2593.
- [18] R. H. Chen, Chen-Chieh Yen, C. S. Shern, *J. Applied Physics*, 98 (2005) 044104.
- [19] R.H. Chen, Chen-Chieh Yen, C.S. Shern, T. Fukami, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2857.
- [20] A. I. Baranov, V. P. Khiznichenko, and L. A. Shuvalov, *Ferroelectrics*, 100 (1989) 135.
- [21] R.H. Chen, R.Y. Chang, C.S. Shern, T. Fukami, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 553.

- [22] K. S. Cole e R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9 (4) (1941) 341.
- [23] J. R. Macdonald, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [24] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, 1982.
- [25] A. Chaves, *Eletromagnetismo*, ed. Reichmann & Affonso Editores, 2007.
- [26] P. Debye, *Polar molecules*, Dover, New York, 1945.
- [27] D. A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, ed. Thomson Learning, 1998.