

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DE VIDROS  
NIÓBIO-FOSFATOS DE FERRO.

**Autor:** José Alfredo Magalhães de Abreu

**Orientador:** Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

UFC/BU/BCF 02/06/1997



R604372 Estudos espectroscopicos de  
C345083 vidros niobi  
530 A145e

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

**Agosto de 1996.**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A145e Abreu, José Alfredo Magalhães de.

Estudos espectroscópicos de vidros nióbio-fosfatos de ferro / José Alfredo Magalhães de Abreu. – 1996.  
109 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1996.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Vidro. 2. Fosfatos . 3. Raios X . 4. Espectroscopia de infravermelho. 5. Mossbauer, Espectroscopia de . I. Título.

CDD 530

---

## Dedicatória

Aos meus pais

João Evangelista de Abreu

e

Terezinha Magalhães de Abreu

e à minha irmã

Régia.

## Agradecimentos

Ao professor Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela dedicação, incentivo e apoio na orientação deste trabalho.

Aos professores Miguel Borges e José Airton pelas discussões, sugestões e ajuda no laboratório.

Ao professor Josué Mendes Filho pelo empenho na solução de problemas.

Ao professor Arimatéia pelo auxílio no uso do equipamento de raios-x.

Aos demais professores que contribuíram para a minha formação

Ao professor Sérgio Melo pelo uso do equipamento de espectroscopia infravermelho e à tereza pela ajuda na realização das medidas.

À Iêda, Ana e Solange do NUTEC pela utilização do material usado na fusão das amostras.

Aos professores César Augusto Campos, Francisco Rosas Gomes (Coordenador do curso de Engenharia Mecânica da UNIFOR) e Nise Sanford Fraga (Diretora do Centro de Ciências e Tecnologia da UNIFOR) pelo uso do forno no qual foram fundidas as amostras.

À Valéria, Creusa, Cleide, Rejane e Regina pelo empenho e dedicação nos serviços prestados.

À Vera e ao Benício pelo auxílio na biblioteca.

À Joana pelo acesso ao equipamento usado na preparação e tratamento térmico das amostras.

Ao Sales, Piau, Ismael, Vezamar e Batata pela ajuda nos serviços da oficina mecânica e criogenia.

Ao Dedé pela confecção dos desenhos.

Ao Rinaldo e ao Eudes pelo incentivo e ajuda no decorrer dos trabalhos.

À todos os meus colegas do curso de pós-graduação.

À minha família e aos meus amigos pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

## Resumo

Vidros nióbio-fosfatos de ferro da série  $[0,1\text{Nb}_2\text{O}_5;0,4\text{P}_2\text{O}_5;0,5\text{Li}_2\text{O}]:y\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) foram preparados usando a técnica de “melt quenching” em atmosfera ambiente. As amostras foram estudadas usando raios-x, espectroscopia infravermelho, espectroscopia Mössbauer, correntes termo estimuladas (TSDC) e condutividade dc, para uma melhor compreensão do efeito da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea. Íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram observados em sítio octaédricos deformados ( $\text{FeO}_6$ ) em todas as amostras. Cristalização de  $\text{LiFePO}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  estão presentes para as amostras com alta dopagem de ferro ( $y = 0,4; 0,5$ ). A condutividade dc é extremamente dependente da razão  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$  chegando a variar duas ordens de grandeza na série em estudo.

## Abstract

Iron niobophosphate-glasses  $[0,1\text{Nb}_2\text{O}_5;0,4\text{P}_2\text{O}_5;0,5\text{Li}_2\text{O}]:y\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) were prepared in air using the melt quenching technique. The samples were studied using x-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, thermally stimulated currents (TSDC) and dc conductivity in order to investigate the effect of the increasing concentration of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in the glass matrix. High spin  $\text{Fe}^{3+}$  and high spin  $\text{Fe}^{2+}$  at the distorted octahedral sites ( $\text{FeO}_6$ ) are present in all samples. Crystalline phases of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  are present for high iron content samples ( $y = 0,4; 0,5$ ).

The dc conductivity depends on the ratio  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ . Variation of two orders of magnitude in the conductivity was observed in the samples under study.

# Índice

<b>Capítulo 1: Introdução</b>	10
1.1 Definição de vidro	11
1.2 Definição da temperatura de transição vítrea	12
1.3 Preparação das amostras	14
1.4 Determinação da temperatura de transição vítrea $T_g$ .	16
Referências	19
<b>Capítulo 2: Difração de raios-x</b>	20
2.1 Raios-x	20
2.2 Estrutura cristalina	21
2.3 Difração de raios-x em cristais	23
2.4 Procedimento experimental	24



2.5 Resultados obtidos	25
2.6 Conclusões	25
Referências	30
<b>Capítulo 3: Espectroscopia infravermelho</b>	<b>31</b>
3.1 Considerações iniciais	31
3.2 Procedimento experimental	33
3.3 Resultados e discussões	34
3.4 Conclusões	36
Referências	42
<b>Capítulo 4: Espectroscopia Mössbauer</b>	<b>44</b>
4.1 Ressonância nuclear	44
4.2 O efeito Mössbauer	48
4.3 Interações hiperfinas	49
4.3.1 Deslocamento isomérico	50

4.3.2 Desdobramento quadrupolar	52
4.3.3 Desdobramento magnético	53
4.4 Procedimento experimental	55
4.5 Resultados e discussões	57
4.6 Conclusões	60
Referências	64
<b>Capítulo 5: Correntes de polarização e despolarização termicamente estimuladas</b>	<b>65</b>
5.1 Considerações iniciais	65
5.2 O modelo dipolar	67
5.2.1 Condutividade dc	71
5.3 Procedimento experimental	73
5.4 Resultados experimentais e discussões	76
5.5 Conclusões	81
Referências.	94
<b>Capítulo 6: Conclusões</b>	<b>95</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo das propriedades e da estrutura do vidro tem alcançado nos últimos anos um grande desenvolvimento devido à aplicação de métodos de investigação cada vez mais sofisticados. A descoberta de novos tipos de vidros que contribuíram para o desenvolvimento de novas tecnologias, despertou um interesse maior por parte dos pesquisadores. Esses novos materiais desempenham um papel importante na ótica moderna (lasers, chaveadores óticos, etc.), eletrônica, optoeletrônica, conversão de energia, etc.

A cada dia vem aumentando o interesse no estudo dos vidros contendo nióbio devido ao seu uso como material ótico não-linear [1-5]. O número de coordenação de íons Nb nesses vidros é objeto de alguns trabalhos na literatura. Bobkova [6] estudou os vidros compostos de  $P_2O_5$ - $Nb_2O_5$ - $V_2O_5$ - $TiO_2$  e  $P_2O_5$ - $Nb_2O_5$ - $TiO_2$ - $Fe_2O_3$  por espectroscopia infra-vermelho e encontrou evidências da existência de grupos de  $NbO_4$  e  $NbO_6$ . Sakka [7], usando a técnica de espalhamento Raman confirmou a presença de poliédros  $NbO_6$  nos vidros compostos de  $K_2O$ - $Nb_2O_5$ - $SiO_2$ . Recentemente, Komatsu [8] propôs o uso de vidros contendo cristais ferroelétricos

como um novo tipo de material ótico não-linear. Recentemente de Araújo [10,11], observou a formação de  $\text{LiNbO}_3$  cristalino em vidros com alta dopagem de nióbio  $[(x\text{Nb}_2\text{O}_5.(0,5 - x)\text{P}_2\text{O}_5).0,5\text{Li}_2\text{O}]:0,02\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Também foi observado que, sob tratamento térmico, agrupamentos de fósforo-oxigênio de diversos graus de complexidade como  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  foram formados. Com o intuito de obter informações adicionais a respeito dos vidros niobatos, foram preparadas várias amostras de vidros nióbio-fosfatos de ferro com a seguinte composição  $0,1\text{Nb}_2\text{O}_5 : 0,4\text{P}_2\text{O}_5 : 0,5\text{Li}_2\text{O} : y\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com  $0 \leq y \leq 0,5$  (Mol %), e desenvolvido um estudo usando as técnicas de raios-x, espectroscopia infra-vermelho, espectroscopia Mössbauer e espectroscopia TSDC e TSPC.

## 1.1 Definição de um vidro

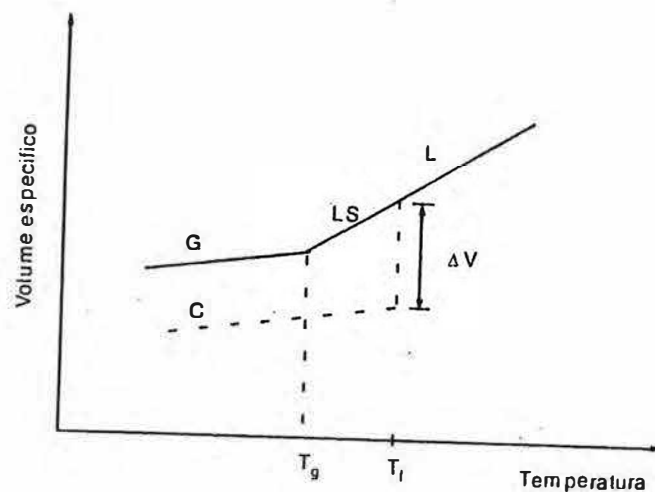
Há várias controvérsias na definição exata do vidro. Para definir um vidro, há a necessidade de se escolher entre duas definições, uma operacional e a outra estrutural. Na definição operacional, o vidro é tido como um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização. Já a definição estrutural considera o vidro como um sólido não cristalino [9]. Ambas as definições não são completamente satisfatórias. Devido a isto, torna-se necessário adotar uma definição estrutural que inclua uma condição de estabilidade interna do material. Os métodos de obtenção dos sólidos não cristalinos provocam um excesso de energia devido ao resfriamento rápido. Os sólidos não cristalinos que apresentam este excesso de energia

correspondem a um estado da matéria definido como metaestável ou estado de não equilíbrio. Classicamente, um vidro é caracterizado não somente pela ausência de cristalinidade, mas acima de tudo pela sua capacidade de passar progressivamente e reversivelmente para um estado cada vez mais fluido, à medida que a temperatura é aumentada. Durante este processo, há uma modificação em uma propriedade do vidro denominada de transição vítrea. Diante dessas condições, podemos definir o vidro como um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno da transição vítrea.

## **1.2 Definição da temperatura de transição vítrea**

Durante um processo de resfriamento de um líquido que se encontra a uma temperatura elevada ocorre uma redução contínua do seu volume específico, como pode ser visto na figura 1.1. Quando a temperatura de solidificação  $T_f$  é alcançada, dois fenômenos podem ocorrer. Ou ocorre uma descontinuidade  $\Delta V$  representada por uma redução brusca do seu volume específico com conseqüente cristalização do líquido, ou o líquido passa para o estado super resfriado sem sofrer uma descontinuidade na taxa de variação do volume específico. No caso em que houve cristalização, verifica-se que continua havendo uma redução no volume específico à medida em que ocorre o resfriamento, porém a uma taxa menor que no estado líquido. No caso em que o líquido passou para o estado super resfriado, não houve mudança na taxa de variação do volume específico. Ao atingir uma certa temperatura  $T_g$ , ocorre uma redução na taxa de variação do volume específico que

passa a ter um valor aproximado ao da taxa verificada no caso em que houve cristalização. É nesta temperatura que ocorre a passagem de um líquido super resfriado para um vidro. A temperatura  $T_g$  é denominada de temperatura de transição vítrea.



**Figura 1.1** Definição da temperatura de transição vítrea  $T_g$ .  $T_f$  = temperatura de fusão, L = estado líquido, LS = líquido super resfriado, G = vidro, C = cristal

A temperatura de transição vítrea  $T_g$  a uma pressão constante depende da taxa com a qual o líquido é resfriado, o que não acontece com a temperatura de fusão  $T_f$  que permanece constante nas mesmas condições. Diante disto, faz-se necessário o uso do conceito de intervalo de transição  $[T_g]$  em lugar de  $T_g$ . Quanto maior a taxa de resfriamento, mais próxima de  $T_f$  será a temperatura em que ocorre a transição vítrea, como pode ser visto na figura 1.2

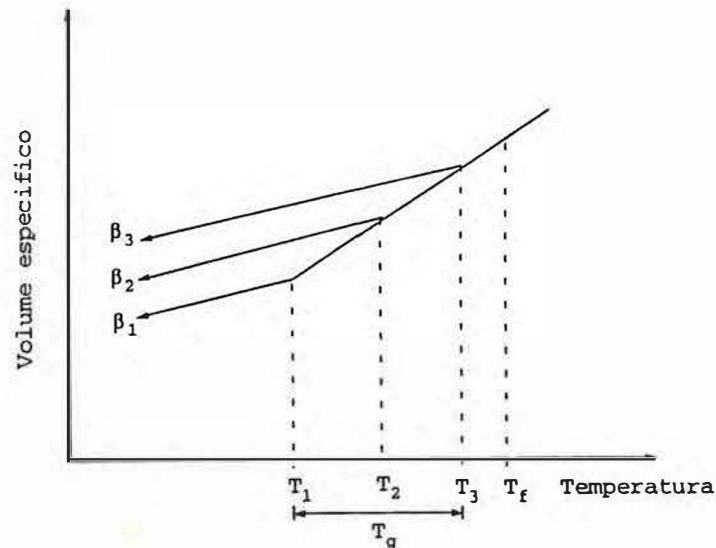


Figura 1.2 Influência da taxa de resfriamento  $\beta$  na temperatura de transição vítrea  $T_g$ .  $\beta = dT/dt$ ,  $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$  e  $T_1 - T_3$  é o intervalo da transição vítrea  $T_g$ .

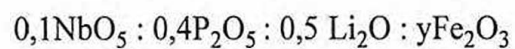
### 1.3 Preparação das amostras

Na preparação das amostras em estudo, foram usados o fosfato de amônia monobásico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como dopante. Com o intuito de liberar a água e a amônia do fosfato de amônia e o gás carbônico do carbonato de lítio, a mistura sofre um pré-aquecimento de  $600^\circ\text{C}$  por um período de 4 horas. Este processo ocorre segundo a equação abaixo:





Após este pré-aquecimento, é feita a fusão das amostras em atmosfera de oxigênio à uma temperatura de 1150°C durante 1 hora. Na fusão das amostras foram usados cadinhos de platina como recipiente. Nas amostras em estudo, foram mantidas constantes as concentrações de Li<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e as concentrações de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sofreram uma variação de 0 a 50 (Mol%), ficando assim com a seguinte composição:



com  $0 \leq y \leq 0,5$  (Mol%), como pode ser visto na tabela 1.1.



Amostra	0	1	2	3	4	5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	10	10	10	10	10	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	40	40	40	40	40	40
Li <sub>2</sub> O(%)	50	50	50	50	50	50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0	10	20	30	40	50

**Tabela 1.1** Composição das amostras em estudo.

#### **1.4 Determinação da temperatura de transição vítrea $T_g$ .**

O método usado para a determinação da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , da temperatura de início de cristalização  $T_x$  e da temperatura de fusão  $T_m$  nas amostras que se caracterizam por apresentar um estado vítreo de acordo com a análise da difração de raios-x (amostras 0,1,2 e 3) foi o DTA (Differential Thermal Analysis). Neste método, a temperatura é variada linearmente como função do tempo, a uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, e a diferença  $\Delta T$  entre amostra em estudo e uma amostra referencial inerte é medida. Durante o reaquecimento da amostra, um efeito endotérmico é observado devido a um aumento da capacidade térmica  $\Delta C_p$ . A temperatura  $T_g$  corresponde ao ponto de inflexão da curva  $\Delta T = f(t)$ .

Na tabela 1.2 temos os valores de  $T_g$  dos vidros em estudo, e na figura 1.3 temos o gráfico representando o ponto de inflexão relativo ao  $T_g$  para a amostra 3

Amostra	0	1	2	3
$T_g(^{\circ}\text{C})$	408,6	462,9	498,8	496,6
$T_x(^{\circ}\text{C})$	449,3	604	612,5	600,9
$T_m(^{\circ}\text{C})$	942,3	878,4	943,9	996,7

**Tabela 1.2** Valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_m$  referentes ao DTA

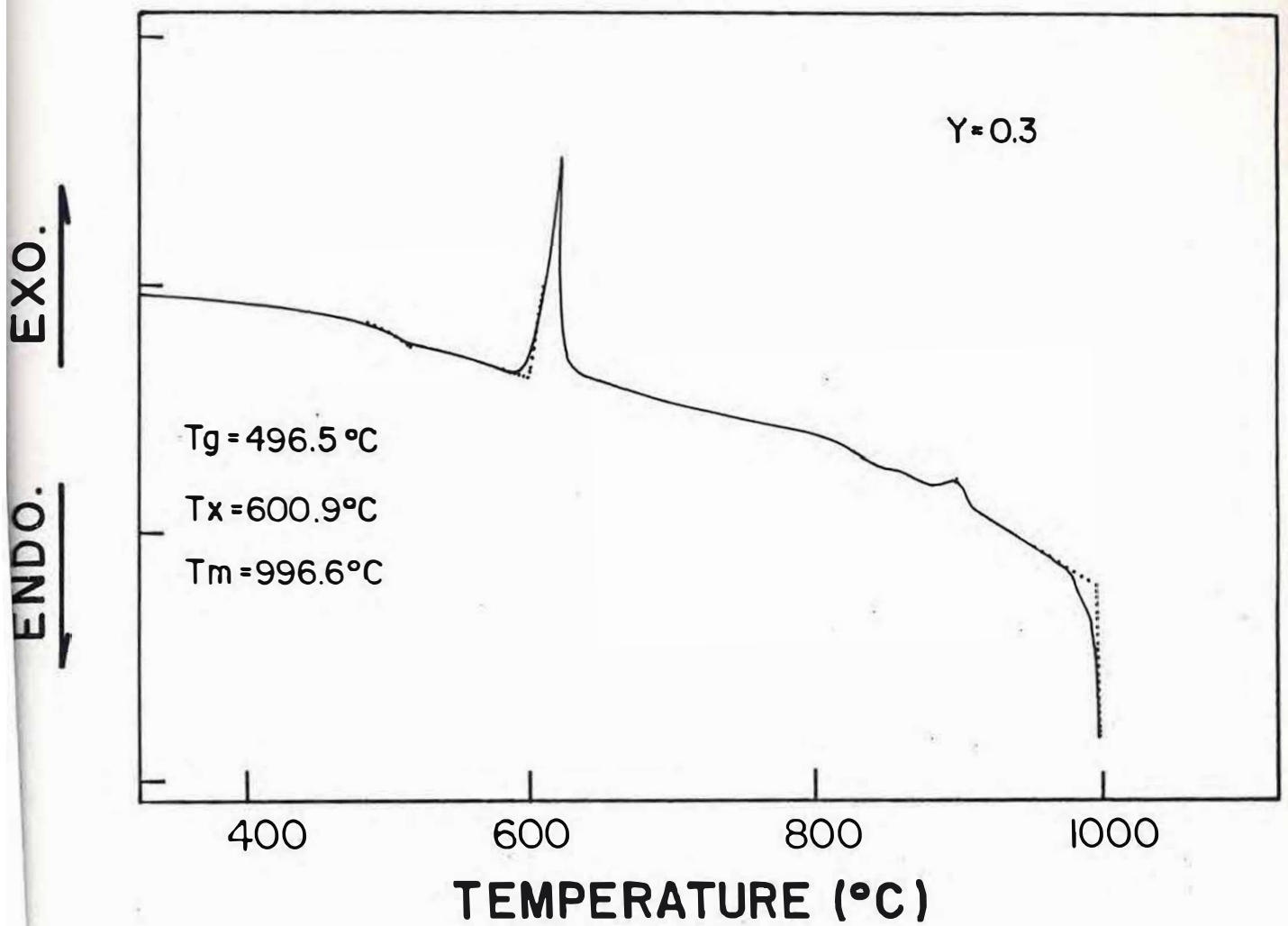


Figura 1.3 Gráfico representando o padrão DTA para a amostra 3.

## REFERÊNCIAS

- [1] E.M. Vogel; Am. Ceramic Soc. 72 (1989) 79.
- [2] E.M. Vogel, S.G. Kosinski, D.M. Krol, J.L. Jackel, S.R. Friberg, M. Oliver, J.D. Powers; Journal of Non-Crystalline Solids 107 (1989) 244.
- [3] A.S.B. Sombra; Solid State Comm. 88 (1993) 305.
- [4] A.S.B. Sombra; Opt. and Quantum Elect. 22 (1990) 335
- [5] A.S.B. Sombra; Braz. Journal of Phys. 24 (1994) 480.
- [6] G. E. Rach Kovskaya, N. M. Bobkova; J. Non Cryst. Solids 90 (1987) 617.
- [7] K. Fukumi, S. Sakka; J. Mat. Science 23 (1988) 2819.
- [8] T. Komatsu et al. , J. Non Cryst. Solids 135 (1991) 105.
- [9] J. Zarzycki; Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press, Cambridge, 1982
- [10] E.B. de Araújo, J. A. C. de Paiva, A. S. B. Sombra; J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 9723.
- [11] E. B. de Araújo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araújo, A.S. B. Sombra; Physica Scripta 53 (1996) 104.

## Capítulo 2

### Difração de raios-x

#### 2.1 Raios-x

Os raios-x são ondas eletromagnéticas produzidas quando os átomos de um determinado elemento (alvo) são bombardeados por elétrons com energia suficientemente alta. Como consequência do freamento destes elétrons e devido ao fato da energia ser dissipada após o choque com os átomos do alvo, os raios-x produzidos abrangem uma faixa contínua de comprimentos de onda.

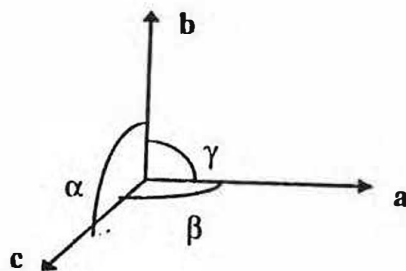
Em superposição à radiação contínua ocorrem radiações de comprimentos de onda bem definidos e com intensidades muito superiores, que resultam do impacto direto dos elétrons que bombardeiam o alvo com os elétrons dos átomos do elemento constituinte do alvo. Os raios-x gerados apresentam comprimento de onda compreendidos entre  $10^{-12}$  e  $10^{-8}$ m.

Um espectro típico de raios-x consiste de uma série de linhas finas chamado de espectro característico, superpostas à um espectro contínuo. O espectro

de linha é característico do material que serve de alvo e varia de elemento para elemento. O espectro contínuo apresenta um comprimento de onda limite bem definido,  $\lambda_m$ , que é independente do material que serve de alvo, mas que depende da energia dos elétrons que bombardeiam o alvo.

## 2.2 Estrutura cristalina

Um cristal é um arranjo regular de átomos dispostos numa rede com uma estrutura repetitiva denominada de célula unitária. A célula unitária contém, geralmente, um pequeno número de átomos; entretanto, não é necessária a utilização do número mínimo para definir o sistema, pois pode ser preferível selecionar células que possuam um alto grau de simetria em lugar daquelas de volume mínimo. As células são descritas em termos dos eixos cristalinos a, b e c, que representam os parâmetros de rede, e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ , de acordo com a figura 2.1.



**Figura 2.1:** Eixos cristalinos

Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  formam paralelepípedos com seis faces paralelas duas a duas dos quais há apenas sete tipos. Consequentemente há sete tipos essenciais de redes cristalinas conhecidas como redes de Bravais [1] às quais correspondem sete sistemas cristalográficos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, trigonal e cúbico, como pode ser visto na tabela 2.1.

Sistema	Denominação da rede	Ângulos e parâmetros de rede
Triclinico	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinico	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal	R	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$
Cúbico	P, I, F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Tabela 2.1** Redes de Bravais. P = primitiva, I = corpo centrado, R = romboédrico simples, F = face centrada e C = base centrada.

### 2.3 Difração de raios-x em cristais

Em 1912 Laue sugeriu que, como os comprimentos de onda dos raios-x eram da mesma ordem de grandeza do espaçamento entre os átomos de um cristal, esse arranjo regular de átomos num cristal poderia servir como uma rede tridimensional para a difração de raios-x.

Um modo simples e conveniente de analisar a difração dos raios-x por cristais foi proposto por Bragg. Ele considerou a interferência de raios-x devida ao espalhamento pelos átomos nas várias séries de planos paralelos, agora chamados de planos de Bragg. As ondas espalhadas segundo ângulos iguais por átomos em dois planos diferentes estarão em fase se o caminho percorrido for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Essa condição, conhecida como condição de Bragg é satisfeita se :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 2.1})$$

Nessa equação  $\theta$  e  $\lambda$  não podem ser quaisquer,  $n$  é um inteiro e  $d$  a distância interplanar. Para ângulos que satisfazem essa condição, as ondas desviadas por muitos átomos interferirão construtivamente.



## 2.4 Procedimento experimental

Na análise da difração de raios-x, empregou-se o método de Debye-Scherrer [2] (método do pó), em que coloca-se sobre uma placa de vidro uma pequena quantidade do material a ser analisado sob forma de finas partículas, que são levadas à câmara de difração de raios-x. A câmara está ligada a um goniômetro que gira a amostra e registra os ângulos para os quais ocorre difração. Quando o feixe de raios-x incide no pó cristalino, dada a distribuição aleatória das inúmeras partículas, qualquer plano assume todas as orientações possíveis, relativamente ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre uma incidência segundo um ângulo tal que satisfaça a condição de Bragg, ou seja, é possível registrar todas as difrações estruturalmente possíveis, desde que suficientemente intensas.

A difração de raios-x foi obtida a uma temperatura de 300<sup>0</sup>K com o uso de um equipamento Rigaku com um tubo Cu-K $\alpha$  a 40KV e uma taxa de varredura de 2<sup>o</sup>/minuto.

Como resultado de todo este procedimento, obtemos os ângulos  $\theta$  e as distâncias interplanares que satisfazem a condição de Bragg, bem como os difratogramas das amostras em análise, sendo assim possível verificar os efeitos da concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nessas amostras.

Os tratamentos térmicos das amostras foram feitos em atmosfera oxidante a uma temperatura de 300<sup>0</sup>C com tempos de exposição de 3 horas e 12 horas respectivamente.

## 2.5 Resultados obtidos

Na figura 2.2, temos os difratogramas das amostras 3, 4 e 5 no seu estado natural, que representam respectivamente as amostras com 30%, 40% e 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nela, podemos observar duas fases distintas: uma fase amorfa para a amostra 3, fase esta que também ocorreu nas amostras 1 e 2, e uma fase cristalina para as amostras 4 e 5. Nas amostras 4 e 5 pudemos verificar a presença de  $\text{LiFePO}_4$  na fase cristalina. Nas figuras 2.3 e 2.4, temos os difratogramas das amostras 4 e 5 respectivamente nos seus estados naturais e para diferentes tratamentos térmicos, onde pudemos verificar novamente a presença de  $\text{LiFePO}_4$ .

## 2.6 Conclusões

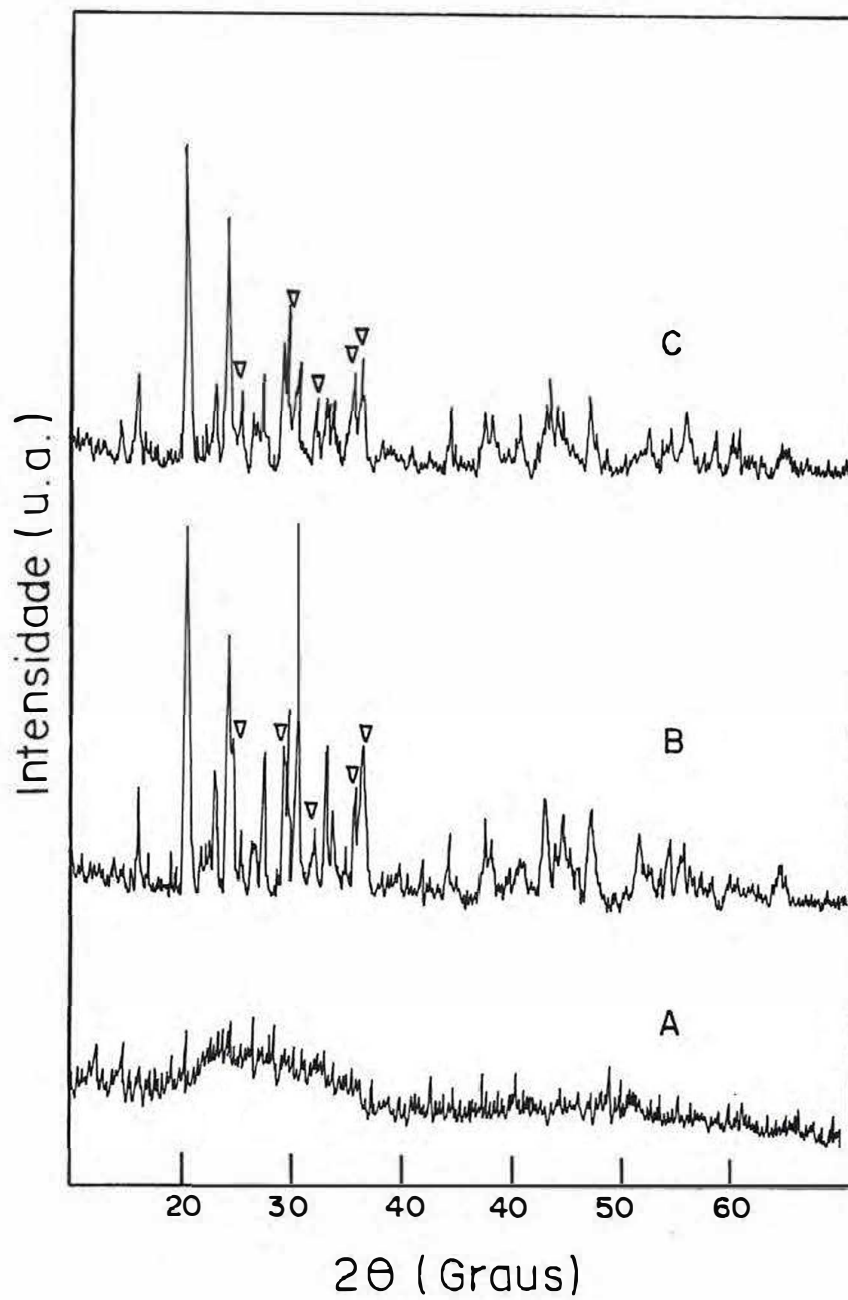
Após a análise dos difratogramas de raios-x, concluímos que as amostras em estudo possuem dois estados distintos que dependem da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As amostras com concentração de 0%, 10%, 20% e 30% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentam uma fase amorfa característica do estado vítreo. As amostras com concentração de 40% e 50% apresentam fases cristalinas caracterizando uma vitro-cerâmica.

Com relação ao tratamento térmico, verificamos que não provocou alteração nos estados das amostras, e tanto nas amostras em seu estado natural quanto nas amostras tratadas termicamente, verificamos a presença de  $\text{LiFePO}_4$ .

Além do  $\text{LiFePO}_4$ , existem outras fases cristalinas que não foram identificadas nos nossos bancos de dados [3] e que devem estar associadas a fases não estequiométricas envolvendo os compostos iniciais.

A fase cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que foi detectada via espectroscopia Mössbauer não foi identificada via difração de raios-x, provavelmente devido a pequena quantidade dos microcristais.

Foram também realizados tratamentos térmicos com tempos de exposição de 1 hora a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  e 1 hora a uma temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , sendo observada a presença de fases cristalinas em todas as amostras. Porém não foi possível identificar nenhuma estrutura nesta fase.



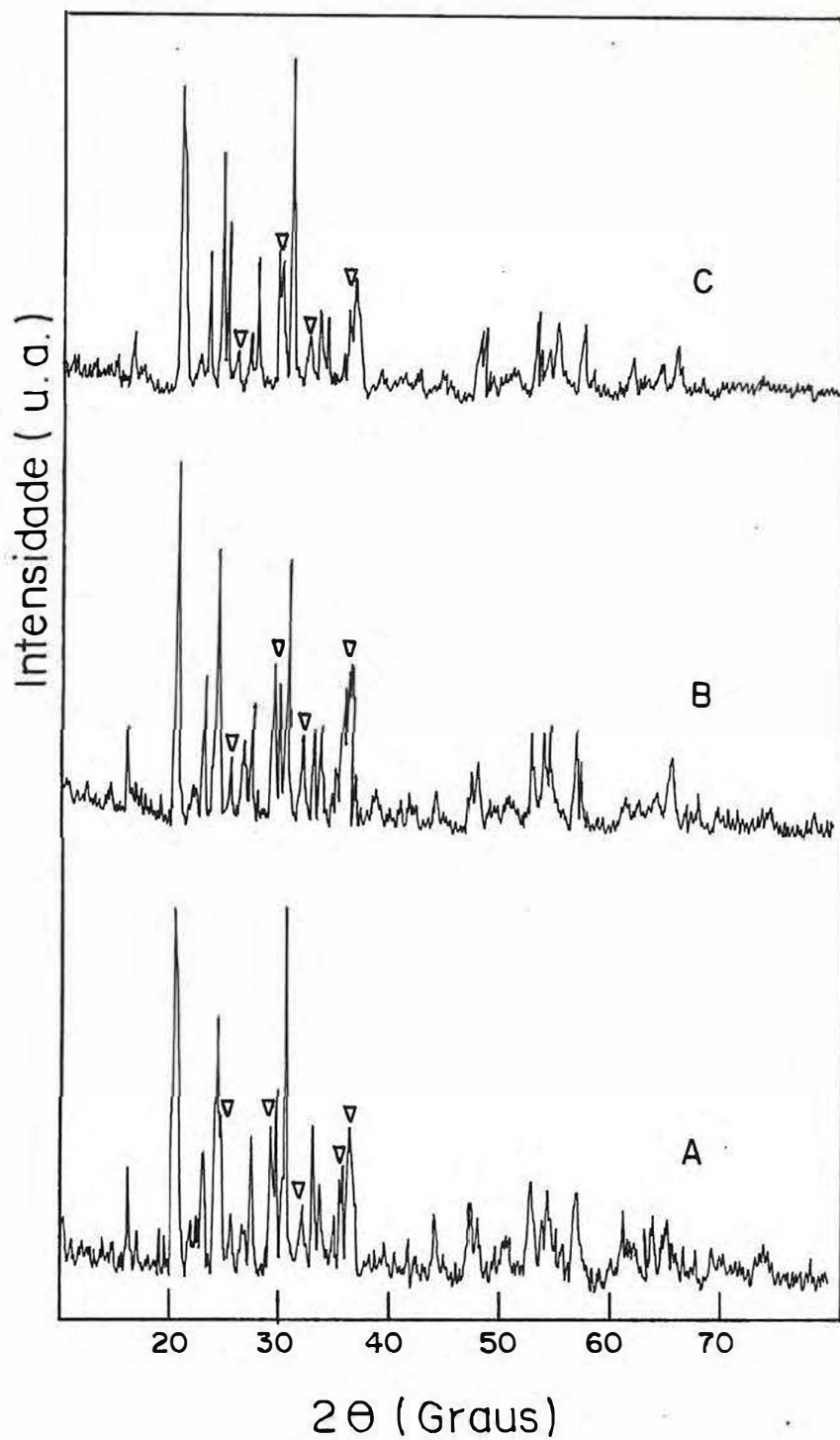
**Figura 2.2:** Difratoograma de raios-x para as amostras sem tratamento térmico.

A = 0.5 Li<sub>2</sub>O : 0.4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

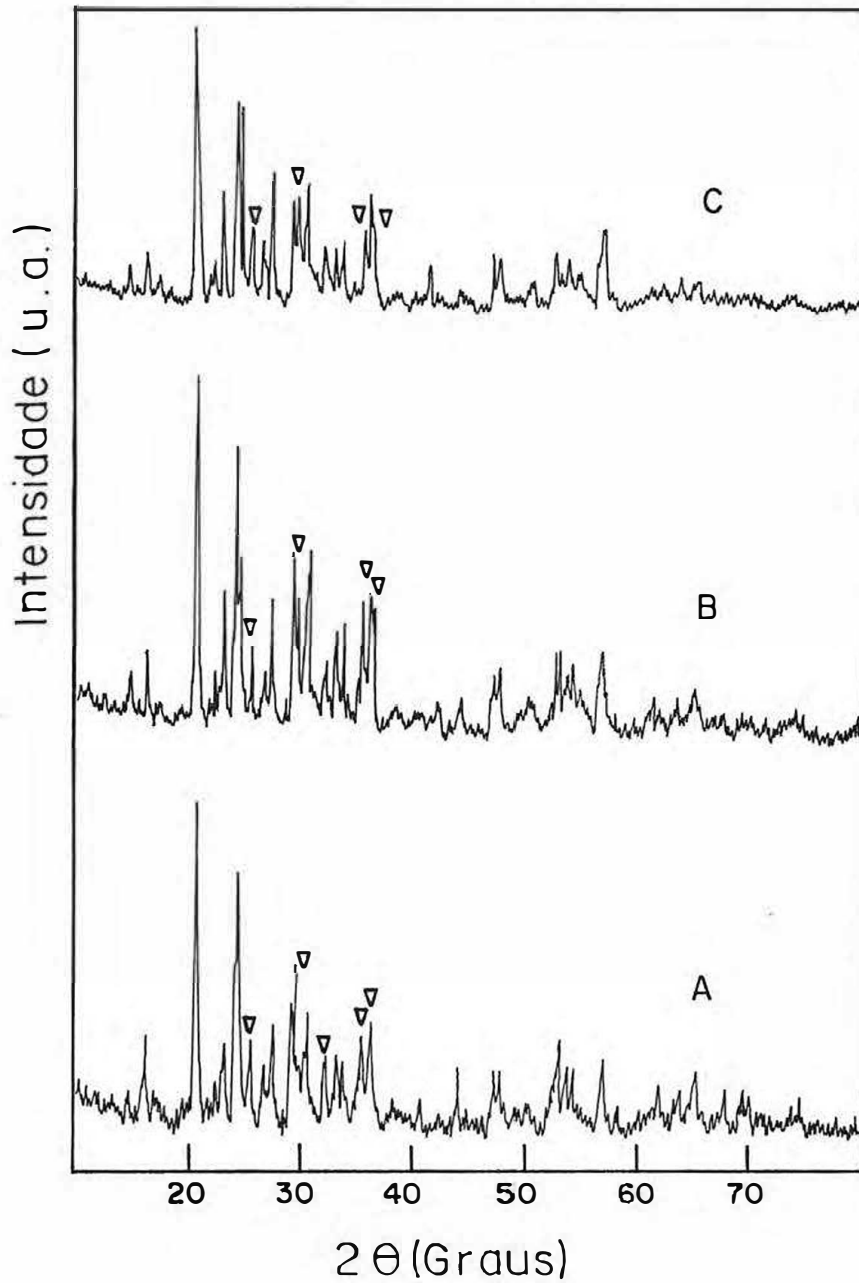
B = 0.5 Li<sub>2</sub>O : 0.4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

C = 0.5 Li<sub>2</sub>O : 0.4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

▽ ⇒ LiFePO<sub>4</sub>



**Figura 2.3:** Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra  $0.5 \text{ Li}_2\text{O} : 0.4 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.1 \text{ Nb}_2\text{O}_5 : 0.4 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ . A = Natural ; B = tratada por 3 horas à  $300^\circ\text{C}$  ; C= tratada por 12 horas à  $300^\circ\text{C}$  ; ▽ -  $\text{LiFePO}_4$



**Figura 2.4:** Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra  $0.5 \text{ Li}_2\text{O} : 0.4 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0.1 \text{ Nb}_2\text{O}_5 : 0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ . A = Natural ; B = tratada por 3 horas à  $300^\circ\text{C}$ ; C = tratada por 12 horas à  $300^\circ\text{C}$ ; ▽ -  $\text{LiFePO}_4$

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Kittel; Introdução à física do estado sólido, Guanabara dois, 1978.
- [2] Borges Sodré, Elementos de Cristalografia, Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
- [3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Center for Diffraction Data; 12 Campus Blvd.; Newtown Square; Pennsylvania 19073-3273, U.S.A.; 1995.



## Capítulo 3

### Espectroscopia infravermelho

#### 3.1 Considerações iniciais

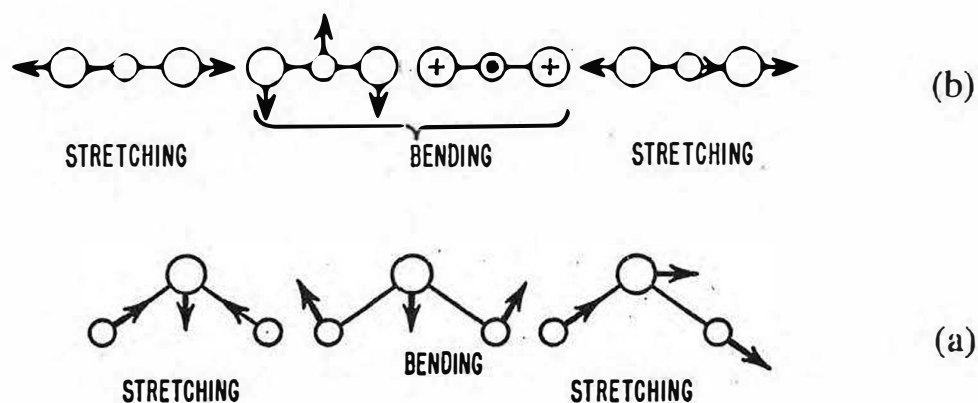
O infravermelho é a região do espectro eletromagnético que encontra-se entre as regiões do espectro visível e de microondas, ou seja, no intervalo cujo comprimento de onda varia de  $7.8 \times 10^{-7}\text{m}$  à  $10^{-3}\text{m}$ . Subdivisões do infravermelho são definidas como: o infravermelho próximo, para frequências que variam de  $12800\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ , o infravermelho médio para frequências entre  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $200\text{cm}^{-1}$  e o infravermelho distante, cujas frequências variam de  $200\text{cm}^{-1}$  a  $10\text{cm}^{-1}$ [1].

Uma molécula consiste de um determinado número de átomos que estão vibrando e interagindo entre si. Ao absorver radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda está na região do infravermelho, ocorre uma interação dessa radiação com o movimento vibracional da molécula, provocando uma alteração nos seus momentos dipolares. Portanto, uma vibração é ativa no infravermelho, ou seja, apresenta uma banda de absorção, se o momento dipolar da molécula muda com a vibração. Para uma molécula com  $N$  átomos, são necessárias  $3N$  coordenadas para



descrever o movimento total desta molécula, e o sistema possui  $3N$  graus de liberdade. Três deles são relativos ao movimento de translação e outros três relativos ao movimento de rotação. Se considerarmos a origem dos eixos coordenados no centro de massa do sistema e o momento angular do sistema em relação a estes eixos igual a zero, podemos dizer que o sistema possui  $3N-6$  graus de liberdade relativos ao movimento de vibração. No caso de moléculas lineares que possuem 2 graus de liberdade relativos ao movimento de rotação, teremos  $3N-5$  graus de liberdade relativos ao movimento de vibração.

Podemos classificar os tipos de vibrações nas moléculas em duas categorias: “stretching vibration” e “bending vibration”. Na vibração do tipo “stretching” os átomos vibram provocando um estiramento na estrutura do grupo. Na vibração do tipo “bending” há um deslocamento dos átomos externos de uma ligação enquanto o átomo central desloca-se ao longo de um eixo em um dos sentidos, provocando assim uma deformação na estrutura do grupo. Uma ilustração desses modos de vibração é mostrado na figura 3.1.



**Figura 3.1** Modos normais de vibração (a) molécula não linear; (b) molécula linear

A característica da espectroscopia infravermelho que a torna valiosa, é a sua capacidade de identificar certos grupos moleculares em compostos, e com isto dar indícios da estrutura molecular desses grupos. Isto é possível devido ao fato de sua energia ser tão baixa que não causa excitação eletrônica nos átomos constituintes, mas é suficiente para provocar vibrações nos átomos ou grupos de átomos como um todo.

### 3.2 Procedimento experimental

Os espectros infravermelho foram obtidos em uma faixa compreendida entre  $1400\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  com o uso de um espectrômetro Nicolet 5ZDX FT-IR.

Devido à alta absorção do infravermelho nos sólidos é necessário usá-los na forma de finas partículas misturadas com um diluente transparente. No nosso caso, usamos o Kbr como diluente. Essa mistura é comprimida de modo a formar uma fina pastilha, cuja espessura varia de 0,5 a 0,6mm.

Para a análise dos espectros infravermelho, dividimos inicialmente as amostras em seu estado natural em dois grupos: As amostras que apresentaram um estado vítreo, com concentrações de 0%, 10%, 20% e 30% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (amostras 0, 1, 2 e 3), e as amostras que apresentaram um estado vitro-cerâmico, com concentrações de 40% e 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , conforme indicou a difração de raios-x.

Os tratamentos térmicos das amostras foram feitos em atmosfera ambiente a uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$  com tempos de exposição de 3 horas e 12 horas respectivamente. Estas amostras também foram estudadas via absorção infravermelho.

### **3.3 Resultados e discussões**

Os vidros fosfatos são compostos de  $\text{PO}_4$  tetraédrico que consistem de longas cadeias ou anéis de  $\text{PO}_4$ . No presente trabalho, usamos os resultados de Corbridge e Lowe [2] e Muller [3] para interpretar os espectros infravermelhos dos vidros fosfatos. De acordo com Muller [3], as absorções do grupo P=O se encontram entre  $1282\text{cm}^{-1}$  e  $1205\text{cm}^{-1}$  para cadeias poliméricas de fosfato. As bandas

de vibração do tipo stretching do P-O<sup>-</sup> (oxigênio não ponteante) giram em torno de 1150-1050cm<sup>-1</sup> e 950-900cm<sup>-1</sup>. Absorções na faixa de 800-720cm<sup>-1</sup> são devidas à vibrações P-O-P (oxigênios ponteantes). As bandas de vibração abaixo de 600cm<sup>-1</sup> são devidas ao modo bending do PO<sub>4</sub> nos vidros fosfatos.

Na figura 3.2 temos os espectros infravermelho das amostras com concentração de 0%, 10%, 20% e 30% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostras 0, 1, 2 e 3) que apresentam fase amorfa. As bandas de vibração presentes no espectro para a amostra 0 são atribuídas como se segue: 1204cm<sup>-1</sup> para o grupo P=O, 1089cm<sup>-1</sup>, 998cm<sup>-1</sup>, 908cm<sup>-1</sup> são relativas ao P-O<sup>-</sup>, 754cm<sup>-1</sup> ao P-O-P e 547cm<sup>-1</sup> devida ao modo bending do PO<sub>4</sub>.

Com o aumento da concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pudemos notar algumas mudanças consideráveis. Para a amostra com 30% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a ausência de bandas em torno de 1200cm<sup>-1</sup> indicam a ausência de ligação dupla P=O. Absorções associadas a P-O<sup>-</sup> e P-O-P também decrescem e novas absorções em torno de 573cm<sup>-1</sup> e 625cm<sup>-1</sup> são encontradas. Para esclarecer a coordenação do ferro nos vidros, temos que considerar o espectro do α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e seus compostos. Há duas bandas características do [FeO<sub>6</sub>] octaédrico, a banda do tipo ν<sub>3</sub> no intervalo de 580-550cm<sup>-1</sup> e a banda do tipo ν<sub>4</sub> em 470cm<sup>-1</sup>. As bandas de vibração do [FeO<sub>4</sub>] tetraédrico encontram-se entre 660-625cm<sup>-1</sup> [4]. Os valores dessas duas frequências não podem ser identificados devido às suas proximidades e a largura das bandas nas amostras amorfas. Para a amostra com 30% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre uma absorção em torno de

573cm<sup>-1</sup> associada ao [FeO<sub>6</sub>] octaédrico. Conclusões mais precisas serão obtidas com base nos resultados Mössbauer.

Na figura 3.3 temos os espectros infravermelho das amostras com concentração de 40% e 50% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (amostra 4 e 5), que apresentam fase cristalina. As absorções no intervalo de 1210cm<sup>-1</sup> a 962cm<sup>-1</sup> são associadas às vibrações do PO<sub>4</sub> tetraédrico. A presença de bandas de absorção em 587cm<sup>-1</sup>, 503cm<sup>-1</sup> e 480cm<sup>-1</sup> é a indicação da existência de um poliedro de ferro octaédrico [FeO<sub>6</sub>]. As absorções em torno de 625cm<sup>-1</sup> podem ser devidas às vibrações do [FeO<sub>4</sub>] tetraédrico ou ao modo ν<sub>4</sub> do PO<sub>4</sub> que está em torno de 600cm<sup>-1</sup>. No entanto, a presença do ferro tetraédrico somente será confirmada através da espectroscopia Mössbauer.

Com relação ao tratamento térmico, verificou-se que não provocou alterações nas bandas de absorção das amostras, como pode ser constatado através das figuras 3.4 e 3.5.

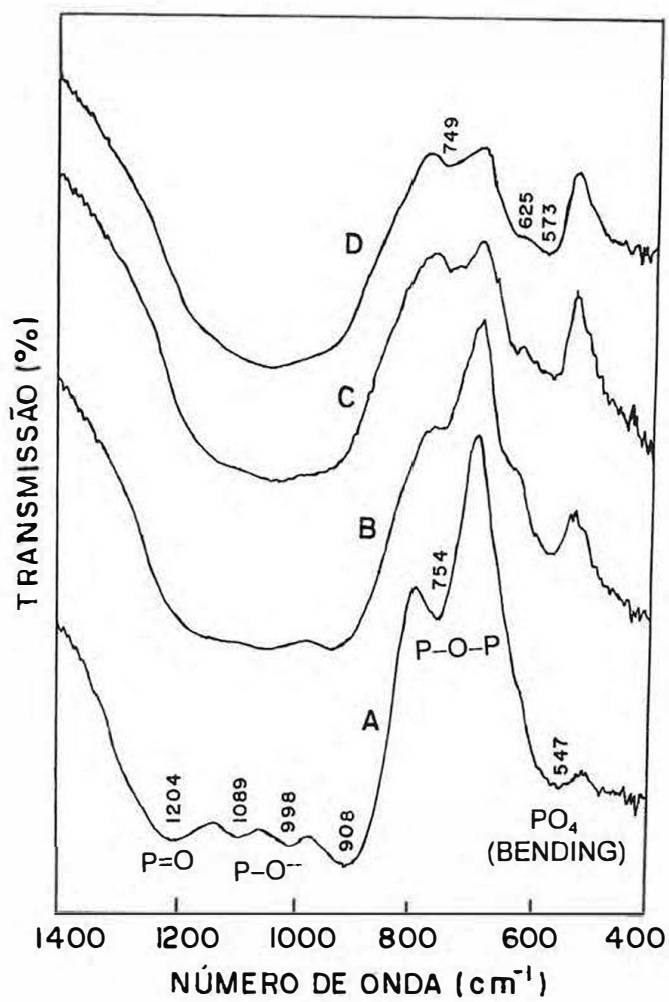
### 3.4 Conclusões

Os resultados da espectroscopia infravermelho sugerem que:

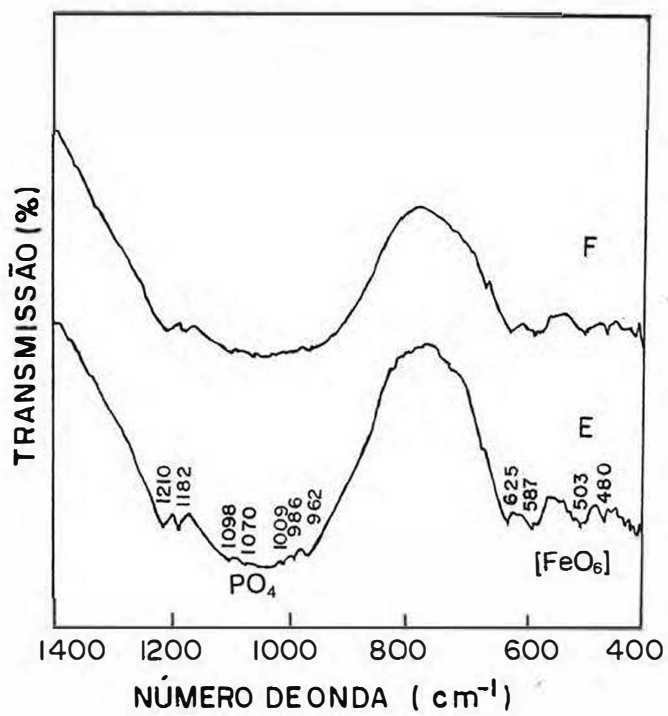
- Os modos de vibração característicos dos complexos de fósforo-oxigênio estão presentes em nossa amostra padrão (y = 0).
- Com a introdução do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os modos característicos do fósforo desaparecem gradativamente, dando lugar aos modos dos complexos de Ferro.

- Estruturas do tipo  $[\text{FeO}_6]$  e  $[\text{FeO}_4]$  são possíveis de existir na estrutura do material. No entanto, a proximidade e largura de linha destas absorções leva à necessidade do uso de outra técnica para confirmação da estrutura real.
- Os tratamentos térmicos aplicados (3h a  $300^\circ\text{C}$  e 12hs a  $300^\circ\text{C}$ ) não levaram a modificações apreciáveis nos espectros do infravermelho.



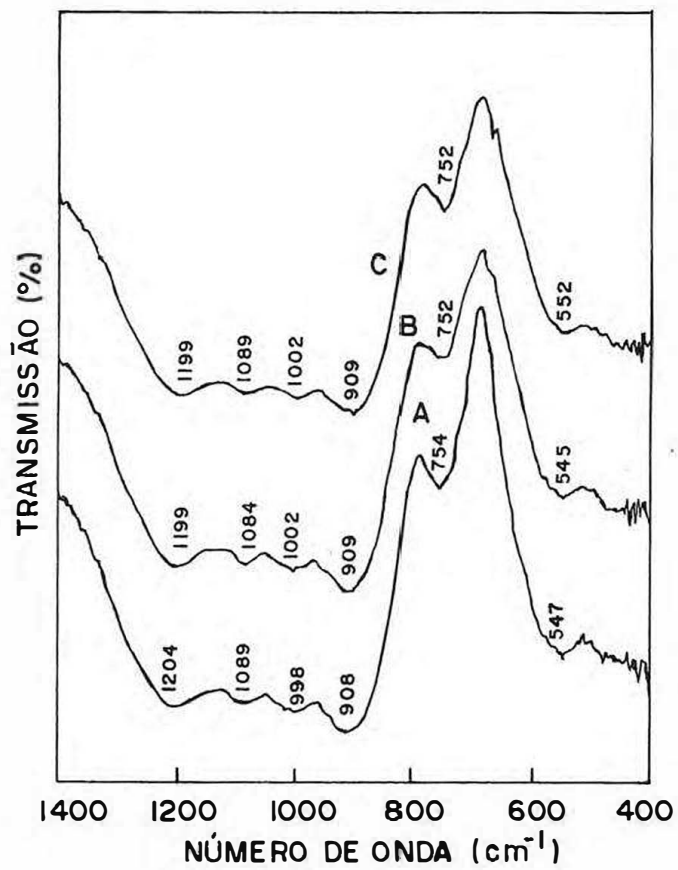


**Figura 3.2** Espectros infravermelho para as amostras sem tratamento térmico. A - Amostra 0; B - Amostra 1; C - Amostra 2; D - Amostra 3.

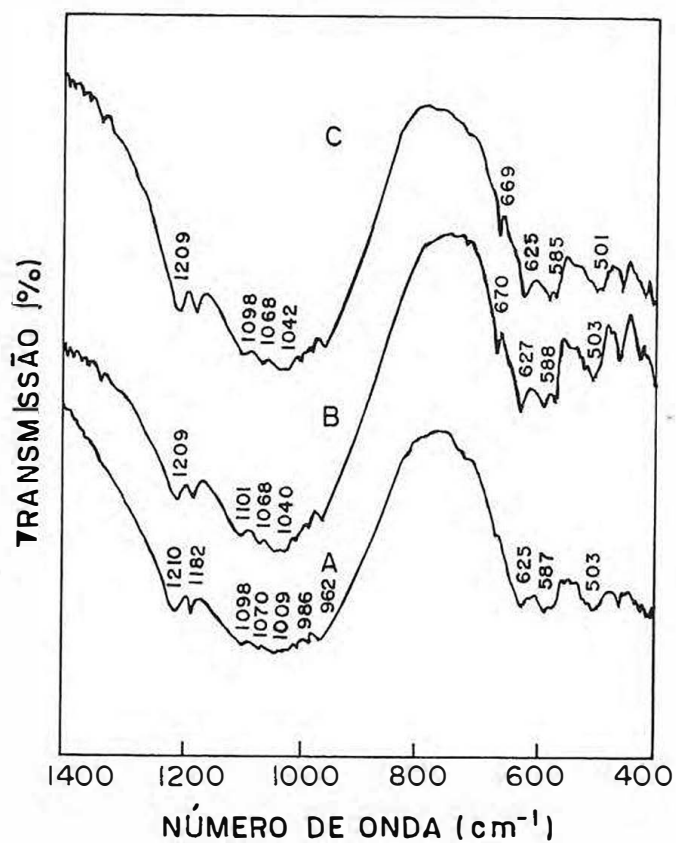


**Figura 3.3** Espectros infravermelho para as amostras sem tratamento térmico. E - Amostra 4; F - Amostra 5.





**Figura 3.4** Espectros infravermelho para a amostra 0 sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A - natural; B - 3 horas à 300°C; C - 12 horas à 300°C.



**Figura 3.5** Espectro infravermelho para a amostra 4 sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A - natural; B - 3 horas à 300°C; C - 12 horas à 300°C.

## REFERÊNCIAS

- [1] Infrared Radiations; Henry L. Hackforth, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1960.
- [2] D. E. C. Corbridge and E. J. Lowe, J. Chem. Soc. (London) Part I (1954) 493.
- [3] K.P. Muller, Glastechn. Ber. 42 (3) (1969) 83.
- [4] R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, D. Klissurski J. Non Cryst. Sol. 167 (1994) 74
- [5] Ivan Simon; Infrared Radiation; D. Van Nostrand Company, Inc.; 1966.
- [6] J. T. Houghton and S. D. Smith; Infrared Physics; Oxford University Press; 1966.

## Capítulo 4

### Espectroscopia Mössbauer

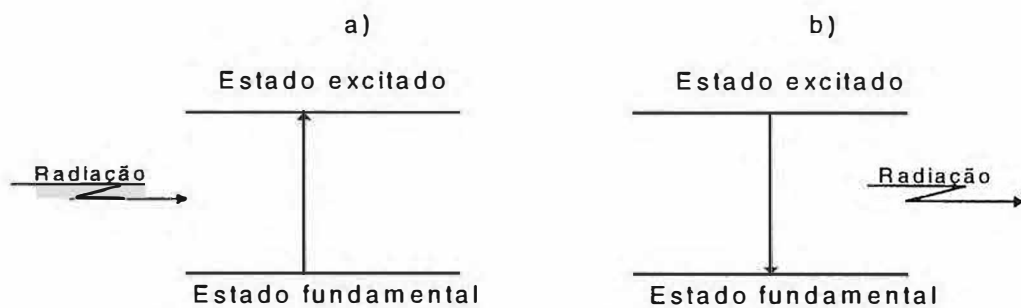
#### 4.1 Ressonância nuclear

Da mesma maneira que fótons de energia discreta em torno de  $10^1\text{eV}$  podem ser absorvidos por moléculas vibrantes, fótons de energia relativamente alta ( $10^4 - 10^5\text{eV}$ ) podem ser absorvidos por núcleos atômicos, induzindo transições entre níveis discretos. A excitação de níveis nucleares na região da radiação- $\gamma$ , no caso particular as transições que se efetuam sem recuo dos núcleos residentes em um sólido é chamada “efeito Mössbauer”.

Consideremos uma transição ocorrendo em um átomo, entre um estado excitado de energia  $E_e$  e o seu estado fundamental  $E_f$ . A energia de radiação emitida será em princípio  $E_0 = E_e - E_f$ . Esta radiação, assim emitida, pode ser absorvida por átomos do mesmo tipo, por um processo inverso, como pode ser visto na figura 4.1 .

O estado excitado possui um tempo de vida ( $\tau$ ) finito, e não tem uma energia bem definida. A energia do estado excitado é dada pela relação de incerteza de Heisenberg  $\Gamma = h/\tau$ .  $\Gamma$  é denominado de largura natural de linha. O contrário ocorre com o estado fundamental que possui um tempo de vida muito longo, e portanto uma energia bem definida. Assim, o que se tem é uma certa distribuição

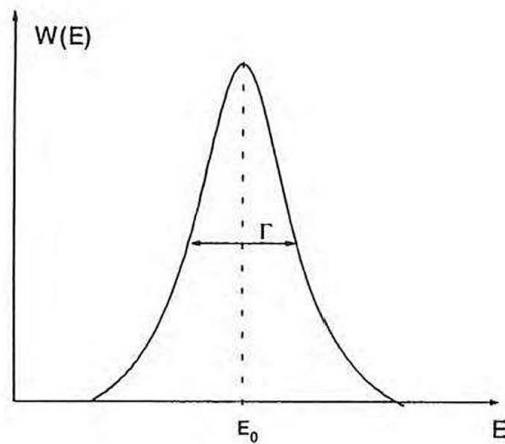
de energia em torno de  $E_0$ . Essa distribuição, tanto no processo de emissão quanto no de absorção, é dado pela fórmula de Breit-Wigner, equação 4.1, que possui a forma de uma lorentziana, figura 4.2.



**Figura 4.1:** Representação dos processos de emissão e absorção

(4.1.a) absorvedor    (4.1.b)emissor

$$W(E) = \frac{(\Gamma / 2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2} \quad \text{(Equação 4.1)}$$



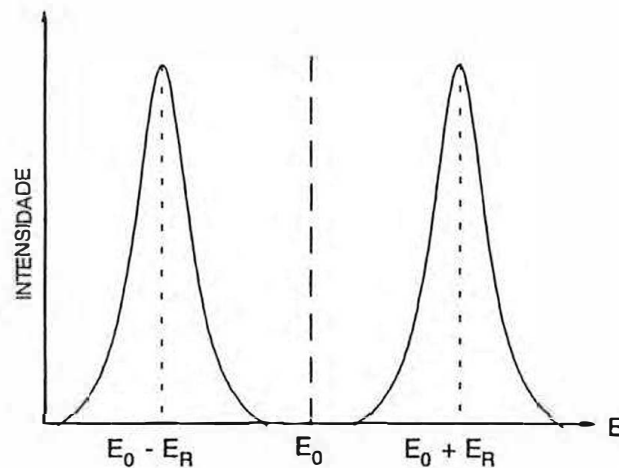
**Figura 4.2:** Representação da distribuição de energia de transição

Se formos analisar o que acontece com o átomo ao emitir ou (absorver) radiação, veremos que de acordo com a lei de conservação do momento, ele sofre um recuo carregando alguma energia oriunda da desexcitação. Sendo a energia de recuo  $E_R$  dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde  $E_\gamma$  é a energia do fóton. Portanto, concluímos que:  $E_\gamma < E_0$ , ou seja,  $E_\gamma = E_0 - E_R$ .

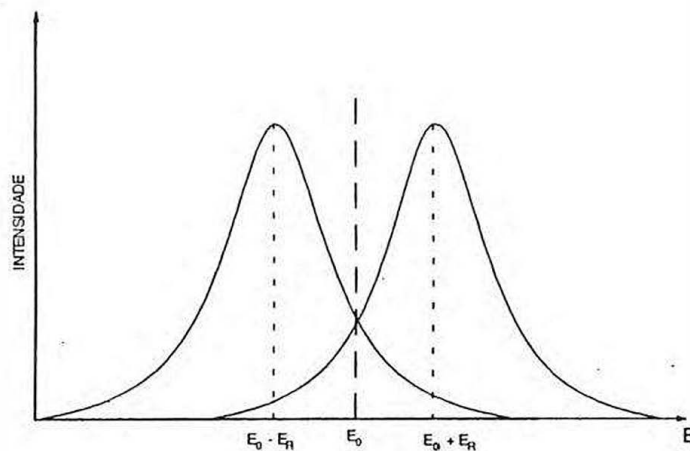
Analisando agora o que acontece com o átomo absorvedor, vemos que este terá que absorver uma radiação com energia maior que  $E_0$ , uma vez que parte dela será usada no recuo, ou seja:  $E_\gamma = E_0 - E_R$ . Existe portanto, uma diferença de  $2E_R$  entre a energia da radiação emitida e a energia necessária para que se dê uma absorção ressonante, ou seja:  $E_{\gamma a} - E_{\gamma c} = E_0 + E_R - E_0 + E_R = 2E_R$ .



**Figura 4.3:** Emissão e absorção nuclear comparado à largura de linha natural.

Vários métodos foram usados no sentido de aumentar a superposição das linhas de emissão e absorção de modo a aumentar a taxa de ressonância. Um desses métodos consiste em aumentar o movimento térmico dos átomos da fonte e do absorvedor por aumento de temperatura, consequentemente aumentando a largura de linha. O método atualmente usado consiste em compensar através do efeito Doppler a energia perdida no recuo, com um certo movimento imposto ao átomo emissor ou

absorvedor. A energia a ser compensada é  $2E_R$  e deve ser igual a  $(v/c)E_\gamma$ , ou seja:  $v = 2E_R c/E_\gamma$ .



**Figura 4.4:** Alargamento da linha de emissão e absorção por efeito Doppler.

## 4.2 O efeito Mössbauer

Na tentativa de eliminar a absorção ressonante da transição- $\gamma$  de 129KeV do núcleo de  $^{191}\text{Ir}$ , Mössbauer baixou a temperatura do emissor e absorvedor (tentando reduzir a largura de linha). Ele ficou porém surpreso pois houve um aumento considerável da absorção ressonante e observou que a largura da linha de absorção era  $\Gamma$  (largura de linha natural) e não  $\Gamma_D$  (largura de linha Doppler).



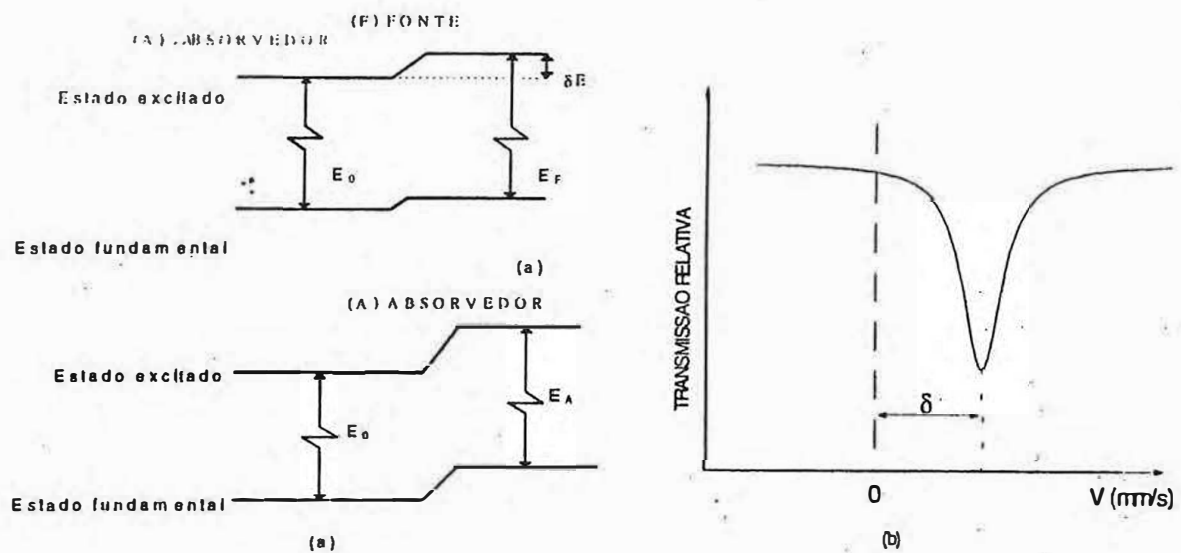
A explicação para o fato é que, em um sólido, o átomo emissor (ou absorvedor) não está livre e sim ligado aos seus vizinhos, formando uma “rede”. Dependendo da energia de radiação emitida, a energia de recuo pode estar acima da energia de ligação entre os átomos, caso em que o átomo é arrancado indo se alojar em outro lugar da rede. Se a energia de recuo estiver abaixo da energia de ligação, o átomo não será arrancado e esta energia será transferida para a rede como um todo. Do ponto de vista clássico isto ocorreria, porém, do ponto de vista quântico, a transferência de energia de recuo para a rede só será possível para determinados valores discretos ( $h\omega$ ,  $2h\omega$ ,  $3h\omega$ , ...). Portanto para valores de  $E_R \neq nh$ ;  $n = 0, 1, 2, \dots$ , a emissão (ou absorção) se fará sem recuo, e nesse caso teremos  $E_\gamma = E_0$ .

### **4.3 Interações hiperfinas**

O ambiente físico nas vizinhanças de um átomo de um sólido modifica os níveis de energia do núcleo atômico. Isto resulta de interações de campo elétricos e magnéticos existentes na região do átomo com o núcleo atômico. Os principais parâmetros que resultam dessas interações são: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético.

### 4.3.1 Deslocamento isomérico ( $\delta$ )

O fato do núcleo de um átomo não ser uma carga pontual, mas possuir um volume finito, faz com que as interações eletrostáticas entre as distribuições de carga do núcleo e os elétrons que possuem uma probabilidade finita de estarem na região do núcleo resulte em uma alteração ( $\delta E$ ) no nível de energia nuclear quer no estado fundamental quer no estado excitado. Esta alteração é em geral diferente para os dois estados ( $\delta E_f \neq \delta E_e$ ). Isto implica que a energia de transição nuclear é diferente da que teria o núcleo se completamente isolado. Além disso, um núcleo deve ter energias de transição diferentes quando situado em materiais diferentes. Essa diferença de energia é o que caracteriza o deslocamento isomérico. Experimentalmente pode ser determinado medindo-se o deslocamento de centróide do espectro Mössbauer, conforme a figura 4.5



**Figura 4.5:** Representação esquemática do deslocamento isomérico. (a)

Deslocamento dos níveis de energia do emissor e absorvedor. (b) Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento do nível de ressonância.

A mudança na energia é dada pela equação 4.3:

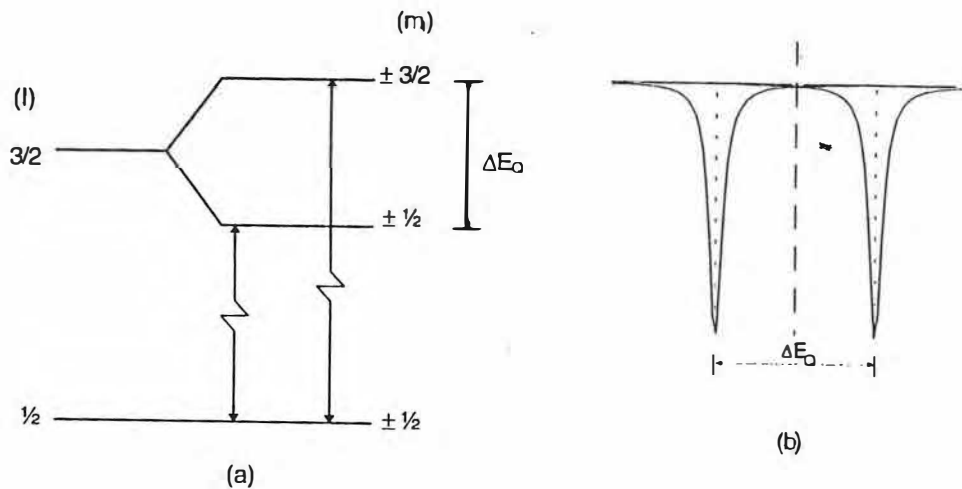
$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 [R_{ex}^2 - R_{fd}^2] [|\Psi^a(0)|^2 - |\Psi^f(0)|^2] \quad (\text{equação 4.3})$$

onde  $Ze$  é a carga nuclear,  $|\Psi^a(0)|^2$  e  $|\Psi^f(0)|^2$  as densidades de probabilidade dos elétrons-s no núcleo, onde os sub-índices “a” e “f” referem-se a

núcleos absorvedores e emissores respectivamente, e  $R_{ex}$  e  $R_{fd}$  são os raios nucleares dos estados excitado e fundamental respectivamente.

### 4.3.2 Desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ )

A ocorrência no núcleo de uma distribuição de cargas não esférica gera um momento quadrupolar elétrico  $eQ$  que pode ser diferente para cada estado de excitação nuclear. Núcleos com estados de spin 0 ou 1/2 não possuem momento quadrupolar, ou seja  $Q = 0$ , pois possuem simetria esférica. Porém para núcleos com spin nuclear  $I > 1/2$ , tem-se uma distribuição de carga não esférica ( $Q \neq 0$ ), o que implica na existência de um momento quadrupolar. A interação do momento quadrupolar com o gradiente de campo elétrico fará com que os níveis nucleares sejam desdobrados. Para o  $^{57}\text{Fe}$  no estado fundamental, tem-se  $I = 1/2$  e  $Q = 0$ , não havendo portanto desdobramento quadrupolar. Porém, o estado excitado  $I = 3/2$  é desdobrado em dois níveis, com  $m = \pm 3/2$  e  $m = \pm 1/2$ . O espectro Mössbauer resultante consiste de duas linhas separadas de  $\Delta E_Q$ , dubleto quadrupolar, com seu centro deslocado de  $\delta$  em relação ao zero de velocidade.

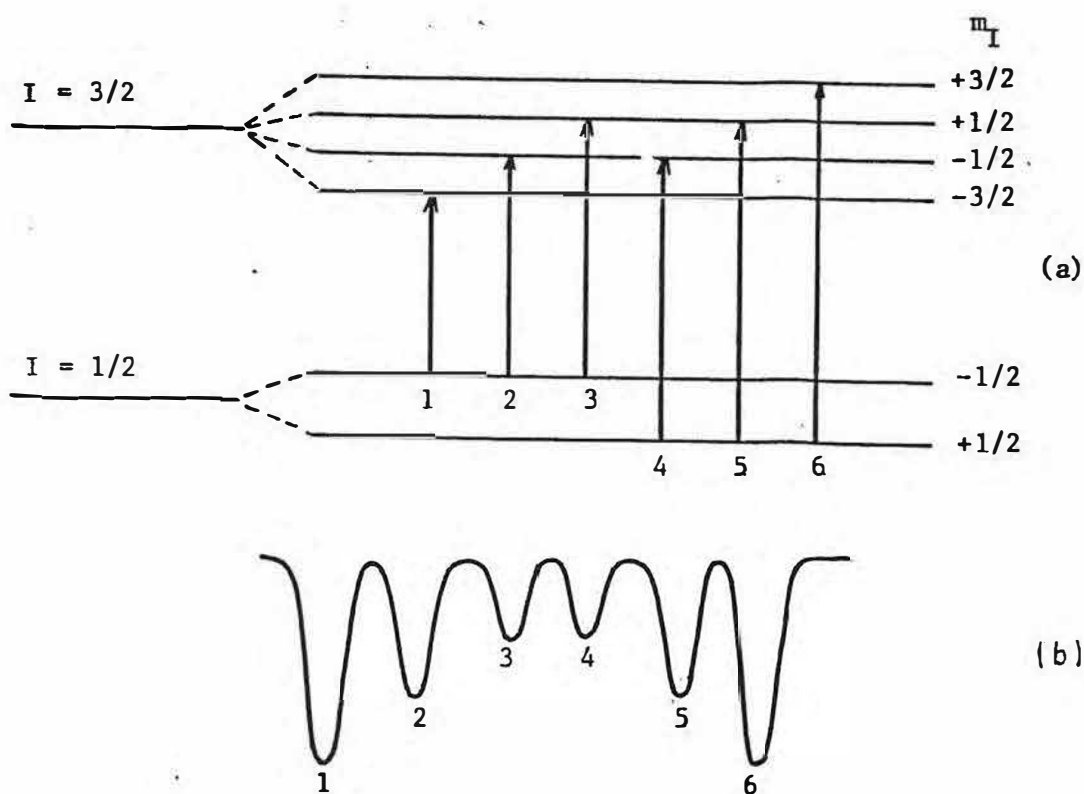


**Figura 4.6:** Desdobramento quadrupolar do  $^{57}\text{Fe}$ . (a) Níveis de energia. (b) Espectro Mössbauer.

### 4.3.3 Desdobramento magnético

O desdobramento magnético ocorre na presença de um campo magnético. Um núcleo atômico com spin  $I > 0$  possui um momento de dipolo magnético do núcleo  $\mu$ , que pode interagir com um campo magnético hiperfino resultante no núcleo  $H_{\text{HF}}$ . A interação de dipolo magnético desdobra um estado

nuclear em  $2I + 1$  sub-estados igualmente espaçados. Para o  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental ( $I = 1/2$ ) é desdobrado em dois sub-estados, com  $m = \pm 1/2$ , e o estado excitado ( $I = 3/2$ ) é desdobrado em quatro sub-estados, com  $m = \pm 1/2$  e  $m = \pm 3/2$ . As transições entre os sub-níveis do estado fundamental e do estado excitado estão sujeitas a regras de seleção. Para radiação de dipolo magnético, somente transições com  $\Delta I = 1$ ,  $\Delta m = 0$  e  $\Delta m = \pm 1$  são permitidas. No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , são seis linhas ao todo.

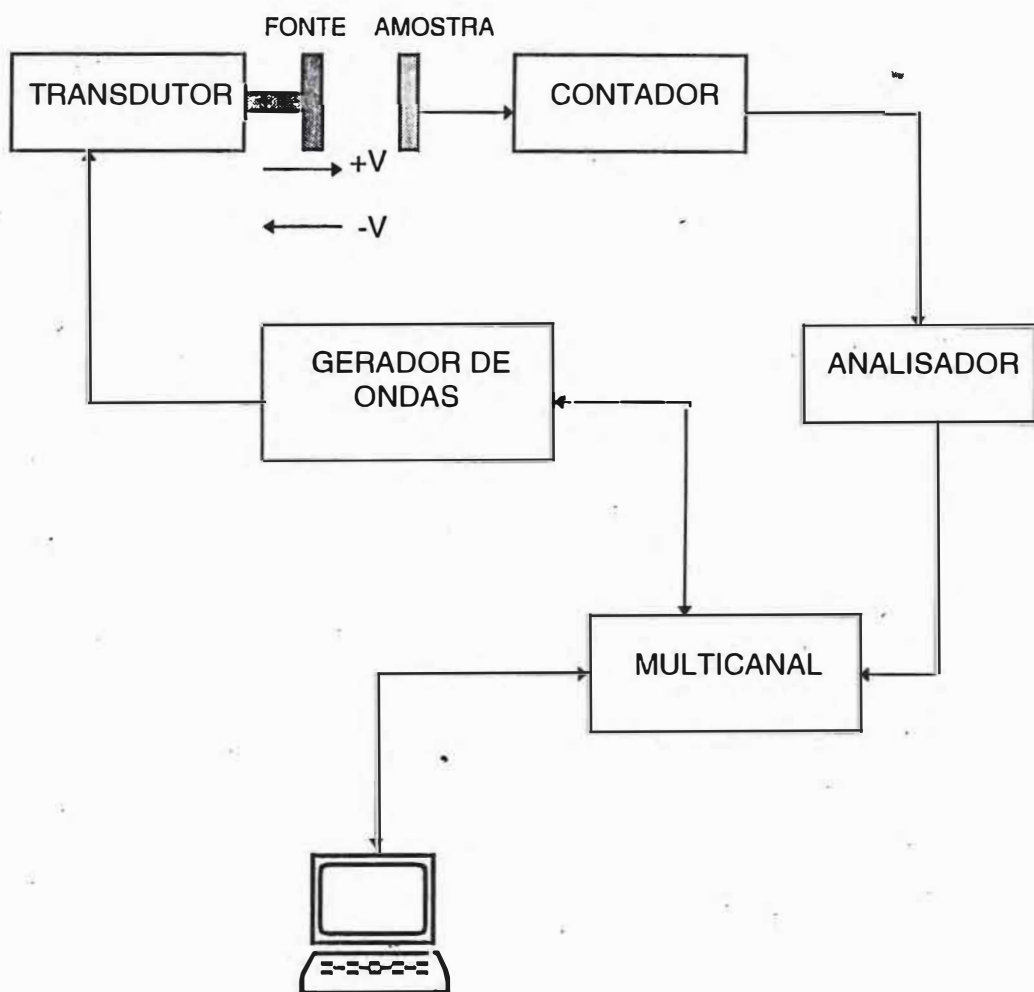


**Figura 4.7** (a) Desdobramento dos níveis de energia permitidos para o  $^{57}\text{Fe}$ .

(b) Espectro Mössbauer resultante.

#### 4.4 Procedimento experimental

Todos os experimentos relativos ao efeito Mössbauer foram realizados com o uso de um equipamento básico em geometria de transmissão. Todas as medidas foram realizadas com as amostras em seu estado natural, na forma de pó à temperatura ambiente. Cada amostra continha em torno de 2mg de Ferro/cm<sup>2</sup>. Para a obtenção dos parâmetros Mössbauer, foi usado um programa (Normos) de ajuste que aceita distribuições de sítios. Este programa utiliza uma série de dubletos Lorentzianos para o desdobramento quadrupolar com largura de linha e deslocamento isomérico fixos, e calcula a contribuição de cada curva para o espectro de absorção utilizando o procedimento de mínimos quadrados. Todos os deslocamentos isoméricos ( $\delta$ ) são dados relativamente ao ferro metálico ( $\alpha$ -Fe). Um diagrama de blocos representando o equipamento utilizado é mostrado na figura 4.8.



**Figura 4.8** Diagrama de blocos representando o equipamento Mössbauer



## 4.5 Resultados e discussões

Na figura 4.9 são mostrados os espectros Mössbauer para as amostras com concentrações de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (amostras 1, 2, 3, 4 e 5). Todos os espectros podem ser interpretados como a superposição de dois dubletos largos, cujos valores de  $\delta$  e  $\Delta$  nos permite atribuir o dubleto mais intenso ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  (íon férrico), e o dubleto menos intenso ao íon  $\text{Fe}^{2+}$  (íon ferroso) [1]. Foram usados um conjunto de 60 dubletos lorentzianos, 30 para ajustar a contribuição ao espectro devido ao  $\text{Fe}^{3+}$  e 30 devido ao  $\text{Fe}^{2+}$ . A largura média das lorentzianas foram fixadas em 0,12mm/s, típica de um espectro de ferro metálico padrão. O espectro Mössbauer para as amostras 4 e 5 mostram além dos dubletos paramagnéticos, uma componente de um sexteto magnético devido ao campo magnético hiperfino (BHF = 52 tesla) para a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), como pode ser visto na figura 4.10 (a) e (b). É válido mencionar que, para todas as amostras foram registrados os espectros em alta velocidade (10mm/s) para verificar a possibilidade de haver precipitação de fases magnéticas. A figura 4.10 (c) mostra o espectro de alta velocidade para a amostra 3 onde podemos notar a ausência de componentes magnéticos.

Na tabela 4.1 são listados os parâmetros Mössbauer, deslocamento isomérico ( $\delta$ ), os valores mais prováveis do desdobramento quadrupolar ( $\Delta_{\text{máx}}$ ) e a população relativa obtida no ajuste. De acordo com Dyar [2] os íons  $\text{Fe}^{3+}$  em uma coordenação octaédrica, apresentam os parâmetros Mössbauer de deslocamento

isomérico( $\delta$ ) com valores entre 0,35 e 0,55mm/s, relativos ao ferro metálico, ao passo que para a coordenação tetraédrica os valores de  $\delta$  estão entre 0,20 e 0,30mm/s. Para os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , valores de  $\delta$  abaixo de 1,0mm/s relativos ao ferro metálico, são associados à coordenação tetraédrica e valores de  $\delta$  acima de 1,0mm/s são associados à coordenação octaédrica. O parâmetro Mössbauer desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) é também útil para avaliar o número da coordenação desde que um sítio tetraédrico deformado seja caracteristicamente menos simétrico que um sítio octaédrico deformado, portanto diferentes valores de  $\Delta$  precisam ser obtidos. Entretanto, é observado [2] que números de coordenação precisam ser primariamente determinados através dos valores de  $\delta$ . No nosso caso, como pode ser visto na tabela 4.1, para o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , os valores de  $\delta$  limitam-se de 0,34 a 0,4mm/s e para o íon  $\text{Fe}^{2+}$  os valores encontram-se entre 0,98 e 1,21mm/s. Portanto, podemos dizer que ambos os íons estão em um sítio de coordenação octaédrica deformada, ou seja, eles são deformadores de rede. Os valores dos desdobramentos quadrupolares também estão em concordância com esta interpretação. Para o caso do  $\text{Fe}^{2+}$ , o parâmetro  $\delta$  aumenta à medida que a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  muda de 10% para 30%. Isto pode ser atribuído a um aumento da ionicidade devido a um aumento na distância de ligação do Fe-O.

A figura 4.9 também mostra as distribuições de probabilidade dos dubletos lorentzianos versus os desdobramentos quadrupolares dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras 1 a 5. Como podemos observar, as distribuições apresentam diferentes

distribuições máximas relativas do desdobramento quadrupolar ( $\Delta_{\text{máx}}$ ), que são associados a diferentes deformações da simetria octaédrica em torno dos íons de ferro. A posição do  $\Delta_{\text{máx}}$  representa o mais provável valor do desdobramento quadrupolar de um sítio. Conforme esta interpretação, para a amostra 1 os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  que representam 12% do ferro total, ocupam três sítios distintos. O sítio com  $\Delta_{\text{máx}} = 2.64\text{mm/s}$  é o de maior probabilidade. Os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nesta amostra (amostra 1) (88% do ferro total) apresentam uma distribuição bastante larga com  $\Delta_{\text{máx}}$  em torno de  $0,60\text{mm/s}$ . Para a amostra 2, a distribuição de quadrupolo do  $\text{Fe}^{2+}$  apresenta muitos sítios, porém o sítio com maior probabilidade possui  $\Delta_{\text{máx}} = 1,95\text{mm/s}$ . A distribuição do  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra 2 é mais larga do que na amostra 1. Para a amostra 3, a distribuição do  $\text{Fe}^{3+}$  é ainda mais larga do que nas amostra 1 e 2, e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ainda estão distribuídos em muitos sítios, um bastante largo com  $\Delta_{\text{máx}}$  em torno de  $1,98\text{mm/s}$ . Como podemos observar na figura 4.9, quando as concentrações de ferro aumentam de 10% para 30%, ambas as distribuições do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  tornaram-se mais largas e os valores mais prováveis das distribuições no  $\text{Fe}^{2+}$  deslocam-se para valores mais baixos. Estas são evidências de que as deformações e não uniformidades, ambas estruturais e/ou químicas nos sítios octaédricos aumentaram. Para as amostras 4 e 5, em que temos um material vitro-cerâmico, como foi detectado pelo infravermelho e raios-x os componentes magnéticos do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  apresentam distribuições com picos bem estreitos, indicando, em concordância com outras técnicas a presença de íons de ferro em sítios com uma uniformidade estrutural e química com relação aos vizinhos

próximos. Para o caso do  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético, a distribuição possui três picos estreitos distintos que não poderiam ser atribuídos, baseado nos parâmetros Mössbauer, a nenhuma fase cristalina. Entretanto, uma vez que os resultados da difração de raios-x indicam a presença de  $\text{LiFePO}_4$ , que é um composto de  $\text{Fe}^{2+}$ , e como o espectro Mössbauer apresenta uma distribuição de  $\text{Fe}^{2+}$  bastante estreita, com  $\Delta_{\text{máx}} = 2,97\text{mm/s}$ , podemos atribuir este componente à fase cristalina da trifulita ( $\text{LiFePO}_4$ ). Através da tabela 4.1, fica também claro que a população de  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nos resta agora fazer um estudo sobre a condutividade DC associada à estrutura dos vidros nióbio-fosfatos na presença de íons férrico e ferroso.

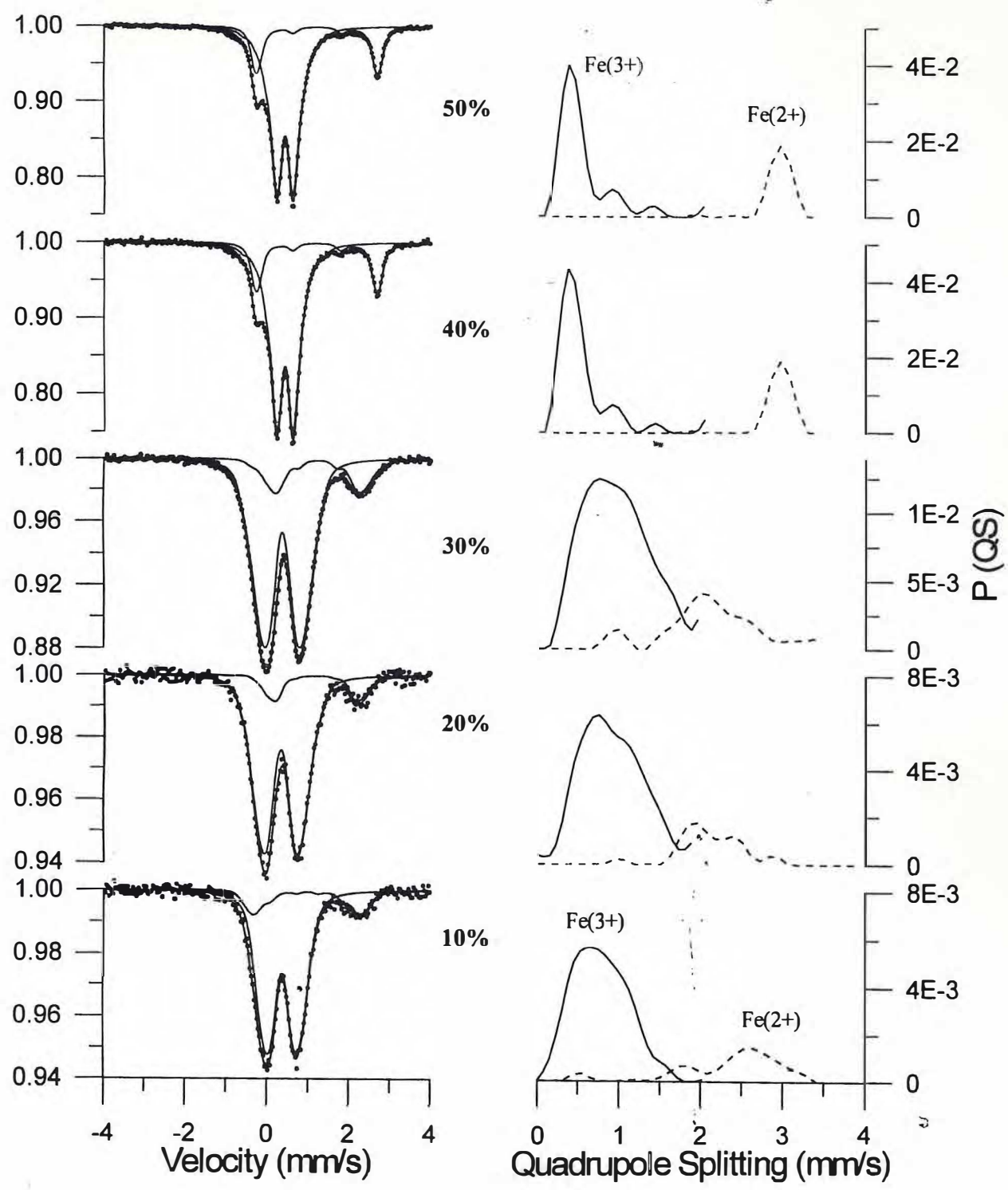
#### 4.6 Conclusões

Os vidros nióbio-fosfatos de ferro da série  $[\text{0,1Nb}_2\text{O}_5;\text{0,4P}_2\text{O}_5;\text{0,5Li}_2\text{O}]:y\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com  $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  (mol%) estudados pela espectroscopia Mössbauer mostraram a existência de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica em todas as amostras contendo ferro. Nossos resultados sugerem que a alta concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $y > 0,3$ ) leva o ferro para sítios menos distorcidos onde a cristalização de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{LiFePO}_4$  foi observada. O limite de solubilidade do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nestes vidros encontra-se acima de 30mol%. O aumento de  $y$  leva ao crescimento da população de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Amostra	Sítio	$\Delta_{\max}$ mm/s	$\delta$ mm/s	Area (%)
y=0.1	Fe <sup>2+</sup>	2.64	0.98	12
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.37	88
y=0.2	Fe <sup>2+</sup>	1.95	1.18	10
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.34	90
y=0.3	Fe <sup>2+</sup>	1.98	1.21	13
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.35	87
y=0.4	Fe <sup>2+</sup>	2.97	1.2	19
	Fe <sup>3+</sup>	0.37	0.4	73
Fe <sup>3+</sup> in $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	BHF=52T			8
y=0.5	Fe <sup>2+</sup>	2.97	1.2	20
	Fe <sup>3+</sup>	0.37	0.4	70
Fe <sup>3+</sup> in $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	BHF = 52T			10

**Tabela 4.1:** Parâmetros Mössbauer obtidos com um programa de ajuste das distribuições de probabilidade (Normos). Valores mais prováveis do desdobramento quadrupolar ( $\Delta_{\max}$ ), deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e área de absorção relativa (%). [(\*) fase magnética do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. As medidas de  $\delta$  são relativas ao ferro metálico.





**Figura 4.9:** Espectros de absorção Mössbauer das amostras com concentração de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e as distribuições de probabilidade dos desdobramentos quadrupolares para o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$ .

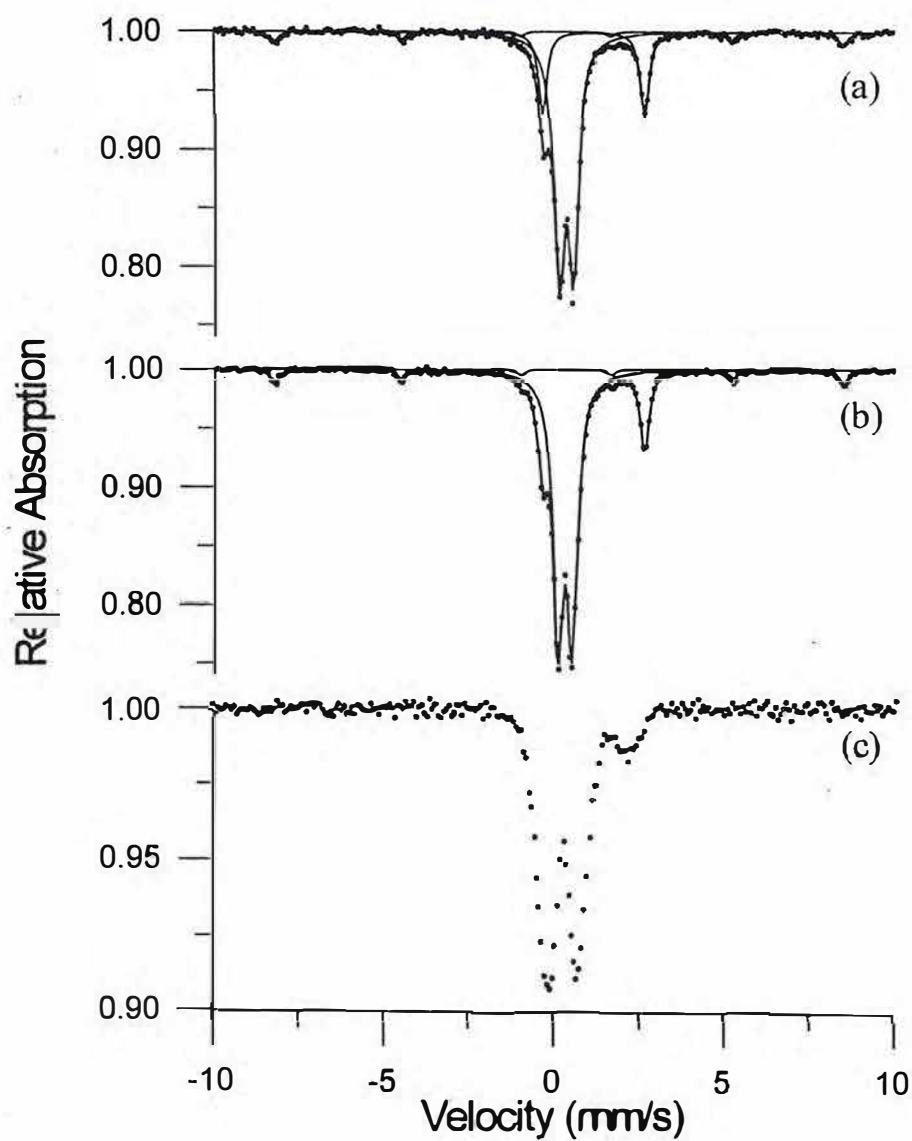


Figura 4.10: Espectro de absorção Mössbauer de alta velocidade (10mm/s) para as amostras com concentração de 50%(a), 40%(b) e 30%(c) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

## REFÊRENCIAS.

- [1] C. R. Kurkjian and E. A. Sisey, Phys. Chem. Glasses 9 (1968) 73
- [2] M. D. Dayar, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) C-160.
- [3] Spectroscopy in Inorganic Chemistry; C. N. R. Rao and John R. Ferraro; Academic Press; 1970.



## **Capítulo 5**

### **Correntes de polarização e despolarização termicamente estimuladas**

#### **5.1 Considerações iniciais**

Os processos de polarização e despolarização em dielétricos submetidos a um campo elétrico externo podem ocorrer devido a certos mecanismos que envolvem deslocamentos de cargas e deformação de estruturas no interior do dielétrico. Podemos citar quatro mecanismos de polarização que contribuem para a polarização total: a polarização eletrônica, a polarização iônica, a orientação dos dipolos permanentes e a polarização interfacial. A polarização eletrônica é resultante da deformação da nuvem de elétrons em relação ao núcleo; a polarização iônica envolve o deslocamento relativo dos íons negativos e positivos, de tal forma que os momentos dipolares são induzidos pelo campo elétrico externo; a orientação dos dipolos permanentes ocorre em materiais que contém dipolos iônicos ou moleculares permanentes, e ao serem submetidos a um campo elétrico externo tendem a alinhar o dipolo na direção do campo; a polarização interfacial, conhecida como polarização

Maxwell-Wagner-Sillars, ocorre quando certas cargas livres, ao se deslocarem, encontram uma barreira que bloqueia seu movimento, produzindo assim um acúmulo de cargas e uma conseqüente polarização local.

Se após um processo de polarização de um determinado material, reduzirmos a temperatura deste para um valor bem abaixo da temperatura em que foi realizada a polarização, é possível é que os dipolos induzidos permaneçam estáveis mesmo após a retirada do campo polarizador. Com o aumento gradual da temperatura, o efeito da relaxação de alguma polarização (despolarização) pode ser detectada como um pico de corrente induzida.

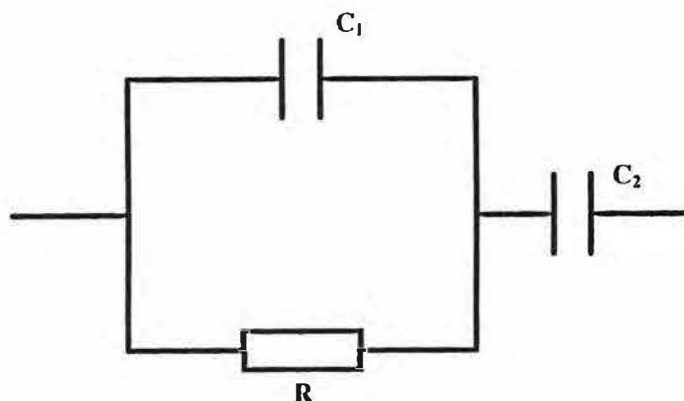
O método utilizado na análise destes mecanismos de polarização e despolarização é denominado de corrente termicamente estimulada. Uma técnica anterior a esta, denominada de ITC (Ionic Thermocurrent) foi introduzida por Bucci e Fieschi [1]. Muitos termos foram utilizados para denominar este método. Atualmente a nomenclatura utilizada é o TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Current), que parece ser o termo mais apropriado e descritivo do fenômeno atualmente observado, uma vez que este fenômeno não se deve exclusivamente a íons.

Um outro método bastante utilizado é denominado de TSPC (Thermally Stimulated Polarization Current). Ao contrário do TSDC, com o qual fazemos um estudo dos processos de despolarização analisando o comportamento da corrente induzida com a temperatura, no TSPC iniciamos o processo com uma amostra em um estado despolarizado a partir do qual é resfriado a uma temperatura

que garanta que a amostra não sofrerá polarização com a aplicação de um campo externo. Nestas condições, um campo elétrico é aplicado e à medida que a temperatura é aumentada, uma transição termicamente estimulada de um estado neutro para um estado polarizado pode ser observada através do registro da corrente de deslocamento como função da temperatura. Ambas as técnicas são utilizadas no estudo da polarização elétrica, bem como na investigação dos processos de relaxação e dos mecanismos de condução.

## 5.2 O modelo dipolar

É possível descrever satisfatoriamente vários efeitos de relaxação dielétrica através de circuitos que representam um modelo equivalente ao sistema em estudo. O circuito abaixo é usado para representar a amostra de vidro no experimento TSDC.



**Figura 5.1.** Circuito equivalente no experimento TSDC.

Neste modelo, a amostra é caracterizada por uma capacitância  $C_1$  e uma resistência  $R$ . A capacitância  $C_2$  está associada a efeitos de cargas interfaciais. Podemos definir a resistência  $R$  como:

$$R = \frac{d}{\sigma A}, \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde  $d$  é a espessura da amostra,  $A$  a área do eletrodo e  $\sigma$  a condutividade determinada pela função de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT), \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde  $E$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

No experimento TSDC, o tempo  $t$  e a temperatura  $T$  são variados simultaneamente, com uma razão de aquecimento linear  $dT/dt = \beta$ , sendo  $T = T_0 + \beta t$ .

Durante este processo, temos que a corrente de descarga como função do tempo é

$$I(t) = \frac{C_2 V}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (\text{equação 5.3})$$

onde  $V$  é a voltagem aplicada à amostra e  $\tau = R(C_1 + C_2)$ , denominado constante de tempo efetivo.

De posse das equações 1, 2, 3, definimos a corrente de descarga como função da temperatura [2].

$$I(T) = \frac{C_2 VA}{d(C_1 + C_2)} \sigma_0 \exp(-E/kT) \exp\left(-\frac{\sigma_0 A}{\beta d(C_1 + C_2)} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right)$$

(Equação 5.4)

onde  $T_0$  é a temperatura inicial, e  $V/d$  é o campo polarizador. Diferenciando-se a equação 5.4 com relação a  $T$ , temos que o pico de corrente de despolarização [3] para uma temperatura  $T_p$  é tal que:

$$\frac{E}{kT_p^2} = \frac{\sigma_0 A}{\beta d(C_1 + C_2)} \exp(-E/kT_p), \quad (\text{equação 5.5})$$

Ou seja,

$$\frac{E}{kT_p^2} = \frac{1}{\beta\tau_0} \exp(-E / kT_p), \quad (\text{Equação 5.6})$$

onde temos que:

$$T_p = \left[ \frac{E}{k} \beta\tau_0 \exp(E / kT_p) \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 5.7})$$

A partir desta equação, temos que o tempo de relaxação  $\tau_0$  para uma temperatura de pico  $T_p$  é:

$$\tau_0 = \frac{kT_p^2}{\beta E} \exp(-E / kT_p) \quad (\text{Equação 5.8})$$

### 5.2.1 Condutividade DC

Mott [4] investigou teoricamente um processo denominado de condutividade “hopping” de vidros óxidos contendo íons de metal de transição. A condutividade nas vizinhanças mais próximas onde ocorre este processo em um regime não adiabático e a altas temperaturas é dada pela equação:

$$\sigma = \frac{v_0 e^2 C(1-C)}{kTR} \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT)$$

(Equação 5.9)

onde  $v_0$  é a frequência do fônon ótico,  $\alpha$  é a taxa de decaimento da função de onda,  $C$  é a taxa de concentração de um íon no estado de valência baixa com a concentração total do íon de metal de transição,  $R$  é a distância média de “hopping”,  $W$  é a energia de ativação,  $e$  é a carga eletrônica,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta.

A energia de ativação  $W$  está associada à interação elétron-rede e a desordens estáticas, e é dada por:

$$W = W_H + W_D/2$$

(Equação 5.10)

onde  $W_H$  é denominado de energia de hopping e  $W_D$  é a diferença de energia entre dois íons adjacentes.

Para a condutividade dc, adotaremos a seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{dc}/kT), \quad \text{Equação 5.11)}$$

onde  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial e  $E_{dc}$  é a energia de ativação para a condutividade dc. Aplicando o logaritmo na base 10 em ambos os lados, teremos:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - 0,434 \frac{E_{dc}}{kT}. \quad \text{Equação 5.12)}$$

Se considerarmos  $A = \log \sigma_0$  e  $B = -4,3 \times 10^{-4} \frac{E_{dc}}{k}$ , teremos uma função linear da forma  $y = A + Bx$  que pode ser representada graficamente. Nesta representação gráfica teremos portanto os valores de  $\log \sigma$  como função de  $10^3/T$



### 5.3 Procedimento experimental

As amostras usadas nos experimentos de TSDC e TSPC foram cortadas e polidas até adquirirem um formato com faces planas, retangulares e opostas paralelamente entre si, com as seguintes dimensões:

Amostra 0:  $8,38 \times 8,95 \times 1,03 \text{ mm}^3$

Amostra 1:  $5,58 \times 7,63 \times 0,79 \text{ mm}^3$

Amostra 2:  $6,37 \times 7,50 \times 1,42 \text{ mm}^3$

Amostra 3:  $5,65 \times 8,40 \times 1,33 \text{ mm}^3$

Amostra 4:  $7,29 \times 7,78 \times 1,03 \text{ mm}^3$

Amostra 5:  $5,56 \times 6,67 \times 1,23 \text{ mm}^3$ .

Após a limpeza com acetona, as amostras foram pintadas nas faces com cola de prata, de modo a formar um capacitor de placas planas e paralelas entre si.

Os equipamentos utilizados nos experimentos estão esquematizados na figura 5.2.

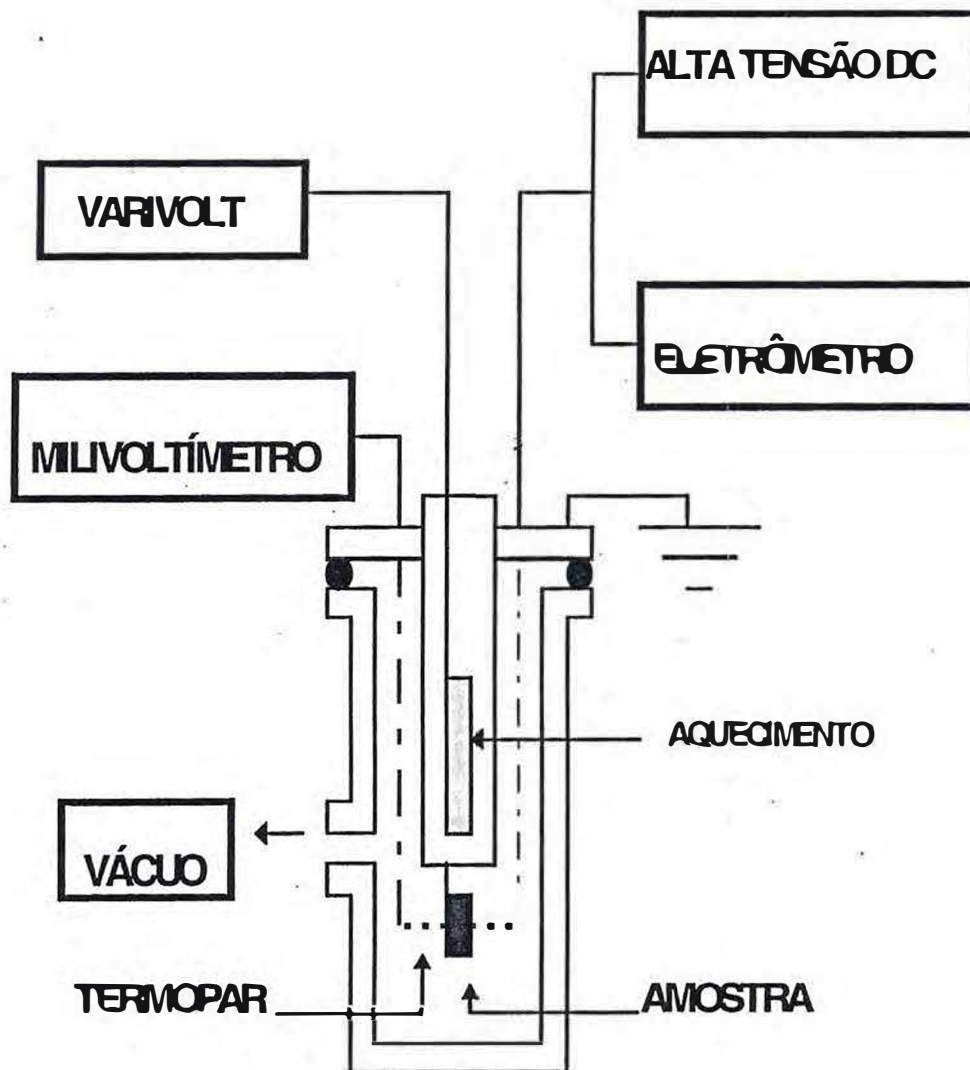


Figura 5.2: Esquema do arranjo dos equipamentos usados nos experimentos TSDC e TSPC.

O arranjo desses equipamentos consta de:

- Fonte Varivolt VM - 215;
- Multímetro digital Hewlett - Packard, modelo 3564 A;
- Termopar Níquel - Cromo;
- Sistema de vácuo composto de Bomba de vácuo Edwards modelo E2M8 acoplado a um trap;
- Fonte de tensão Elscint modelo HV-N-1A;
- Eletrômetro digital Keithley, modelo 617;
- Aquecedor de resistência;
- Criostato.

No experimento TSDC, a amostra é colocada dentro do criostato onde é feito vácuo e aplicado um campo polarizador  $E_p$  durante um tempo  $t_p$ . Após este tempo, ainda com o campo aplicado, a amostra é resfriada indiretamente com nitrogênio líquido, com o intuito de fixar a orientação dos dipolos. Após a estabilização da temperatura, o campo  $E_p$  é removido e é ligado à amostra o eletrômetro, que registrará os valores das correntes de descarga à medida que a amostra é aquecida à uma taxa de 6,7K/min com o uso do aquecedor de resistência. Durante o aquecimento, um multímetro registra os valores das tensões correspondentes às temperaturas medidas pelo termopar. Na figura 5.3, temos um gráfico com o ajuste da taxa de aquecimento correspondente ao intervalo de temperatura em que foram obtidos os espectros.

No experimento TSPC, a amostra é inicialmente resfriada com nitrogênio líquido e após a estabilização da temperatura, um campo  $E_p$  é aplicado. Inicia-se então o aquecimento à mesma taxa usada no TSDC e com o campo aplicado. Durante o aquecimento, mede-se a razão  $V/I$ , que nos permite determinar a condutividade  $\sigma$  [5] da amostra para diferentes valores de temperatura.

#### **5.4 Resultados experimentais e discussões**

Para a análise dos espectros TSDC das amostras em estudo, foram montados dois arranjos distintos de dados. No primeiro arranjo, fixou-se o tempo de polarização e foi feita a análise para diferentes campos de polarização. No segundo arranjo, fixou-se o campo de polarização e foi feita a análise para diferentes tempos de polarização. Em ambos os casos a análise foi feita para as amostras com um percentual de  $Fe_2O_3$  variando de 0% a 20% (amostras 0, 1 e 2), uma vez que para as amostras com percentual de  $Fe_2O_3$  acima destes valores não foi possível detectar picos de corrente.

De posse dos valores de temperatura e corrente, foi possível, através de um programa de computador, ajustar aos dados experimentais a melhor curva teórica possível (obtida das funções da equação 5.4) e obter os vários parâmetros relacionados com os processos de relaxação, como a energia de ativação, tempo de

relaxação e temperatura de pico. Como valor inicial para a energia de ativação, foi usada a expressão [6]:

$$E = 2,446 \frac{kT_p^2}{\Delta T} \quad (\text{Equação 5.13})$$

onde  $\Delta T$  é a largura de linha na meia altura de  $T_p$ . A partir de então, foi possível construir as tabelas 5.1 e 5.2 utilizando os ajustes numéricos com os dados experimentais.

Nas figuras 5.4 a 5.9 temos os espectros experimentais do TSDC e, sobreposto a estes, as respectivas curvas de ajuste teórico. A figura 5.4 compreende os espectros relativos à amostra 0 para um tempo de polarização de 10 minutos e para campos de polarização de 1000V/cm, 1500V/cm e 2000V/cm. Nesta mesma figura temos um gráfico que relaciona os picos de corrente com os campos de polarização. A amostra 1 tem seus espectros mostrados na figura 5.5, onde novamente temos um tempo de polarização de 10 minutos para campos de polarização de 1000V/cm, 1500V/cm e 2000V/cm. Nesta mesma figura é também esboçado um gráfico relativo aos picos de corrente com os campos de polarização. A figura 5.6 refere-se à amostra 2 e tal como nas figuras 5.4 e 5.5, temos o comportamento dos picos de TSDC segundo campos de polarização de 1000V/cm, 1500V/cm e 2000V/cm, para um tempo de polarização de 10 minutos.

Variando o tempo de polarização e fixando o campo de polarização aplicado, teremos novos espectros que podem ser vistos nas figuras 5.7 a 5.9 e que se referem às amostras 0, 1 e 2 respectivamente. Nestes espectros, aplicamos em cada amostra um campo de polarização de 1000V/cm e com tempos de polarização de 10 minutos, 50 minutos e 90 minutos. Nestas mesmas figuras temos o comportamento dos picos de corrente com o tempo de polarização.

De acordo com os dados das tabelas 5.1 e 5.2, e de posse dos espectros anteriormente mencionados, podemos fazer uma análise dos mecanismos que envolvem os processos de polarização das amostras em estudo. Dentro do modelo de relaxação dipolar os picos TSDC como função do campo de polarização ( $E_p$ ) apresentam o máximo de corrente como uma função linear crescente do campo de “polarização [7].

O deslocamento do máximo de temperatura  $T_p$  com o campo de polarização ( $E_p$ ) ou tempo de polarização ( $t_p$ ) mostram o efeito de polarização interfacial. Este comportamento é característico de sistemas com fases heterogêneas com altas concentrações de armadilhas de cargas nas interfaces da amostra.

Na amostra 0, pudemos constatar que, quando submetida a diferentes campos de polarização, não sofreu um aumento linear da intensidade do pico com relação ao aumento do campo polarizador. Com relação à variação do tempo de polarização, houve uma diminuição na intensidade do pico. Isto nos leva a crer na hipótese destes picos serem atribuídos a processos de relaxação nos portadores de



carga nas interfaces. Na amostra 1, novamente não ocorreu uma variação linear da variação do pico com relação ao aumento do campo polarizador quando esta amostra foi submetida a diferentes campos de polarização.

Para a amostra 2, verificamos um comportamento similar ao ocorrido com a amostra 1, o que nos leva a crer na hipótese de em ambas as amostras o mesmo mecanismo tenha influenciado no comportamento dos picos.

Podemos pois constatar que para as três amostras estudadas o mecanismo de polarização interfacial é predominante. A magnitude dos picos de despolarização não é linear com os campos de polarização. Observa-se também que a temperatura do máximo de corrente ( $T_p$ ) é dependente do tempo de polarização ( $t_p$ ). Neste processo de polarização devemos assumir que a relaxação dinâmica de corpos espaciais depende do empacotamento molecular. Como o empacotamento no vidro não é uniforme como em um sólido cristalino, é razoável esperar uma dispersão devido a movimentos moleculares no vidro.

A dependência temporal da polarização na região de relaxação mostra movimento de modos locais de partes da estrutura vítrea. Este mecanismo de relaxação espacial de carga parece justificar o pico de despolarização no TSDC.

Na análise do TSPC, temos na tabela 5.3 os valores da energia de ativação dc e da condutividade à temperatura ambiente e à temperatura de pico para as amostras 0, 1 e 2. Na figura 5.10, temos o gráfico do logaritmo da condutividade como função do inverso da temperatura. À temperatura ambiente ( $T=296K$ ) a

condutividade aumenta de  $1.9 \times 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$  para  $97.5 \times 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$  com o aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0% à 50%). Ocorre porém o inverso com a energia de ativação, ou seja, diminui de 0,541eV para 0,262eV. Nos vidros ferro-fosfatos em estudo, o ferro encontra-se na forma de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , deste modo, a condução poderia ocorrer através da transferência de elétrons entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$ . Portanto a taxa  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$  e a distância média entre os íons de ferro na matriz são fatores importantes para a condutividade dc. Murawski e Gzowski [8] obtiveram a condutividade máxima para uma taxa de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}} = 0,5$  nos vidros fosfatos. Verificou-se para as amostras em estudo, que a taxa de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$  aumentou com o aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como pode ser visto na tabela 4.1. Isto é uma indicação de que a conversão  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  é fundamental para a condutividade dc.

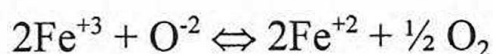
Na figura 5.11 temos a condutividade dc à temperatura ambiente, como função da população de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras. Podemos constatar que o aumento da população de  $\text{Fe}^{2+}$  leva ao aumento na condutividade dc. Para a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  entre 13% e 19% a condutividade apresenta um aumento em torno de duas ordens de grandeza.

Estes resultados estão em concordância com resultados reportados na literatura para vidros de metais de transição [7, 8].



## 5.5 Conclusão

Um pico TSDC foi observado nas amostras  $y = 0, 10\%, 20\%$  estudadas. O mecanismo responsável deve estar associado com a relaxação interfacial, segundo nossos estudos para diversos campos de polarização ( $E_p$ ) e tempos de polarização ( $t_p$ ). Nas amostras com  $y = 30\%, 40\%, 50\%$  não foi possível detectar picos devido ao aumento do “background” de condução das amostras, o que vem a encobrir qualquer ressonância TSDC. Observamos também que a condutividade dc para as amostras em estudo, é função da concentração de  $Fe_2O_3$ , o que está em plena concordância com os resultados obtidos na espectroscopia Mössbauer para estes vidros niobio-fosfatos. Esta é uma indicação de que o  $O^{2-}$  representa um papel importante nos processos de condução. Neste mecanismo de condução, o equilíbrio entre a população de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no vidro está associado à equação:



Amostra	$E_p$ (V/cm)	$T_p$ (K)	$I_p(10^{-11})$	$E$ (eV)	$\tau_0$ (s)
0	1000	210	400	0,434	$9,70 \times 10^{-10}$
	1500	208	380	0,379	$2,17 \times 10^{-8}$
	2000	212	500	0,414	$3,82 \times 10^{-9}$
1	1000	212	130	0,398	$8,09 \times 10^{-9}$
	1500	222	101	0,462	$9,75 \times 10^{-10}$
	2000	221	186	0,340	$1,01 \times 10^{-6}$
2	1000	234	125	0,495	$5,09 \times 10^{-10}$
	1500	241	92	0,531	$2,03 \times 10^{-10}$
	2000	241	127	0,521	$3,20 \times 10^{-10}$

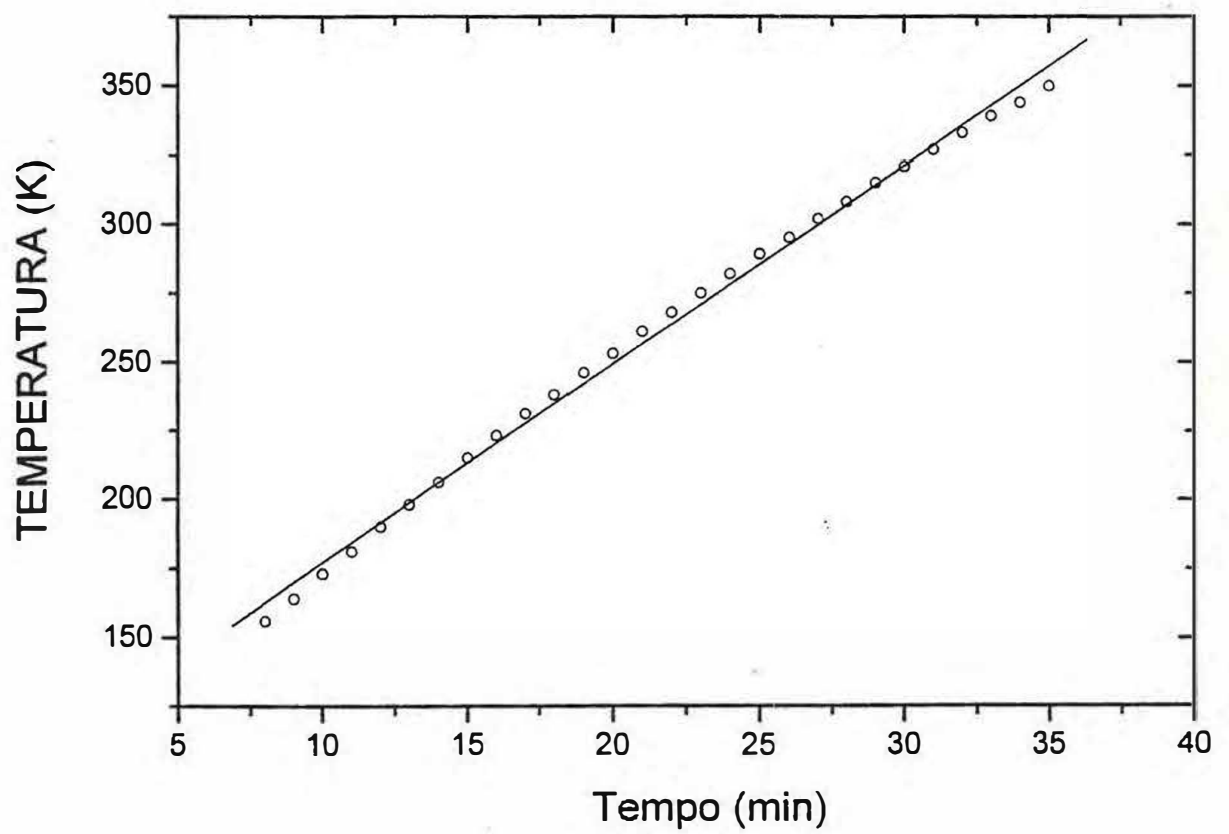
**Tabela 5.1:** Dados para as medidas de TSDC com um tempo de polarização de 10 minutos e com campos de polarização  $E_p$  variáveis, onde  $T_p$  é a temperatura de pico,  $I_p$  é a corrente de pico,  $E$  é a energia de ativação e  $\tau_0$  o tempo de relaxação para a temperatura de pico  $T_p$ .

Amostra	$t_p$ (min)	$T_p$ (K)	$I_p(10^{-11}A)$	$E(eV)$	$\tau_0(s)$
0	10	210	400	0,434	$9,70 \times 10^{-10}$
	50	208	320	0,442	$3,54 \times 10^{-10}$
	90	213	290	0,463	$1,75 \times 10^{-10}$
1	10	212	130	0,398	$8,09 \times 10^{-9}$
	50	215	143	0,480	$1,54 \times 10^{-10}$
	90	219	158	0,485	$1,58 \times 10^{-10}$
2	10	234	125	0,495	$5,09 \times 10^{-10}$
	50	246	165	0,380	$6,61 \times 10^{-7}$
	90	244	240	0,338	$4,89 \times 10^{-6}$

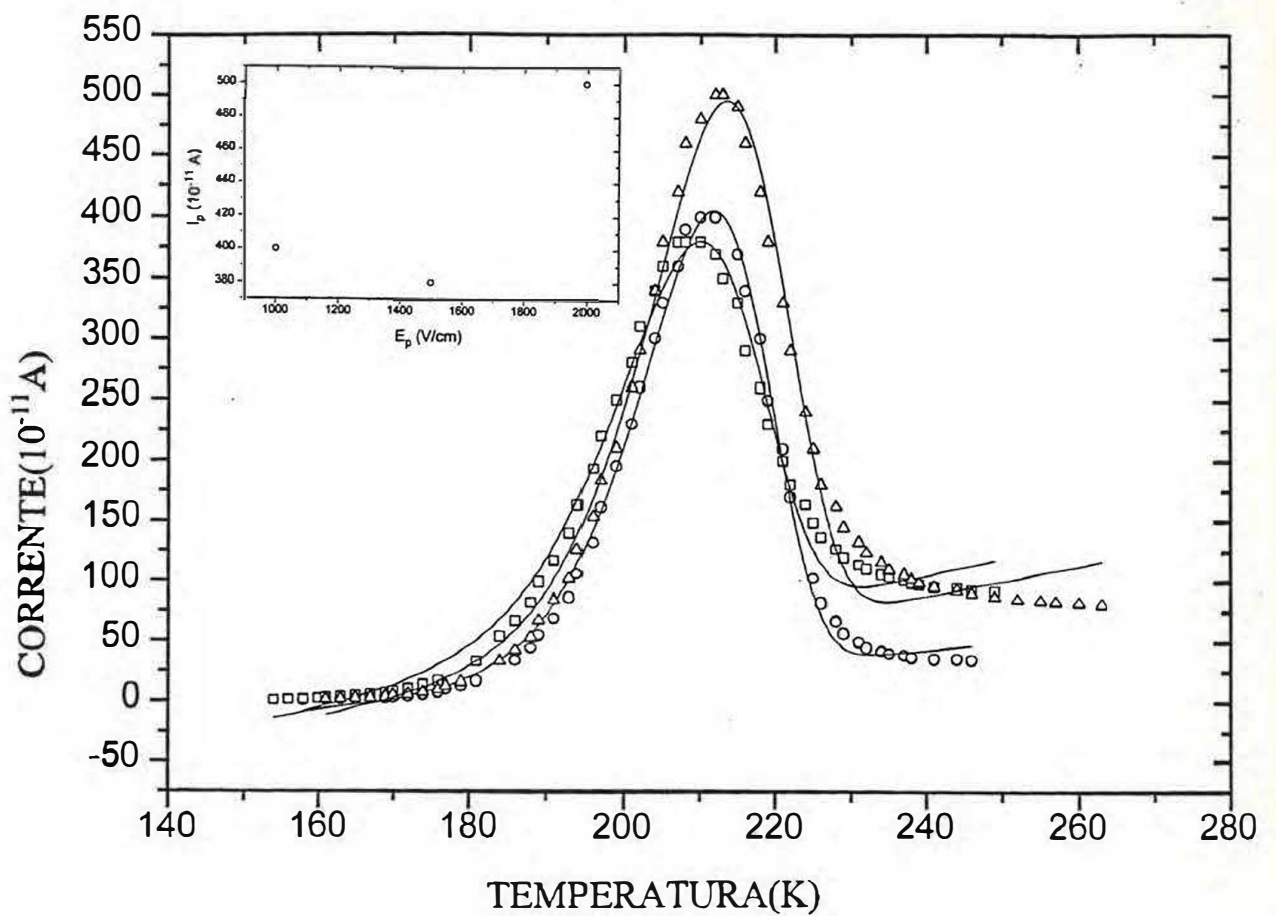
**Tabela 5.2:** Dados para medidas de TSDC com um campo de polarização de 1000V/cm e com tempos de polarização  $t_p$  variáveis, onde  $T_p$  é a temperatura de pico,  $I_p$  é a corrente de pico,  $E$  é a energia de ativação e  $\tau_0$  o tempo de relaxação para a temperatura de pico  $T_p$ .

AMOSTRA	0	1	2	3	4	5
$E_{dc}(eV)$	0,541	0,369	0,454	0,520	0,307	0,262
$T_p(K)$	$210,5 \pm 2,5$	$217 \pm 5$	$240 \pm 6$			
$\sigma_A(10^{-6})(\Omega m)^{-1}$	1,93	0,99	0,84	0,22	35,6	97,5
$\sigma_p(10^{-9})(\Omega m)^{-1}$	1,35	9,27	29,7			
$Fe^{2+}(A\%)$		12	10	13	19	20

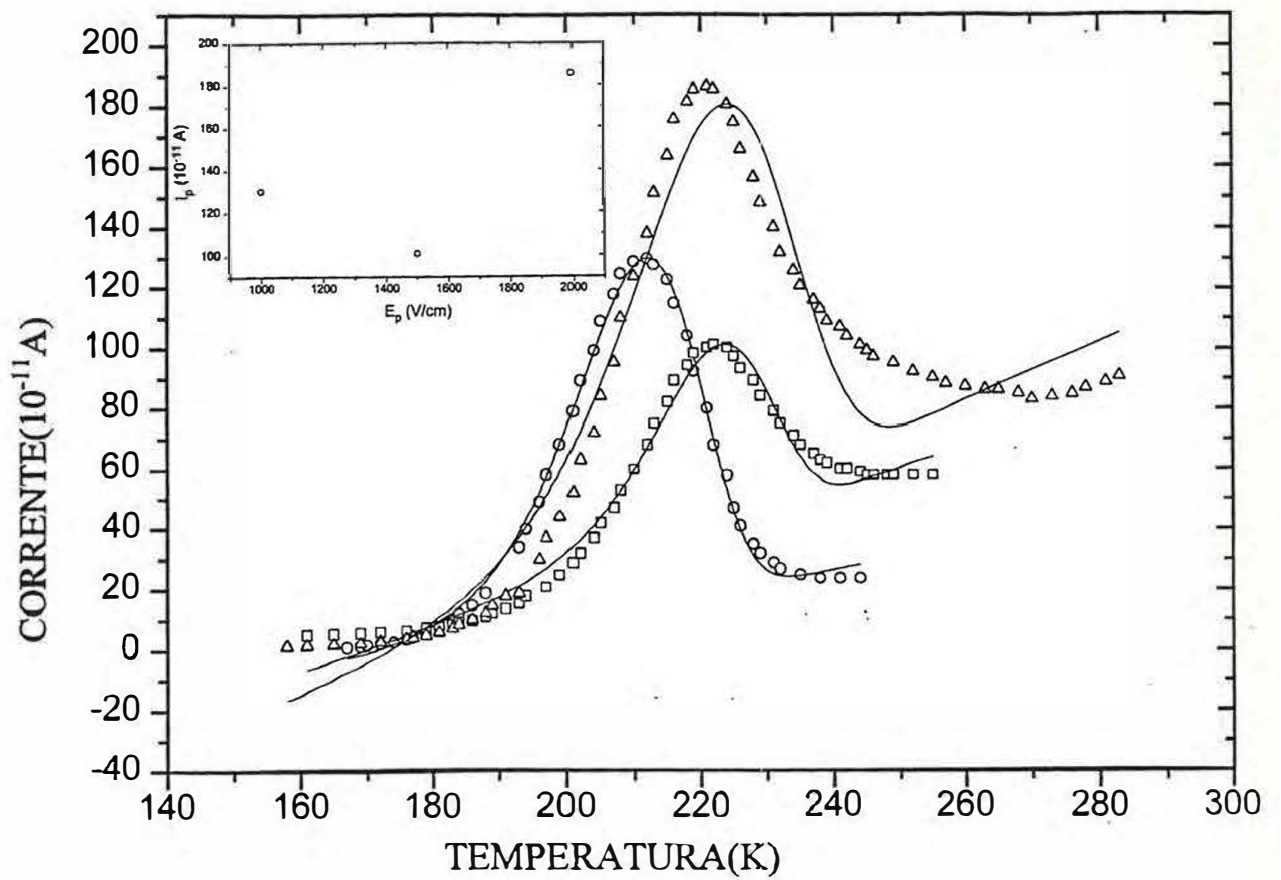
**Tabela 5.3:** Dados para as medidas de TSPC, onde  $E_{dc}$  é a energia de ativação dc,  $T_p$  é a temperatura média de pico  $\sigma_A$  é a condutividade à temperatura ambiente (296K) e  $\sigma_p$  é a condutividade à temperatura média de pico (dados da tabela 4.1).



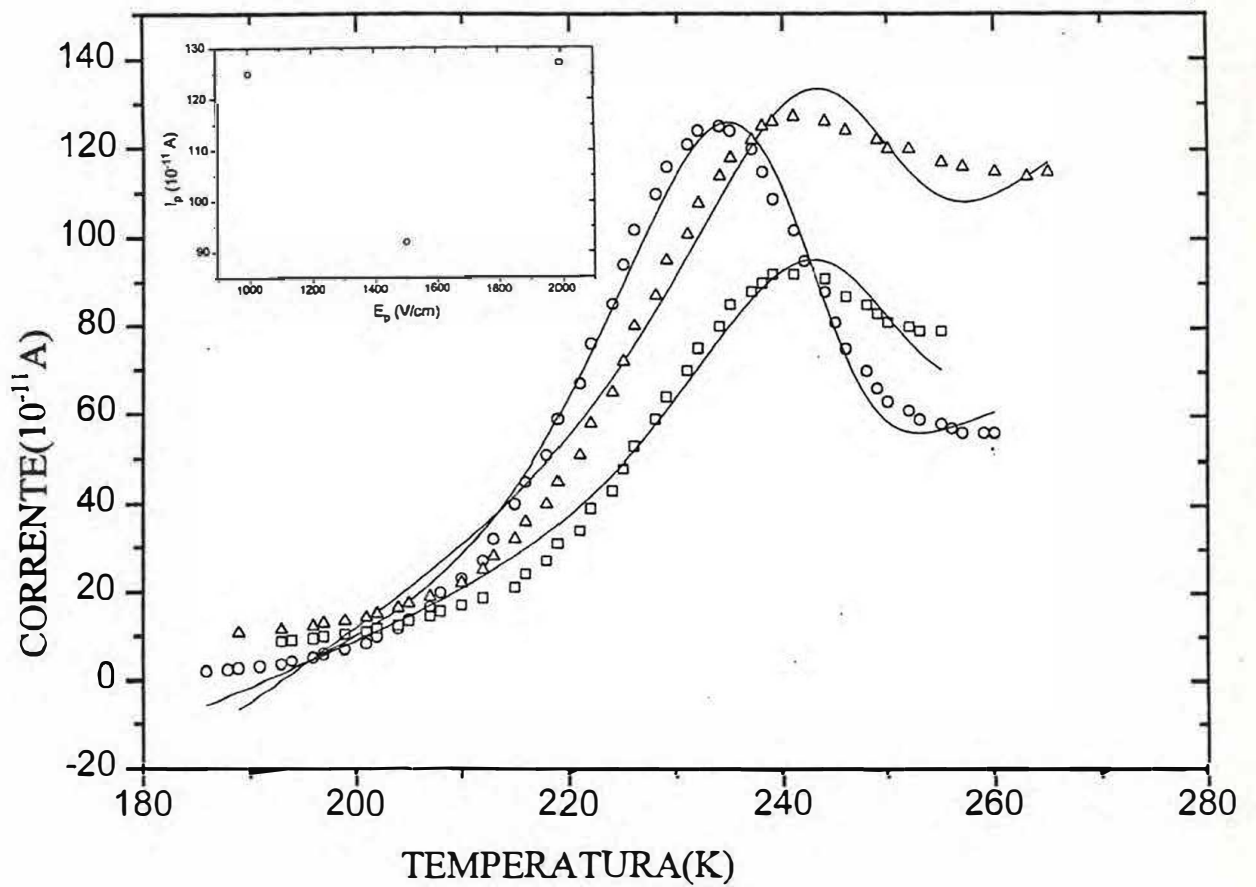
**Figura 5.3** Taxa de aquecimento usada nas medidas de TSPC e TSDC.



**Figura 5.4** Amostra 0. Espectro TSDC para um tempo de polarização  $t_p = 10$  minutos, com campos de polarização:  $\circ$  1000V/cm;  $\square$  1500V/cm e  $\triangle$  2000V/cm.

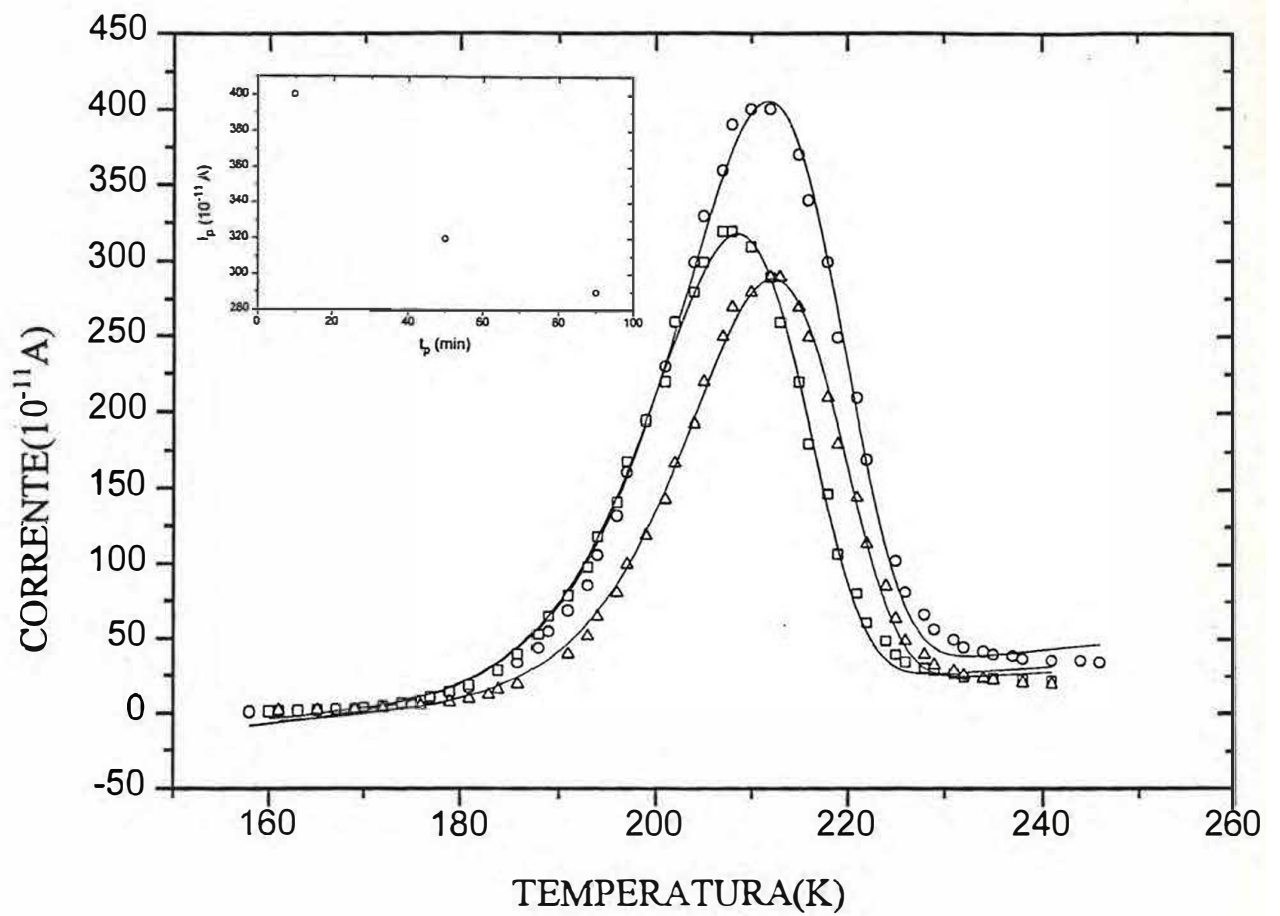


**Figura 5.5** Amostra 1. Espectro TSDC para um tempo de polarização  $t_p = 10$ min, com campos de polarização:  $\circ$  1000V/cm;  $\square$  1500V/cm e  $\triangle$  2000V/cm.

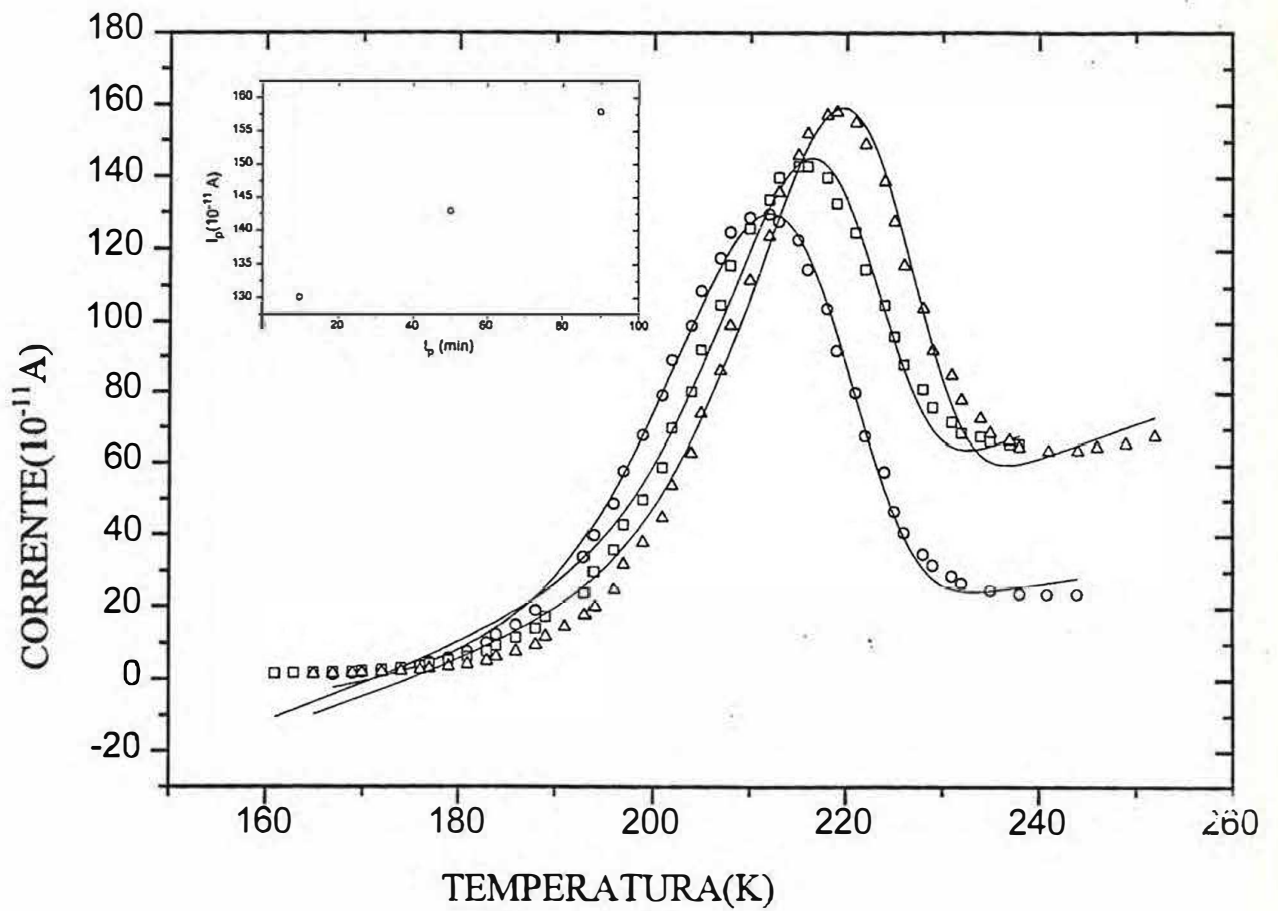


**Figura 5.6** Amostra 2. Espectro TSDC para um tempo de polarização  $t = 10$  minutos com campos de polarização:  $\circ$  1000V/cm;  $\square$  1500V/cm e  $\triangle$  2000V/cm.

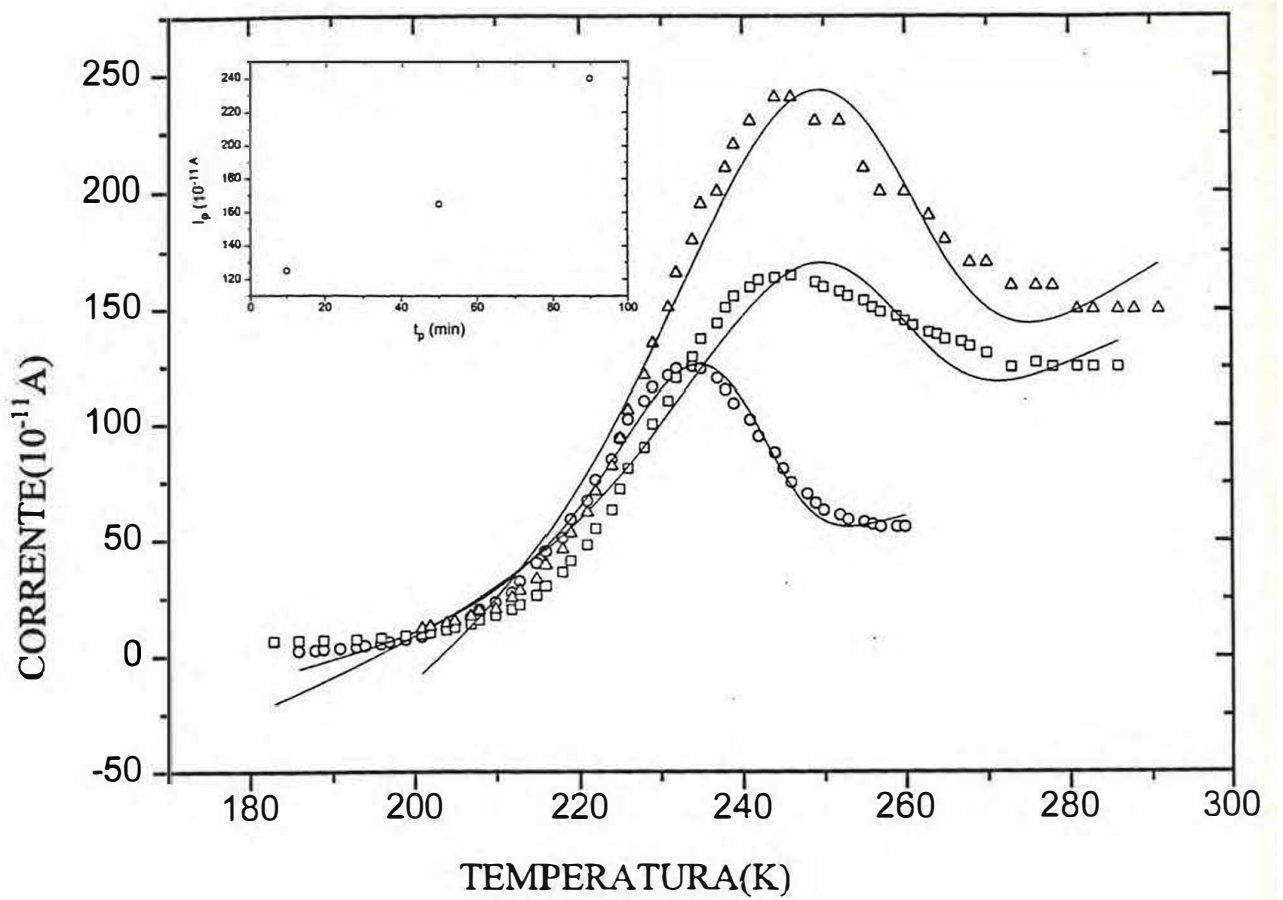




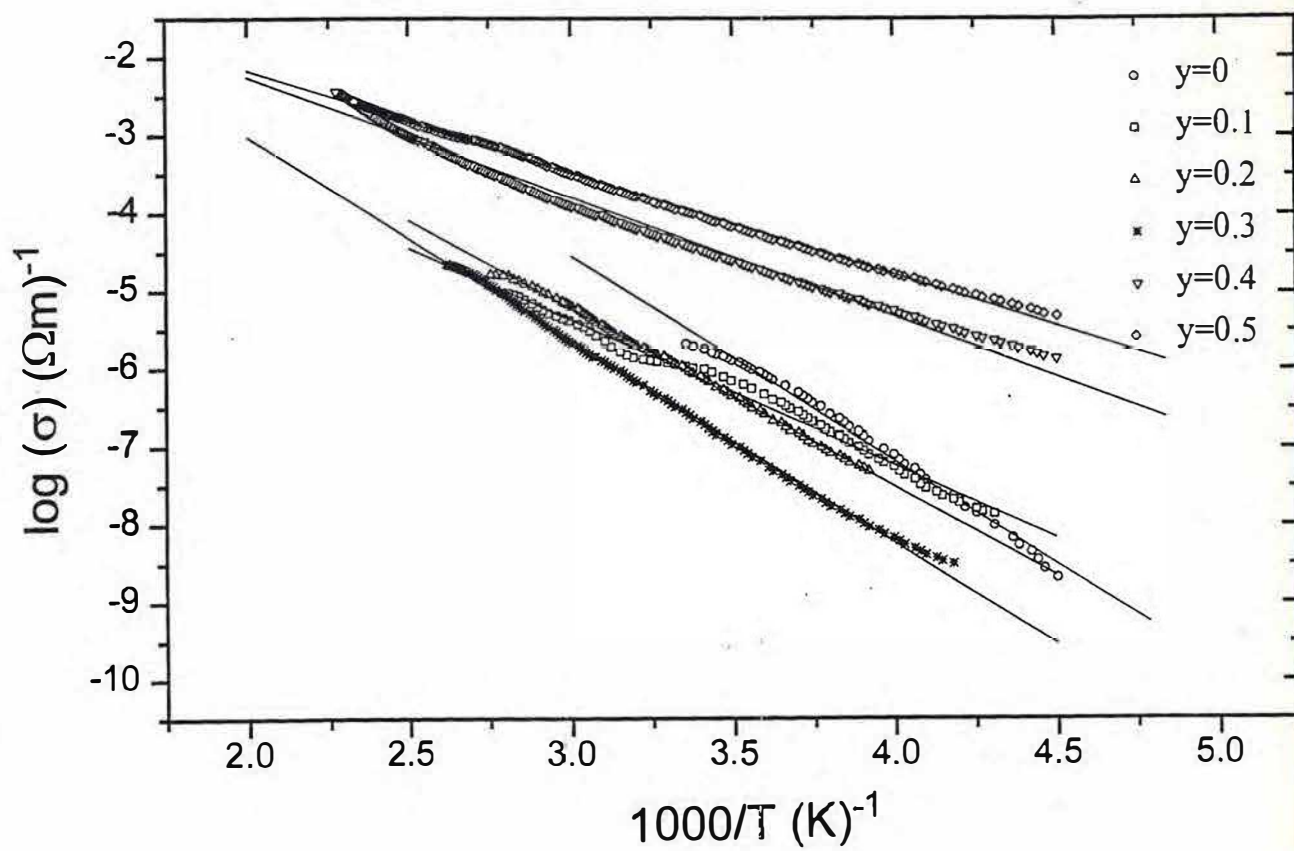
**Figura 5.7** Amostra 0. Espectro TSDC para um campo de polarização  $E = 1000\text{V/cm}$ , com tempos de polarização:  $\circ$  10 min;  $\square$  50 min e  $\Delta$  90 min.



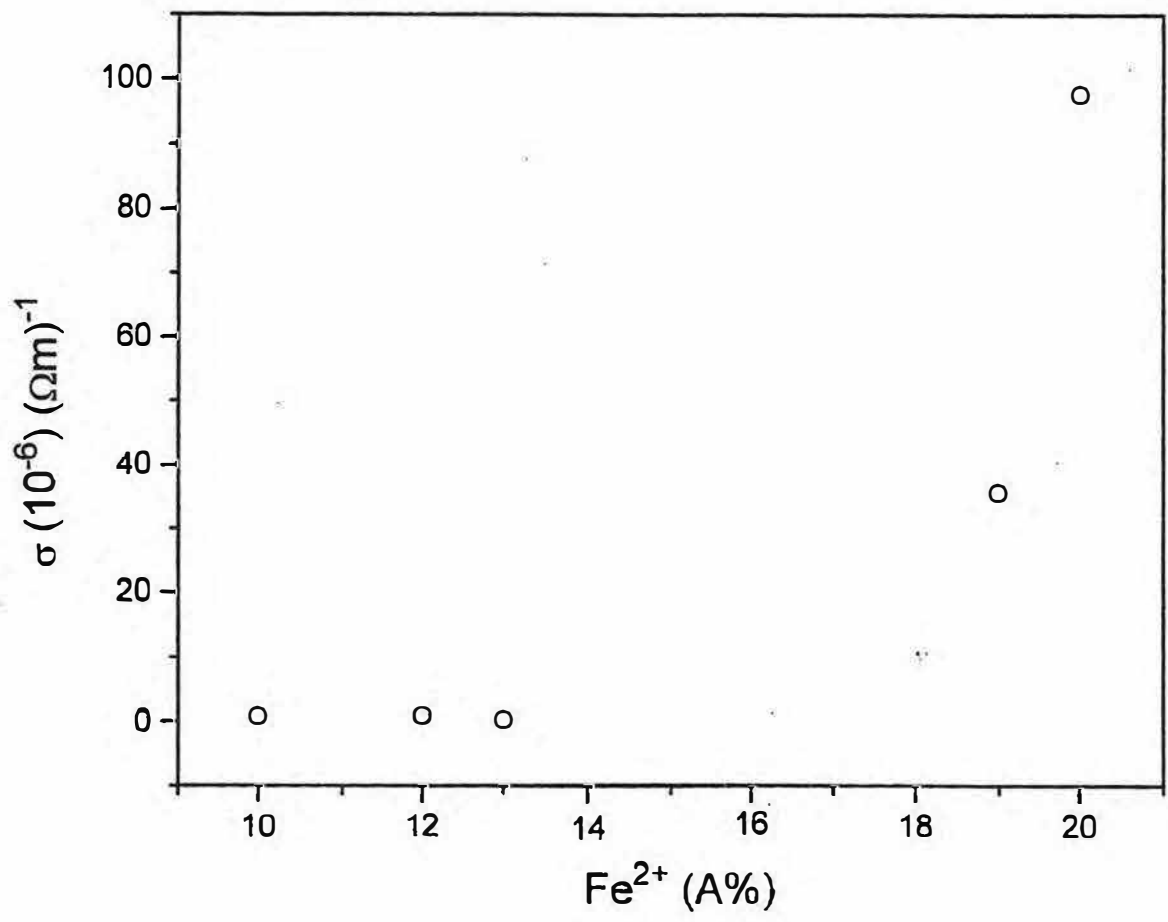
**Figura 5.8** Amostra 1. Espectro TSDC para um campo de polarização  $E = 1000\text{V/cm}$ , com tempos de polarização:  $\circ$  10 min;  $\square$  50 min e  $\Delta$  90 min.



**Figura 5.9** Amostra 2. Espectro TSDC para um campo de polarização  $E = 1000\text{V/cm}$ , com tempos de polarização:  $\circ$  10 min;  $\square$  50 min e  $\Delta$  90 min.



**Figura 5.10** Amostras 0, 1, 2, 3, 4 e 5. Logaritmo da condutividade como função do inverso da temperatura.



**Figura 5.11** Condutividade dc ( $T = 296\text{K}$ ) como função da população de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras (dados retirados da tabela 5.3).

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Bucci, R. Fieschi; *Phys. Rev. Lett.* 12 (1964) 16.
- [2] J. Vanderschueren and J. Gasiot; *Thermally Stimulated Relaxations in Solids*, edited by P. Bräunlich, Springer, Berlim, cap. 4, 1979.
- [3] E. B. de Araújo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; *Physica Scripta* 53 (1996) 104.
- [4] N. F. Mott; *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1968) 1 .
- [5] B. Dutta and D. Day; *Journal of Non-Crystalline Solids* 48 (1982) 345.
- [6] F. H. G. Correia; tese de mestrado, Departamento de Física. UFC (1981).
- [7] A. Mogus-Milankovic and D. E. Day; *Journal of Non-Crystalline Solids* 162 (1993) 275.
- [8] L. Murawski, O. Gzowski, *Acta Phys. Pol.* A50 (1976) 463.

## Capítulo 6

### Conclusões

Neste trabalho estudamos a série de vidros nióbio-fosfatos de ferro:  $0,1\text{Nb}_2\text{O}_5; 0,4 \text{P}_2\text{O}_5; 0,1\text{Li}_2\text{O}; y\text{Fe}_2\text{O}_3$  com  $0 \leq y \leq 0,5$  (mol%) usando diversas técnicas com o objetivo de obter uma melhor compreensão do papel do Fe na estrutura destes materiais.

A técnica de DTA nos forneceu as temperaturas críticas do vidro como  $T_g, T_\alpha, T_m$ . Observamos que no nosso sistema  $T_g$  está compreendido entre  $408^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .

A análise da difração de raios-x nos levou a concluir que as amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou-se no estado vítreo. As amostras com 40% e 50% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentam fases cristalinas, caracterizando-se pois como vitro-cerâmicas. A presença de  $\text{LiFePO}_4$  foi confirmada nas amostras com  $y = 40\%$  e  $y = 50\%$  e em amostras tratadas termicamente. Outras fases cristalinas estão presentes

mas não foram confirmadas através de nossos bancos de dados. Pretendemos utilizar programas de ajustes de estruturas para num futuro trabalho identificar tais fases.

Os resultados da espectroscopia infravermelho sugerem que para amostras com baixa dopagem de ferro, os modos de vibração característicos dos complexos de fósforo estão presentes. Com a introdução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , estruturas do tipo  $\text{FeO}_6$  e  $\text{FeO}_4$  (octaédrico e tetraédrico) apresentam-se com possibilidade de existência. Devido a largura de linha destas absorções, o infravermelho não é conclusivo neste aspecto.

Por outro lado, os resultados da espectroscopia Mössbauer mostram a existência de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica ( $\text{FeO}_6$ ) em todas as amostras. A alta concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  leva o ferro para sítios menos distorcidos onde a cristalização de  $\text{LiFePO}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é observada. Observou-se que o aumento de  $y(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  leva a um aumento da população de  $\text{Fe}^{2+}$ .

No estudo das propriedades elétricas foi observada a existência de um pico de despolarização para as amostras  $y = 0\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$  estudadas. O mecanismo responsável está provavelmente associado com a relaxação interfacial. Nas amostras com  $y > 0,2$  não foram observados picos de TSDC na faixa de temperatura estudada. Acreditamos que o aumento do “background” de condução nestas amostras é o responsável pela não detecção das ressonâncias.



Observamos aumento da condutividade dc com o aumento da população de  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras. Estes resultados estão em concordância com resultados reportados na literatura para vidros de metais pesados [7,8].

Pretendemos dar continuidade aos estudos da estrutura dos vidros nióbio-fosfatos de ferro com o intuito de compreender o papel do ferro nas características deste material. Especificamente pretendemos preparar uma nova série com  $30\% \leq y \leq 40\%$  na tentativa de acompanhar o processo de aumento da condutividade dc nesta região crítica.

O estudo da dinâmica dos íons de metais de transição se reveste de extrema importância na compreensão na estrutura de vidros de metais pesados. Estes vidros têm sido estudados intensivamente em vistas de recentes aplicações na optoeletrônica e ótica não linear.

# SPECTROSCOPIC STUDIES OF IRON NIOBOPHOSPHATE GLASSES

J.A. de Magalhães Abreu, J.A.C. de Paiva, R.S. de Figueiredo, M.A.B. de Araujo  
and A.S.B. Sembra\*

Laboratório de Ótica não Linear e Ciencia dos Materiais, Departamento de Física,  
Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici  
Caixa Postal 6030  
60451-970 Fortaleza-Ceará-Brazil

## ABSTRACT

We investigated iron niobophosphate glasses  $[0.1\text{Nb}_2\text{O}_5, 0.4\text{P}_2\text{O}_5, 0.5\text{Li}_2\text{O}]_y\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) prepared in ambient atmosphere using the melt quenching technique. The samples were studied using X-ray powder diffraction,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and infrared spectroscopy, in order to investigate the effect of the increasing concentration of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in the glass matrix. According to Mössbauer results high spin  $\text{Fe}^{3+}$  and high spin  $\text{Fe}^{2+}$  at the distorted octahedral sites are present in all samples. The distortion of the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions sites increases from the low ( $y = 0.1$ ) to high ( $y = 0.3$ ) iron content samples. The measurements of the infrared absorption, X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy also indicate that  $\text{LiFePO}_4$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crystalline phases are present for high iron content samples ( $y = 0.4, 0.5$ ). The limit of solubility of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in these glasses is above 30 mol%.

## 1. INTRODUCTION

Niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) based glasses have been considered as promising materials for use in non-linear optical devices [1]. However, unlike silicates and phosphates, very little work has been done on niobate glasses.

Oliveira et al [2] using thermally stimulated depolarisation currents and Mössbauer spectroscopy, studied the effect of iron doping and associated vacancies in  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{PbO}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  glasses. They observed that the crystallisation dynamics of these glasses is very dependent on the presence of iron oxide. In these glasses, iron has been found in two states of oxidation,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . The relative populations of these two iron oxidation states are associated to the particular atmosphere in which the samples have been obtained and also to the time of preparation.

Recently Komatsu [3] proposed the use of glasses containing ferroelectric crystals as a new type of non-linear optical glasses. Lithium niobate,  $\text{LiNbO}_3$ , which is a ferroelectric crystal with high efficiency for second harmonic generation, is widely used as an optoelectronic device [4]. Araujo [5] detected crystalline ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  in lithium niobophosphate glasses doped with iron. Murawski and Gzowski [6] studied iron phosphate glasses and observed that an increase of the iron concentration leads to an increase of the DC conductivity and, at the same time, to a decrease of the activation energy. They found, in  $\text{FeO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  glasses, that the maximum conductivity occurs at a ratio of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0.5$ .

In this paper iron niobophosphate glasses and glass ceramics  $|(0.1\text{Nb}_2\text{O}_5, 0.4\text{P}_2\text{O}_5, 0.5\text{Li}_2\text{O})| y\text{Fe}_2\text{O}_3$  with  $y$  varying from 0 to 50 mol%, were prepared and studied using X-ray powder diffraction, Mössbauer and infrared spectroscopy with the aim to understand the function of the iron in the formation process of iron-niobophosphate glasses and glass ceramics.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1 Glass Preparation

Homogeneous glasses were melted in platinum crucibles at  $1200^\circ\text{C}$  for 1 h, in an electric muffle furnace, using appropriate proportions of reagent grade, iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ammonium phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) and niobium oxide

( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). The composition of these glasses is given by  $[0.1\text{Nb}_2\text{O}_5, 0.4\text{P}_2\text{O}_5, 0.5\text{Li}_2\text{O}]_y\text{Fe}_2\text{O}_3$  where  $y$  takes values equal to 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 (0 to 50 mol%).

Each melt was cast in a steel mould which was pre-heated at  $300^\circ\text{C}$ . Loss in  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  (which are the more volatile) for our experimental procedure is around 1 mol % and 0.5 mol% respectively, measured by chemical gravimetric method. This loss is also reported in the literature for lithium phosphate glasses (6) where loss in  $\text{Li}_2\text{O}$  is around 1 to 5 mol%. Because of the low loss the results are discussed in terms of the starting compositions of the samples.

## 2.2 X-Ray Powder Diffraction

The X ray powder diffraction (XRD) patterns were obtained at room temperature (300K) at a scanning rate of  $2 \text{ degrees minute}^{-1}$  with a  $\text{Cu-K}\alpha$  tube at 40 KV and 25 mA using the geometry of Bragg-Bretano.

## 2.3 Mössbauer Spectroscopy

The Mössbauer absorption spectra were obtained in a standard transmission geometry, using a radioactive source of  $^{57}\text{Co}$  in Rh matrix. Measurements were carried out at room temperature on powder samples with absorber thickness 1.9 mg of natural iron per  $\text{cm}^2$ . The spectra were evaluated using the Normos fitting program that makes use of a set of Lorentzian quadrupole doublets with fixed width and isomer shift and computes the contribution of each curve to the absorption spectra by least square procedure. All the isomer shifts ( $\delta$ ) quoted are relative to metallic iron ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

## 2.4 Infrared Spectroscopy

The infrared spectra (IR) were measured using KBr pellets made from a mixture of powder for each glass composition. The pellet thickness varied from 0.5-0.6 mm. The IR spectra were measured from  $1600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  with a Nicolet 5ZPX FT-IR spectrometer.

# 3.0 RESULTS AND DISCUSSION

## 3.1 XRD

Figure 1 shows the XRD patterns for samples with  $y = 0.3, 0.4$  and  $0.5$ . One can observe that the sample with  $y = 0.3$  shows a typical pattern of an amorphous phase, whereas samples with  $y = 0.4$  and  $0.5$  show only crystalline phases. It is clearly identifiable from diffractograms for samples with  $y = 0.4$  and  $0.5$  the crystalline phase



LiFePO<sub>4</sub>. We should stress here that the crystalline phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is clearly detected by Mössbauer spectroscopy is not promptly seen in the XRD patterns due to the small amount of this iron oxide.

### 3.2 IR Spectra

Phosphate glasses are composed of PO<sub>4</sub> tetrahedra which consist of long chains or rings of PO<sub>4</sub> sharing corners. In the present work we will use the results of Corbridge and Lowe [7] and Muller [8] to interpret the IR spectra of the phosphate glasses. According to Muller [8], the absorption of the P=O group is around 1282-1205 cm<sup>-1</sup> in polymeric phosphate chains. The stretching bands of P-O<sup>-</sup> (NBO- non-bridging oxygen) are around 1150-1050 and 950-900 cm<sup>-1</sup>. Absorption at 800-720 cm<sup>-1</sup> are due to P-O-P vibrations (BO-bridging oxygen). The bands below 600 cm<sup>-1</sup> are due to the bending mode of the PO<sub>4</sub> units in phosphate glasses.

Figure 2 shows the IR spectra for the various iron niobophosphate glasses (y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5). The bands present in the spectrum for y = 0 are attributed as follows: 1204 cm<sup>-1</sup> to P=O, 1089 cm<sup>-1</sup>, 998 cm<sup>-1</sup> and 908 cm<sup>-1</sup> to P-O<sup>-</sup>, 754 cm<sup>-1</sup> to P-O-P and 547 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the bending mode of PO<sub>4</sub>.

However with the increase of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noticeable changes were observed. For sample y = 0.3 the absence of bands around 1200 cm<sup>-1</sup> indicates the non existence of P=O double bond. The absorptions associated to P-O<sup>-</sup> and P-O-P also decrease and new absorptions around 573 cm<sup>-1</sup> and 625 cm<sup>-1</sup> can be found.

In order to elucidate the co-ordination of iron in the glasses, one has to take into consideration the IR spectra of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its compounds. There are two characteristic [FeO<sub>6</sub>] octahedral bands,  $\nu_3$  at 580-550 cm<sup>-1</sup> and  $\nu_4$  at 470 cm<sup>-1</sup>. The vibrations of [FeO<sub>4</sub>] tetrahedra are at 660-625 cm<sup>-1</sup> [9]. The values of these two frequencies can not be distinguished due to their proximity and broadening of the bands in amorphous samples. For sample with y = 0.3 the broad absorption around 573 cm<sup>-1</sup> associated to [FeO<sub>6</sub>] octahedra is present. More precise conclusions may be drawn on the basis of Mössbauer results as it will be discussed ahead.

Figure 2 also shows the infrared spectra for samples with y = 0.4 and 0.5 which present crystalline phases. The absorptions in the region of 1210 cm<sup>-1</sup> to 962 cm<sup>-1</sup> are associated to vibrations of the PO<sub>4</sub> tetrahedra. The presence of the absorption bands at 587 cm<sup>-1</sup>, 503 cm<sup>-1</sup> and 480 cm<sup>-1</sup> is an indication of the existence of octahedral iron polyhedra

[FeO<sub>6</sub>]. The absorption around 625 cm<sup>-1</sup>, may be ascribed to the vibrations of [FeO<sub>4</sub>] tetrahedra or to the ν<sub>4</sub> mode of PO<sub>4</sub> which is around 600 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3 Mössbauer Spectroscopy

In figure 3 are shown the Mössbauer spectra for samples with y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5. All the spectra can be interpreted as the superposition of two broad doublets. The more intense doublet can be assigned, based on isomer shift and quadrupole splitting values, to high spin Fe<sup>3+</sup> (ferric iron), and the less intense to high spin Fe<sup>2+</sup> (ferrous iron)[10]. We used a set of 60 Lorentzian doublets, 30 to fit the contribution to the spectrum due to Fe<sup>3+</sup> and 30 for Fe<sup>2+</sup>. The Lorentzian half width has been fixed to 0.12 mm/s, which is typical of a spectrum of standard metallic iron. The Mössbauer spectra for samples with y = 0.5 and 0.4 show, besides the paramagnetic doublets, a magnetic sextet component assigned based on hyperfine magnetic field (B<sub>hf</sub> = 52 tesla) to hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (see figure 4 (a) and (b)). It is worth mentioning that, for all samples, we also recorded the high velocity spectra (± 10 mm/s) to check the possibility of magnetic phases precipitation. Figure 4 (c) shows the high velocity spectrum for the y = 0.3 sample where can be seen that there is no magnetic component.

In table I are listed the Mössbauer parameters, isomer shift(δ), the most probable values of quadrupole splitting (Δ<sub>max</sub>) and relative area population obtained from the fit. According to Dyar [11] the Fe<sup>3+</sup> ions in an octahedral co-ordination, present the Mössbauer parameter isomer shift (δ) with values between 0.35 to 0.55 mm/s relative to metallic iron, whereas for a tetrahedral co-ordination the δ value is between 0.20 and 0.30 mm/s. For the Fe<sup>2+</sup> ions, values of δ below 1.0 mm/s relative to metallic iron, are associated to tetrahedral co-ordination and values of δ above 1.0 mm/s are associated to octahedral co-ordination. The Mössbauer parameter quadrupole splitting (Δ) is also useful for evaluating the co-ordination number since a distorted tetrahedral site is characteristically less symmetric than a distorted octahedral site, therefore different values of Δ should be obtained. However it is observed [11] that co-ordination number should be primarily determined from δ values. In our case (see table I ), for the Fe<sup>3+</sup> ion, the values of δ ranges from 0.34 to 0.4 mm/s and for the Fe<sup>2+</sup> ion the values are in between 0.98 to 1.21 mm/s. Therefore we can assume that both ions are at sites of distorted octahedral co-ordination, i. e. they are network modifiers (NWM). The quadrupole splitting values are also in agreement with this interpretation. For the case of

$\text{Fe}^{2+}$  the parameter  $\delta$  increases as  $y$  changes from 0.1 to 0.3. This might be attributed to an increase of the ionicity due to an increase of the Fe-O bond length.

Figure 3 also shows the probability distributions of the Lorentzian doublets versus quadrupole splitting for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions in samples with  $y$  ranging from 0.1 to 0.5. As we can see the distributions show different relative maxima of quadrupole splitting distribution ( $\Delta_{\text{max}}$ ), which are associated to different distortions of the octahedral symmetry around the iron ions. The position of the  $\Delta_{\text{max}}$  represents the most probable value of the quadrupole splitting of the site. Under this interpretation, for samples with  $y = 0.1$  the ferrous iron ions which are just 12% of the total iron, occupy three distinct sites. The site with  $\Delta_{\text{max}} = 2.64$  mm/s is the one with highest probability. The ferric iron ions in this sample ( $y = 0.1$ ) (88% of total iron) show an unresolved quite broad distribution with  $\Delta_{\text{max}}$  around 0.60 mm/s. For sample with  $y = 0.2$  the  $\text{Fe}^{2+}$  quadrupole distribution shows several sites, however the site with highest probability has  $\Delta_{\text{max}} = 1.95$  mm/s. The distribution for the  $\text{Fe}^{3+}$  in the sample with  $y=0.2$  is broader than in sample with  $y=0.1$ . For sample with  $y=0.3$  the  $\text{Fe}^{3+}$  distribution is even more broader than in samples with  $y = 0.1$  and  $0.2$  and the  $\text{Fe}^{2+}$  ions are still distributed in several sites, one quite broad with  $\Delta_{\text{max}}$  around 1.98 mm/s. As it can be observed, in figure 3, when the iron concentration increases, from 0.1 to 0.3, both  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  distributions became more and more broad and yet the most probable value in the  $\text{Fe}^{2+}$  distribution moves to lower values. These are evidences that the distortion and non uniformity, either structural and/or chemical, at the octahedral sites increased. For samples with  $y = 0.4$  and  $y = 0.5$ , when we have a glass ceramic material as detected by infrared and X-ray powder diffraction, the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  paramagnetic components show distributions with very narrow peaks indicating, in agreement with the other techniques, the presence of iron ions at sites with a quite uniform structural and chemical vicinity. For the case of paramagnetic  $\text{Fe}^{3+}$  the distribution has three distinct narrow peaks which could not be ascribed, based on Mössbauer parameters, to any crystalline phase. However, since X-ray powder diffraction results indicate the presence of  $\text{LiFePO}_4$  which is an  $\text{Fe}^{2+}$  compound, and as the Mössbauer spectrum shows a very narrow  $\text{Fe}^{2+}$  distribution, with  $\Delta_{\text{max}} = 2.97$  mm/s, we can ascribe this component to the crystalline phase tryfilite ( $\text{LiFePO}_4$ ).



From table I is also clear that the  $\text{Fe}^{2+}$  population increases with the increase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration. Measurements of the DC conductivity of these samples suggests that the population of the ferrous iron is directly associated to the conduction mechanism [12]. The next step of the experimental work is to study the AC and DC conductivity associated to the structure of the niobate glasses in the presence of ferric and ferrous iron ions.

#### 4. CONCLUSION

Iron Niobophosphate glasses  $[0.1\text{Nb}_2\text{O}_5, 0.4\text{P}_2\text{O}_5, 0.5\text{Li}_2\text{O}] y\text{Fe}_2\text{O}_3$  with  $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$  (mol%) were studied using Mössbauer spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction. High spin  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral coordination is present in all samples. Our results suggest that high  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  concentration ( $y > 0.3$ ) leads the iron to less distorted sites where the crystallisation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiFePO}_4$  was observed. The limit of solubility of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in these glasses is shown to be above 30 mol% The increase of  $y$  also leads to the increase of  $\text{Fe}^{2+}$  population. The study of the structure of iron niobophosphate glasses is very important in view of recent optoelectronic and non linear optical device applications of niobate glasses.

#### Acknowledgements

This work was partly sponsored by FINEP, CNPq, (Brazilian agencies). We gratefully acknowledge the Centro de Tecnologia da Unifor UNIFOR (Universidade de Fortaleza) and NUTEC for the use of their laboratories for sample preparation.

#### REFERENCES

- 1-E.M.Vogel, J. Am. Ceram. Soc. 72(1989)719 , E.M.Vogel , S.G.Kosinski , D.M.Krol , J.L.Jackel , S.R.Friberg , M.Oliver , J.D.Powers ; J.Non Cryst. Solids 107(1989)244
- 2-C. J. de Oliveira et al. J. Mater. Sci. 28(1993)4305
- 3-T. Komatsu et al. , J.Non Cryst.Solids 135(1991)105
- 4- M.M.Abouelleil , F.J. Leonberger , J. Am. Ceram. Soc. 72(1989)1311



- 5-E.B.de Araujo, J.A.C.de Paiva, A.S.B.Sombra , J. Phys : Condens. Matter 7(1995)9723
- 6-B. V. R. Choudari, K. L. Tan, W. T. Chia, R. Gopalakrishnan J. Non Cryst. Solids 128 (1991) 18-29
- 7-D.E.C. Corbridge and E.J. Lowe ,J.Chem. Soc.(London) Part I (1954)493
- 8-K.P.Muller ,Glastechn.Ber. 42(3)(1969)83
- 9-R.Iordanova,Y.Dimitriev,V.Dimitrov,D.Klissurski J.Non Cryst. Sol. 167(1994)74
- 10-C. R. Kurkjian and E.A. Sisety ,Phys. Chem. Glasses 9(1968)73
- 11- M.D. Dayar , J .Am. Ceram. Soc. 69(1986)C-160
- 12- A. Mogus-Milankovic , D.E. Day , J. Non Cryst. Solids 162(1993)27

#### FIGURE CAPTIONS

**Figure 1** :X-ray powder diffraction pattern at room temperature for the samples  $y=0.3,0.4$  and  $0.5$  ,( $\bullet$ )  $\text{LiFePO}_4$ .

**Figure 2**:Infrared spectra of the samples with  $y=0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5$  .The transmission scales has been displaced vertically for clarity .

**Figure 3** Mössbauer absorption spectra of samples with  $y=0.1,0.2,0.3,0.4, 0.5$  and the probability distribution of the quadrupole splitting for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Figure 4** Mössbauer high velocity (10 mm/s) absorption spectra of samples with  $y=0.5$  (a)  $0.4$ (b) and  $0.3$ (c). Theoretical fit of spectrum (c) is shown in figure 3.

sample	Site	$\Delta_{\text{ms}}$ mm/s	$\delta$ mm/s	Area (%)
y=0.1	Fe <sup>2+</sup>	2.64	0.98	12
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.37	88
y=0.2	Fe <sup>2+</sup>	1.95	1.18	10
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.34	90
y=0.3	Fe <sup>2+</sup>	1.98	1.21	13
	Fe <sup>3+</sup>	0.75	0.35	87
y=0.4	Fe <sup>2+</sup>	2.97	1.2	19
	Fe <sup>3+</sup>	0.37	0.4	73
Fe <sup>3+</sup> in $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	BHF=52T			8
y=0.5	Fe <sup>2+</sup>	2.97	1.2	20
	Fe <sup>3+</sup>	0.37	0.4	70
Fe <sup>3+</sup> in $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	BHF = 52T			10

**Table 1: Mössbauer parameters as obtained by the Normos fitting program. Table shows the more probable values of quadrupole splitting ( $\Delta_{\text{ms}}$ ), isomer shift ( $\delta$ ) and the absorption relative area % [(\*) $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic phase].  $\delta$  is measured relative to metallic iron.**

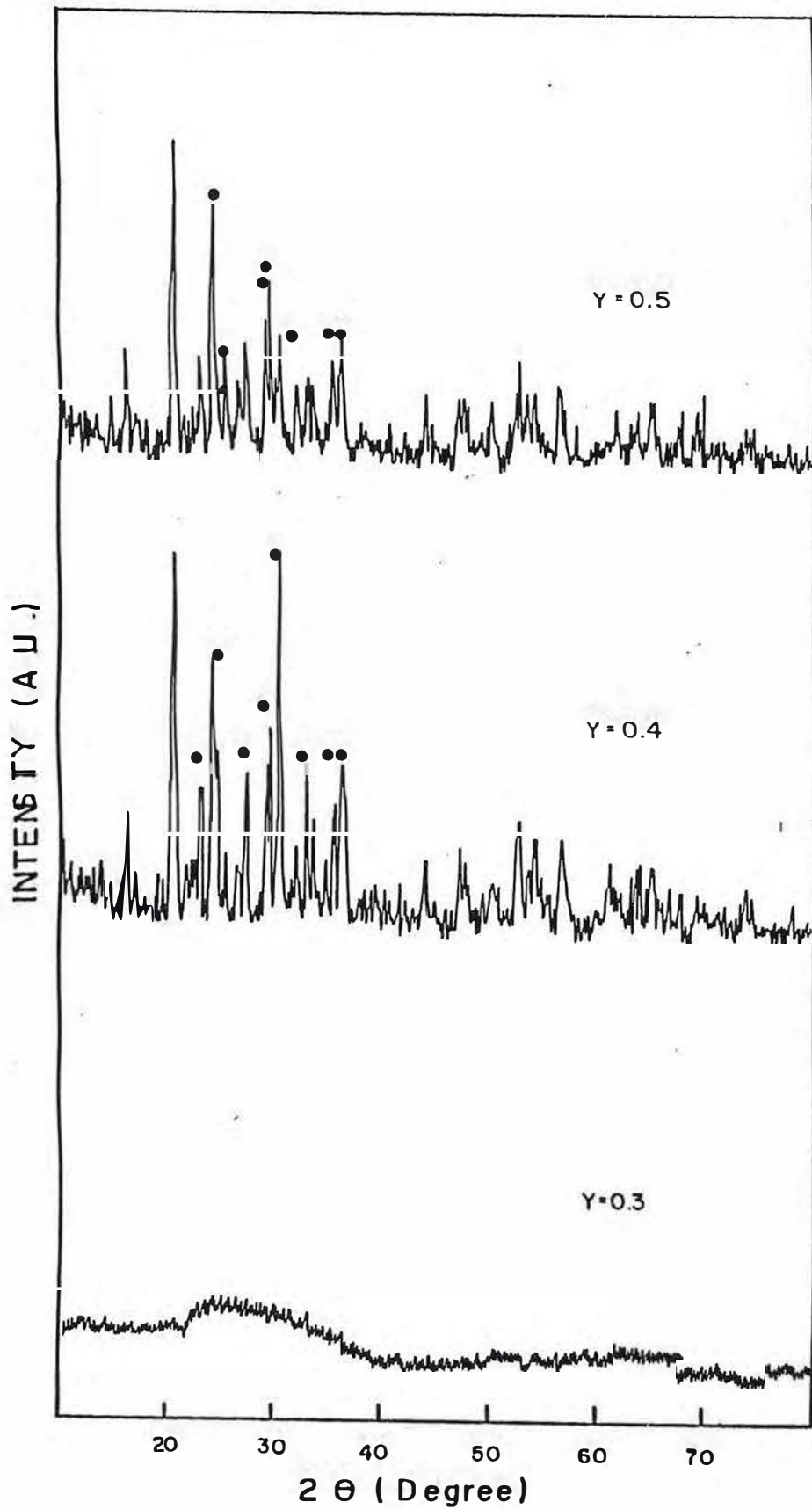


FIGURA 1

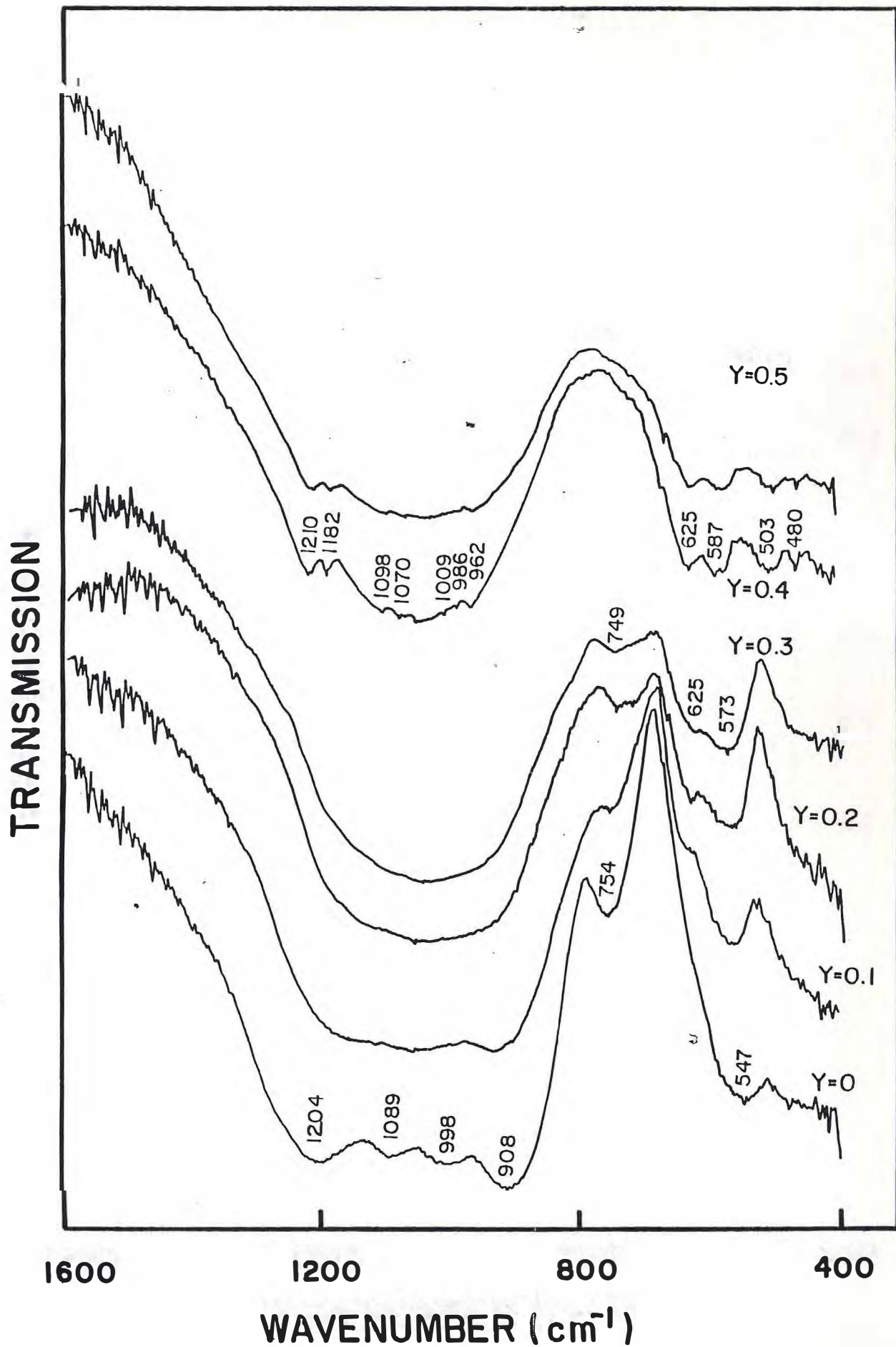


FIGURA 2

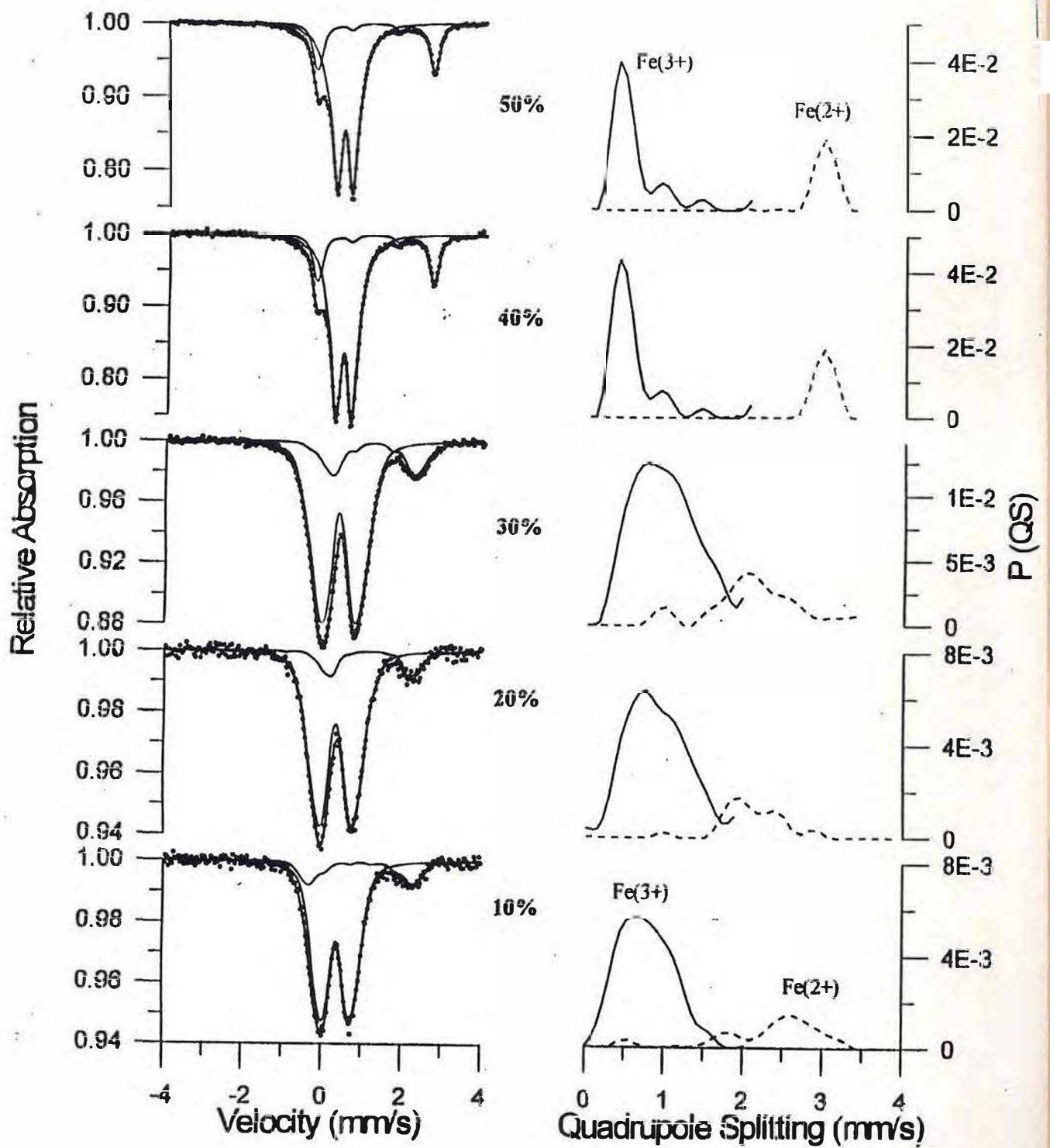


FIGURA 3



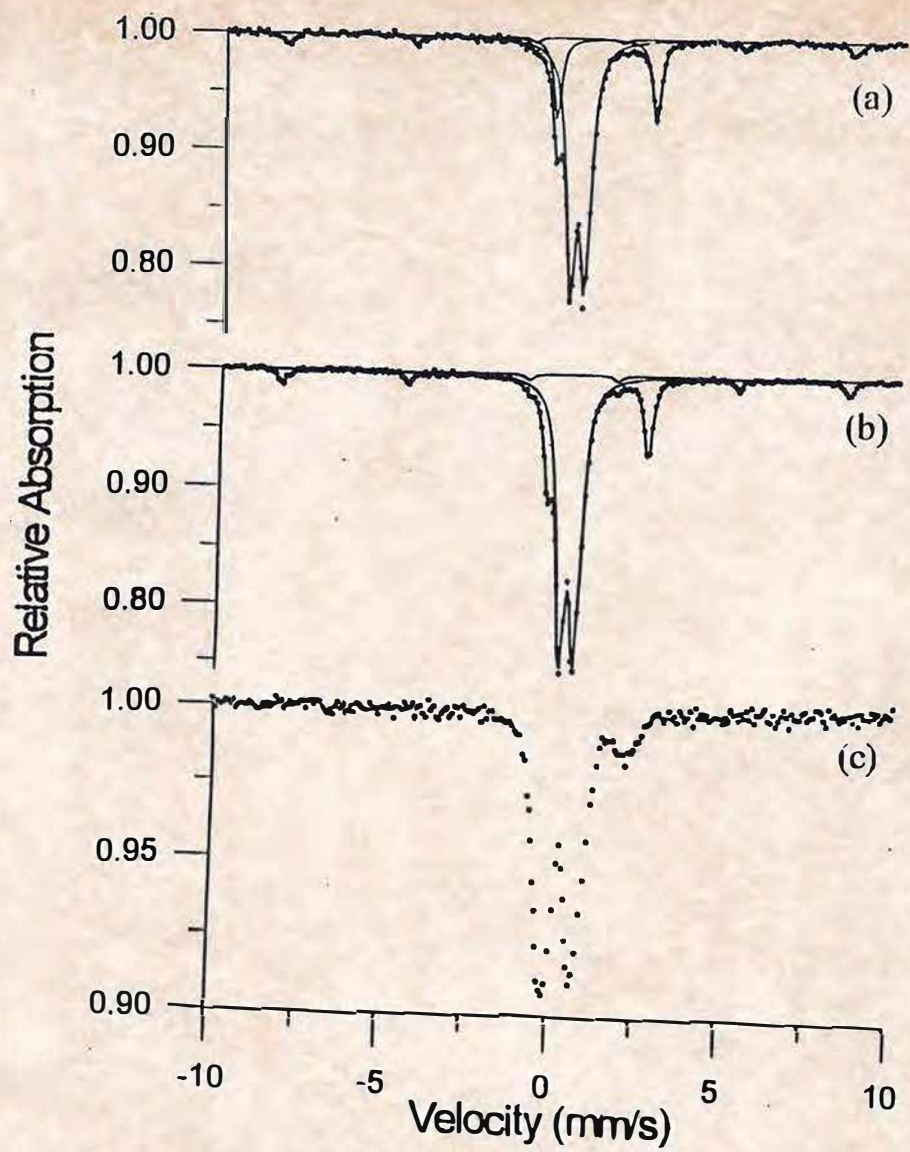


FIGURA 4