

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE NIOBATO DE
LÍTIO(LiNbO_3) EM VIDROS NIOBATOS POR
ESPECTROSCOPIAS RAMAN, INFRAVERMELHO,
MÖSSBAUER E FUNÇÃO DIELETRICA COMPLEXA**

AUTOR: Emerson Ferreira de Almeida

Orientador: Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

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)

A446e Almeida, Emerson Ferreira de.

Estudo da cristalização de niobato de lítio (LiNbO₃) em vidros niobatos por espectroscopias Raman, infravermelho, Mossbauer e função dielétrica complexa / Emerson Ferreira de Almeida. – 1997.
102 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1997.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Niobatos. 2. Lítio. 3. Raman, Espectroscopia de. 4. Mossbauer, Espectroscopia de. I. Título.

CDD 530

**Estudo da cristalização de Niobato de Lítio(LiNbO₃)
por espectroscopias Raman, infravermelho, Mössbauer
e Função dielétrica complexa**

*em vidros
niobatos*

Por

Emerson Ferreira de Almeida

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do
grau de mestre em Física


Prof. Antônio Sérgio Bezerra Sombra
Universidade Federal do Ceará


Prof. Miguel Antônio Borges de Araújo
Universidade Federal do Ceará


Prof. Younes Messaddeq
Universidade Estadual Paulista

Aprovada em 12 de dezembro de 1997

Aos meus pais
e a Katarina

Agradecimento

Quando realizamos um trabalho da natureza do que será exposto nas páginas seguintes, vemos muito eventualmente a necessidade da ajuda de outras pessoas que, com seus conhecimentos, nos socorrem nos momentos de dúvida e necessidade. Aqui estou para agradecer a estas pessoas, que contribuíram em maior ou menor grau para o bom término deste trabalho. Primeiramente gostaria de agradecer ao Professor. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, meu orientador nesta dissertação, que propôs o seu tema assim como indicou sempre os caminhos mais favoráveis para o seu melhor desenvolvimento, guiando-me com sabedoria e experiência. Aos professores Luiz Carlos Campelo Cruz, José Airton de Paiva, Gregory Surdutovich e Alexander Ghiner pela experiência e disciplina de trabalho transmitidos. Ao professor Miguel Antônio Borges de Araújo pelo interesse contagiante e orientação nas medidas e Reginaldo de Sousa Figueiredo e Tereza Verônica Vieira pelas discussões e orientação nas medidas Mössbauer. Ao professor Antônio Fernandes Siqueira pelas aulas inspiradoras e estimulantes. Ao professor Josué Mendes Filho pela liberdade, confiança e decisão. Aos professores José de Arimatea e José Marcos Sasaki pelo trabalho de raios-x nas amostras. Ao professor Abdelhamid Messai pelas fotografias das amostras. Ao caro amigo professor Raimundo Nogueira pelo incentivo e realismo. A todos os colegas estudantes, como eu, dos cursos de graduação e pós-graduação da Física, Rinaldo, André Vieira, Willian, Adriano Sousa, Newton Barbosa, Adriano Mesquita, Igor Vasconcelos, Francisco Wellington, Deusdedit Medeiros, Francisco Sales, Wilson Junior, Wandenberg, Bosco, Milton, Ricardo Felipe, Eduardo Sousa e particularmente ao Draulio Barros pela ajuda nos trabalhos de confecção das amostras e tratamento de dados. E á queles que estão

distantes; Pimentel, Carlos Alberto(Carlinhos) e Eudes, que muito me inspiraram. A Joana e João Guilherme pelo acesso e auxílio ao equipamento de preparação de amostras do Laboratório de filmes finos. A Ana Cleide, Rejane e Almiram pelo trabalho na pós-graduação. A Creusa, Valeria, Regina e Elias pelo trabalho na secretaria. A Dona Vera e ao Benício pelo trabalho na Biblioteca da Física. A equipe da oficina mecânica e da criogenia da Física, Sales, "Piau" e Mazinho pelo trabalho de confecção de peças.

A equipe do setor de química do NUTEC, nas pessoas da Ieda, Ana e Solange, pelo empréstimo de seus equipamentos e instalações para confecção de amostras assim como pela sua paciência e compressão. A direção do centro de ciências e tecnologia da Universidade de Fortaleza(UNIFOR) assim como a coordenação do curso de engenharia mecânica da mesma Universidade, pelo uso das instalações e equipamentos para o trabalho de confecção de amostras. Ao professor Ícaro, do departamento de Química Inorgânica e à Tereza(TeTê) pelo trabalho de infravermelho nas amostras.

Ao professor Petronio e a professora Beatriz do curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual do Vale do Acaraú pela ajuda e compreensão. Aqui agradeço a todos que de alguma forma ajudaram a realização não só, deste trabalho, como de minha formação.

Resumo

Neste trabalho a família de vidros lítio-nióbio-fosfatos $0.5\text{Li}_2\text{O} : (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{Nb}_2\text{O}_5 : y\text{Fe}_2\text{O}_3$, com $0 < x < 0.5$ (mol %) e $y = 0$, $y = 0.02$, $y = 0.05$ e $y = 0.1$ (mol %), foram preparadas usando-se a técnica do resfriamento rápido e estudadas usando-se Espectroscopia Infravermelho, Espectroscopia Mössbauer, Espalhamento Raman, Difração de raios x, DSC e Função Dielétrica Complexa. Estas técnicas nos trazem novas informações sobre a Cristalização de Niobato Lítio (LiNbO_3) nas amostras com alto teor de Nióbio, desta família de vidros.

Abstract

In this work the glass family $0.5\text{Li}_2\text{O} : (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{Nb}_2\text{O}_5 : y\text{Fe}_2\text{O}_3$, with $0 < x < 0.5$ (mol %) and $y = 0, y = 0.02, y = 0.05, y = 0.1$ (mol %) was prepared using the melt quenching technique and studied using infrared spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, Raman Scattering, x-ray diffraction, Complex Dielectric Function and DSC. The use of these techniques gives new informations about the crystallization of Lithium Niobate (LiNbO_3) on the samples with high concentration of niobium in this glass family.

Índice

Capítulo 1: Introdução	01
1.1 O Vidro	01
1.2 A transição Vítreá	04
1.3 Condições de vitrificação	06
1.4 Preparação das amostras	08
1.5 Técnicas utilizadas	10
Capítulo 2: Difração de raios-x	12
2.1 Raios-x	12
2.2 Procedimento experimental, resultados e discussão	15
2.3 DSC	20
2.4 Conclusões	26
Capítulo 3: Técnicas vibracionais: Infravermelho e Raman	27
3.1 Introdução	27
3.2 Aspectos vibracionais da matéria: Infravermelho e Raman	27
3.3 Espectro vibracional de moléculas, cristais e sólidos	30
3.3.1 Vibrações moleculares e o modelo do oscilador anarmônico	31
3.3.2 Vibrações cristalinas	33
3.3.3 Propriedades vibracionais dos materiais amorfos	33
3.4 Procedimento experimental, resultados e discussão	34

3.5 Conclusões	44
Capítulo 4: Estudo Mössbauer	45
5.1 Introdução ao efeito Mössbauer	45
5.2 Efeito Mössbauer	47
5.3 Espectro Mössbauer	53
5.4 Propriedades Nucleares do ^{57}Fe	54
5.5 Parâmetros Mössbauer	55
5.5.1 Interações Hiperfinas	55
5.5.2 Deslocamento isomérico	56
5.5.3 Desdobramento Quadrupolar(ΔE_0)	57
5.6 Procedimento experimental, resultados e discussão	58
5.7 Conclusões	65
Capítulo 5: Função Dielétrica Complexa	66
6.1 Introdução	66
6.2 Procedimento experimental, resultados e discussão	73
6.3 Conclusões	80
Capítulo 6: Conclusões Gerais	81
Referências	83
Apêndice: Trabalhos publicados, aceitos para publicação e apresentados em Congressos	88

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas o vidro tem despertado grande interesse dos pesquisadores, particularmente os vidros ópticos são muitas vezes empregados como material fotônico não linear (1-5). Muitos estudos estão sendo realizados para o aproveitamento tecnológico destas propriedades. Um exemplo bastante ilustrativo é o dos vidros silicatos em que a participação do Nb_2O_5 mostrou-se útil no desenvolvimento de novos materiais com alta susceptibilidade ótica (6) e lasers de alto parâmetro de emissão estimulada (7). Estes resultados científicos e tecnológicos estimularam a preparação deste trabalho, pois o estudo do surgimento de um material de uso tecnológico ($LiNbO_3$) em materiais não-cristalinos torna interessante a caracterização deste material.

1.1 O vidro

O vidro é um sólido sem estrutura definida, muitas vezes citado como sendo um líquido super resfriado. Sólido amorfo também é uma denominação usual para designar este tipo de material, pois amorfo designa os materiais que não possuem simetria de longo alcance, os pós de cristais também são considerados amorfos mas os vidros são conhecidos como verdadeiros sólidos amorfos. Aqui, em todos os casos, sólido é entendido como um material rígido que não flui quando sujeito a forças moderadas(8). Para o homem comum o vidro é um material transparente e incolor que pode ser quebrado com alguma facilidade, eventualmente ele pode se apresentar com outras cores como nas garrafas de cerveja e champagne ou nos pratos pirex e mais notadamente nos vitrais. Mas esta é apenas a forma

mais comum de vidro usado hoje e que ainda é, basicamente, o mesmo vidro que nossos antepassados usaram.

A história do vidro é muito antiga começando com as rochas de obsidiana formadas em erupções vulcânicas ao longo da história geológica da terra, ela entra na vida do homem, no período neolítico com a confecção de pontas de flechas e lanças, para caçar, e de facas para cortar a caça e prepará-la para a alimentação, mas neste caso o homem pré-histórico usava a rocha praticamente pronta da natureza, lascando-a eventualmente para esta tornar-se útil a seus propósitos, muito diferente da atitude de alguns povos dos períodos iniciais da história, que preparavam o vidro, eles mesmos, para uso na confecção de utensílios ornamentais. Provavelmente a técnica foi descoberta na Mesopotâmia a cerca de 6000 anos, mas os povos que mais se notabilizaram pelo confecção de objetos com vidro foram os Fenícios e os Egípcios. Estes vidros eram basicamente constituídos de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ com a adição de outros compostos para torná-los coloridos ou mais escuros, esta composição é a mesma que ainda é usada nos vidros industriais de hoje em dia. Sua importância na história da ciência pode ser contada pelos diversos aparelhos e técnicas que este material tornou possível, como as lunetas de Galileu e posteriores ou o microscópio de Leeuwenhoek, que usam lentes de vidro, que são usadas também em óculos para corrigir defeitos de visão desde o século XII, sendo estes um dos seus mais produtivos usos, além é claro dos materiais para laboratórios de química e, comercialmente, para os recipientes de bebidas, lustres e outros ornamentos. Hoje em dia além dos usos “clássicos”, vidros especiais tem uma série de outros usos na nossa civilização, indo das janelas de navés e estações espaciais passando pelos novos invólucros de lixo nuclear até as fibras ópticas. A variedade é tanta que cor e transparência e dureza não são mais maneiras de se reconhecer vidros hoje em dia.

A definição de vidro enfrenta varias controvérsias(9). Tem sido dadas definições que variam às vezes com o objetivo do autor; mas duas delas são comumente mencionadas: 1) um vidro é um sólido não-cristalino formado a partir de um líquido super-resfriado altamente viscoso, e 2) os líquidos que dão origem aos vidros possuem uma estrutura reticular polimerizada com baixo número de coordenação(ordem em pequenas distancias). Um terceiro ponto é, normalmente, acrescentado: sua composição é inorgânica. Este ultimo aspecto é adicionado quando se dedica especial atenção a maioria dos vidros comerciais e conduziu a definição dada pela ASTM ao vidro: *produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir o ponto de rigidez , sem sofrer cristalização.*(11) A definição 1) pode ser dita incompleta pois nos baseando apenas nela veremos que os gels também são vidros, a definição 2) deveria levar em conta a maneira como o material vítreo é preparado. Ocorre dificuldade também quando tentamos diferenciar uma estrutura não-cristalina pura de outra não-cristalina permeada pôr microcristais tendo em vista esta mesma definição. Esses materiais também podem apresentar tipos diferentes de desordem, e isso não os exclui como materiais não-cristalinos. Para evitarmos estes dilemas em torno de definições torna-se indispensável incluir na definição estrutural uma condição que determine a estabilidade energética interna do material. Durante a preparação de um sólido não cristalino este fica com um excesso de energia livre, devido ao “quenching” ou a algum outro fator externo ao material, nesta situação se diz que o material esta num estado de não equilíbrio ou metaestável, tal estado é adquirido quando o material passa pôr um fenômeno conhecido como transição vítrea. Assim uma definição que incluia a estabilidade energética do material deve levar em conta a transição vítrea pois é esta que provoca esta situação de não equilíbrio energético. Para o vidro então pode-se adotar a seguinte definição: “Um vidro é

um sólido que apresenta o fenômeno da transição vítrea” (10). Mas o que vem a ser a transição vítrea, é o que veremos agora.

1.2 A transição vítrea

Rápido resfriamento de um líquido é a maneira clássica de se obter um vidro, este rápido resfriamento deve ser tal que não ocorra cristalização do material. Neste processo o decréscimo da temperatura aumenta a viscosidade do líquido continuamente, sua rigidez aumenta, pôr conseqüência no final temos um material solido mas com excesso de energia livre. Neste processo existe uma temperatura que marca a fronteira entre um líquido super resfriado e um vidro, esta temperatura é a temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura de transformação vítrea. O processo de vitrificação é estudado fazendo-se a análise da evolução do volume específico em função da temperatura (figura 1-1). Aqui também pode ser analisada o excesso de entropia existente nos materiais vítreos(10).

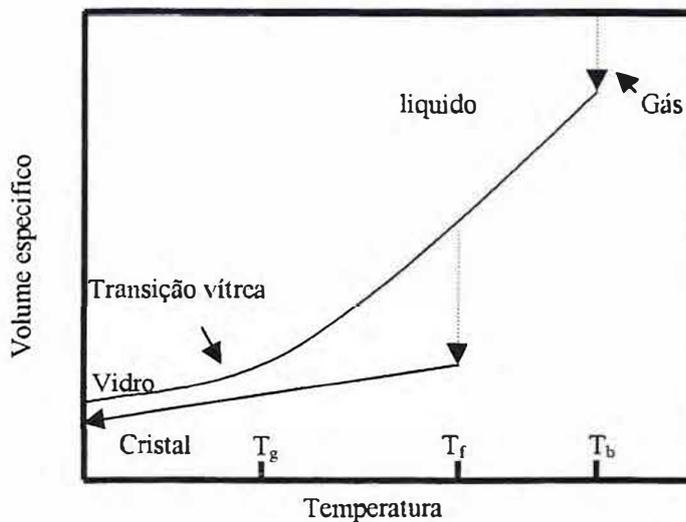


Figura 1-1: Gráfico esquemático da transição vítrea

A observação do gráfico mostra-nos que há uma diminuição do volume do líquido quando este é resfriado, este processo continua até a temperatura do material atingir T_f , a

temperatura de fusão, a partir deste ponto dois caminhos distintos podem ser seguidos: 1) O material pode se cristalizar ao passar pôr uma descontinuidade no volume, normalmente uma contração, 2) O material líquido pode passar diretamente para o estado super resfriado, tudo depende da velocidade com que o calor é retirado do material liquido. Baixando-se mais a temperatura deste líquido super resfriado, chega-se a T_g , onde pode-se dizer que o material encontra-se no estado vítreo(10). Um outro fator que influencia este processo é a mudança que pode ocorrer com T_g quando o material esta sobre pressão constante. Esta variação em T_g esta relacionada com a taxa de decréscimo da temperatura, pôr isso deve-se de agora em diante não levar em conta a temperatura de transição vítrea(T_g) mas sim o intervalo de transição vítrea [T_1, T_2]. É observado que o aumento da taxa de transição vítrea faz com que esta ocorra em uma temperatura mais próxima de T_f , que é constante em qualquer taxa desde que a pressão seja constante. A figura 1-2 ilustra esse fato graficamente.

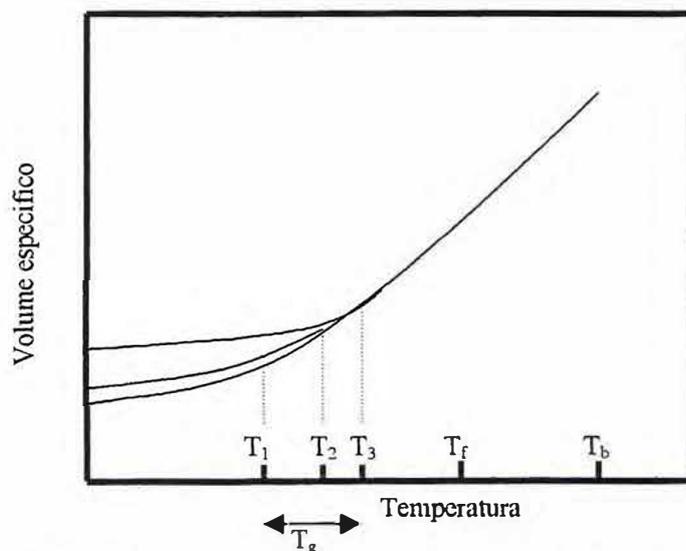


Figura 1-2: Variação da temperatura de transição vítrea com o aumento da taxa de transição vítrea

1.3 Condições de vitrificação

Considerável importância foi dada a questões como: pôr que o SiO_2 é o composto formador de vidro mais freqüente? E pôr que razão muitos óxidos, mesmo com resfriamento brusco, não formam vidros?. Após análise pormenorizada, foram propostas pôr Zachariasen(10) as seguintes regras empíricas para a formação do vidro.

Regra 1 : Cada átomo de oxigênio não pode coordenar-se com mais do que dois átomos metálicos.

(Esta regra exclui os óxidos que formam estrutura de rede.)

Regra 2 : Os átomos metálicos devem ter um baixo numero de coordenação.

(Esta regra exclui os óxidos com ligações fortes.)

Regra 3 : Os poliedros de oxigênio ligam-se somente através dos vértices e não pelas faces ou arestas.

Regra 4 : Três ou mais vértices de cada coordenação poliédrica precisam ser compartilhados(Esta regra também assegura a polimerização de uma estrutura de rede tridimensional.)

Poucos óxidos reúnem todos esses requisitos. É impossível para os óxidos de metais monovalentes ou bivalentes fazê-lo pois falta-lhes o necessário numero de oxigênios para o desenvolvimento de uma rede. Além do mais os óxidos R_2O_3 podem formar uma rede somente se o átomo metálico for suficientemente pequeno para permitir unidades triangulares de coordenação. O boro é o único elemento do Grupo III que pode formar coordenação de 3:2 com o oxigênio, i.é, três átomos de oxigênio circundam cada átomo de boro e dois átomos de boro associam-se a cada átomo de oxigênio. Sob condições favoráveis, o alumínio, com sua coordenação iônica tetraédrica, pode entrar numa estrutura de vidro. Os óxidos das fórmulas R_2O_5 e RO_2 são os mais suscetíveis a formação de vidro;

SiO₂, GeO₂, P₂O₅ e As₂O₅ formam estruturas vítreas. Os outros elementos dos grupos IV e V, tem um numero de coordenação muito elevado (tanto o numero de coordenação 6 como o 8 são comuns). Além disso, os óxidos dos elementos dos grupos VI e VII apresentam elevados números de coordenação ou formam íons poliatômicos não polimerizados, tais como o ClO₄⁻ e SO₄²⁻.

Alem dos óxidos B₂O₃, SiO₄, BeF₂, GeO₂, P₂O₅ e As₂O₅, que são conhecidos como *formadores de rede*, diversos óxidos podem, em condições adequadas, ingressar numa rede existente. A alumina é o exemplo mais comum, pois os íons-alumínio são pequenos e podem substituir alguns dos íons-silício nas posições tetraédricas. Outros íons que se comportam de maneira semelhante ao alumínio são o zircônio, o vanádio, o titânio, o antimônio e o chumbo. Com base nas regras de Zachariasen, cada um desses elementos tem uma probabilidade marginal de se comportar como formados de rede. Outros óxidos são grandemente utilizados nos vidros, incluindo-se entre outros Li₂O, Na₂O, K₂O, CaO, BaO, MgO, PbO e os óxidos de terras raras. Eles são conhecidos como *deformadores de rede* devido ao fato de eles abrirem as estruturas tridimensionais, como mostrado na figura 1-3 e

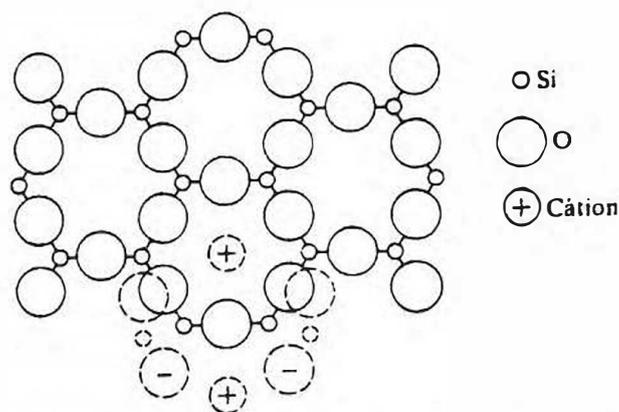


Figura 1-3: Depolimerização através de cátions. Linhas cheias: posições originais. Linhas tracejadas: posições após a adição de Na₂O. Ref.(11)

terem uma função bem definida no vidro. Zachariasen sugeriu que os cátions deformadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso. Não somente estes óxidos contribuem para as propriedades ópticas e térmicas, razão pela qual são geralmente utilizados, como também, incrementando a fluidez do vidro, melhoram sua “operacionalidade”, (manuseio na confecção de peças e utensílios). Aqui o aumento da fluidez é devida ao efeito despolimerizador.

1.4 Preparação das amostras

Parte das amostras utilizadas neste trabalho são cristais de LiNbO_3 puros preparados usando-se o método Czochraslki de crescimento de cristais, a maior parte delas, entretanto é formada pôr materiais não cristalinos compreendendo três baterias distintas, uma com 6 amostras e outras duas com 5 amostras cada. Todas as amostras foram preparadas com fosfato de amônia monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), carbonato de lítio(Li_2CO_3), oxido de nióbio (Nb_2O_5) e oxido de ferro(Fe_2O_3), como impureza, onde a quantidade do oxido de ferro diferencia uma bateria da outra. Inicialmente as amostras são gradativamente aquecidas pôr um período de quatro horas. A finalidade deste aquecimento gradativo é liberar água e amônia do fosfato de amônia e gás carbônico do carbonato de lítio, segundo as equações:



Estas amostras não cristalinas correspondem as amostras centrais deste trabalho com fórmula dada por $0,5(\text{Li}_2\text{O}:(0,5-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Nb}_2\text{O}_5:y\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde $0 < x < 0,5$ (mol%) e y assume os valores de 0, 0,02, 0,05 (mol%) e 0,1 (mol%). Na tabela 1 vemos como as quantidades de Li_2O , P_2O_5 e Nb_2O_5 variam entre as amostras da bateria sem dopagem de ferro.

	Li_2O (%)	P_2O_5 (%)	Nb_2O_5 (%)
Amostra 1	50	50	0
Amostra 2	50	40	10
Amostra 3	50	30	20
Amostra 4	50	20	30
Amostra 5	50	10	40
Amostra 6	50	0	50

Tabela 1-1: Composição dos óxidos por amostra (Bateria 1, $y=0$)

O Ferro entra como dopante nesta mesma distribuição mas em três quantidades diferentes, fazendo assim que tenhamos mais duas baterias, com as mesmas distribuições da bateria, que chamaremos de 1, passaremos a denominar as outras então de baterias 2 e 3, e especial. A bateria 2 tem além dos componentes da bateria 1, 5% de seu peso molar em ferro e a bateria 3 possui 10% de seu peso molar em ferro, a bateria especial possui 2% de seu peso molar em ferro, as baterias 2 e 3 não possuem a amostra 6. Todas as amostras

foram fundidas em atmosfera oxidante acomodadas no interior de cadinhos de platina. Antes do “quenching” as amostras 1, 2 e 3 e 4 da bateria 1 foram fundidas a uma temperatura de 1100°C pôr uma hora, as amostras 5 e 6, desta mesma bateria, a 1200°C também pôr uma hora. As amostras com ferro precisaram de uma temperatura maior para fundir, assim as amostras 1, 2 e 3, baterias 2 e 3, foram fundidas a uma temperatura de 1200°C pôr uma hora, as amostras 4 e 5, baterias 2 e 3, a 1300°C pôr uma hora, a amostra 6, destas mesmas baterias, não fundiu devido a limitações técnicas dos fornos usados, como o limite de temperatura máxima que era inferior ao da temperatura de fusão das amostras com altos teores de nióbio e ferro .

1.5 Técnicas utilizadas

Aqui abordamos os nossos materiais vítreos com o uso de múltiplas técnicas, pois este modo de abordagem é o que se mostra mais útil quando tratamos de analisar vidros, invariavelmente uma só técnica não é suficiente para nos fornecer muitas informações acerca deste tipo de material, informações como seus componentes, ligações e tipos de estruturas moleculares presentes.

No capítulo 2, onde após uma breve discussão sobre raios-x, veremos a identificação de estruturas cristalinas particularmente LiNbO_3 na matriz vítrea das amostras com alto teor de nióbio, além de classificarmos com segurança os vidros e vitro-cerâmicas presentes em cada bateria estudada. Neste mesmo capítulo será feita uma breve discussão dos resultados de DSC nas amostras vítreas das baterias 1, 2 e 3. No Capítulo 3 faremos uma breve discussão sobre modos normais e técnicas vibracionais. Modos de vibração de estruturas básicas são identificados nos vidros e vitro-cerâmicas e com o aumento da concentração de Nióbio vemos a modificação destas estruturas. Com a difração de raios-x conseguimos

estabelecer algumas estruturas, com o infravermelho e o Raman estudamos absorções de energia de ligações químicas particulares e obtivemos mais pistas sobre os materiais contidos nas amostras. No capítulo 4 serão tratados os estudos de espectroscopia Mössbauer feitos nas amostras dopadas com ferro, saliento a importância deste capítulo para compreendermos um pouco a papel do ferro neste tipo particular de estrutura vítrea pois a espectroscopia Mössbauer nos fornece informações sobre sua coordenação e valência. O capítulo 5 é destinado ao estudo de algumas das amostras como ressoadores acústicos usando-se a técnica da função dielétrica complexa, as amostras foram estudadas em seu estado natural e após alguns alinhamentos de campo elétrico, que permitiram a orientação molecular dos cristais presentes. O resultado será comparando com as análises equivalentes em cristais de LiNbO_3 . O capítulo 6 é destinado as conclusões gerais do trabalho, relacionando as conclusões dos capítulos anteriores.

Capítulo 2

Difração de raios-x

2.1 Raios-x

Os raios-x são produzidos quando elétrons dotados de alta velocidade são detidos por um alvo específico, no caso uma placa metálica. No caso da investigação de estrutura de materiais, precisamos ter o comprimento de onda da ordem das distâncias entre os átomos, pois se o comprimento de onda for menor esta passará pela estrutura como se fosse transparente e no outro extremo um comprimento de onda maior será refletido pelo material a ser analisado. O comprimento de onda adequado pode ser conseguido se a placa alvo dos elétrons de alta velocidade for de cobre, que quando atingido emite uma linha de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha)$.

Existe, basicamente, duas formulações para a difração de raios-x por cristais a devida a M. V. Laue e a devida a W. H. Bragg e W. L. Bragg. Aqui faremos uma breve introdução à segunda formulação, a de Bragg, pois além desta ter sido a utilizada para no nosso estudo sua formulação simples faz dela uma ótima ferramenta para entendimento da ação dos raios x como meio de investigação da matéria.

Em 1913 W. H. e W. L. Bragg descobriram que as substâncias cujas formas microscópicas são cristalinas possuíam notáveis características de padrões de raios-x refletidos, muito diferentes daqueles produzidos por líquidos. Em materiais cristalinos, para certos comprimentos de onda e direções bem definidos, picos intensos de radiação espalhada foram observados. W. L. Bragg entendeu com isso, que um cristal é constituído

pôr planos paralelos de ions, espaçados pela distancia d (concordando com o trabalho de 1912 de P.P. Ewald que já havia sido a base teórica do trabalho de Laue) (12). As condições para um pico bem definido na radiação espalhada segundo Bragg são:

- 1). Que os raios-x devem ser especularmente refletidos pôr ions em qualquer plano e
- 2). Que os raios refletidos pôr sucessivos planos podem interferir construtivamente.

A situação de raios refletidos especularmente pôr dois planos adjuntos é mostrado na figura 2-1.

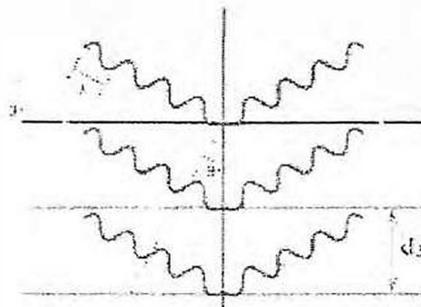


Figura 2-1: Esquema da reflexão especular entre dois planos cristalinos

A diferença de caminho entre os dois raios é igual a $2d \sin \theta$, onde θ é o angulo de incidência. Para os raios interferirem construtivamente, esta diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, nisso chegamos a condição de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-1)$$

O inteiro n é conhecido como a ordem da reflexão correspondente. Para o caso de um feixe de raios-x contendo uma quantidade de diferentes comprimentos de onda, muitas reflexões diferentes são observadas.

Aqui consideraremos o uso da difração de raios x na identificação de vidros e vitro-cerâmicas e como técnica para identificar os compostos cristalinos presentes nas vitro-cerâmicas. No caso dos vidros o espectro resultante é o mostrado pela figura 2-2 ,

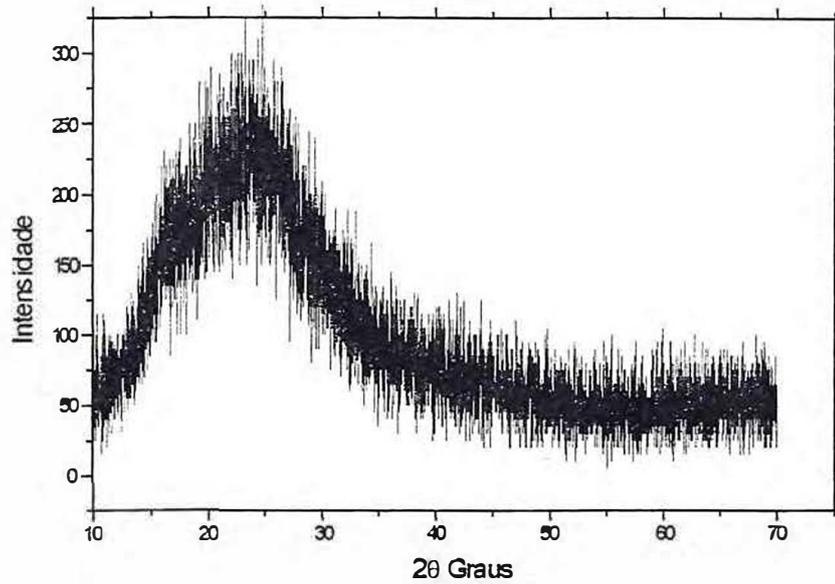


Figura 2-2: Difração de raios-x por um material vítreo

já uma vitro-cerâmica típica possui o espectro semelhante ao mostrado na figura 2-3

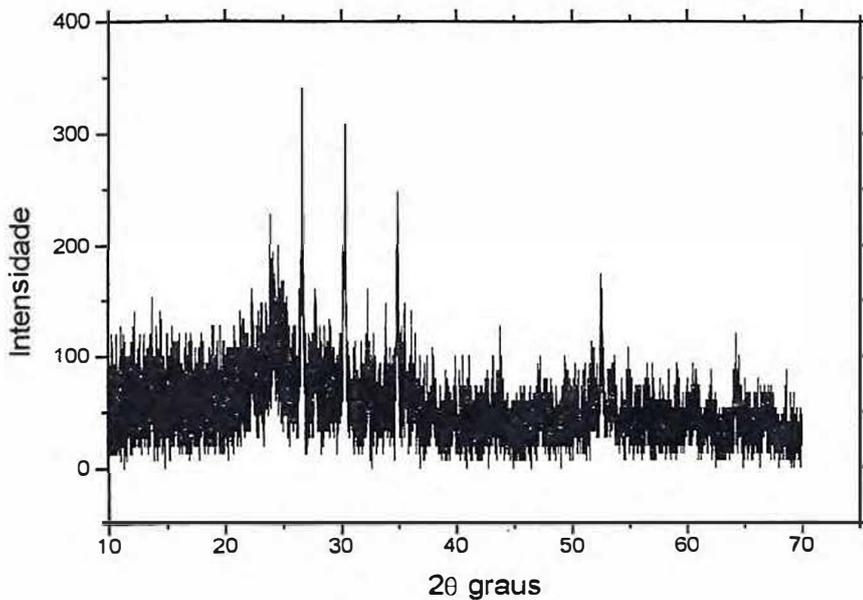


Figura2-3: Difração de raios- x de um material vitro-cerâmico

2.2 Procedimento experimental e resultados

Nesse trabalho empregamos a técnica do pó. Nesta técnica a amostra é triturada até o ponto em que tenha a consistência de um talco, em seguida uma quantidade deste pó é comprimido sobre uma placa de vidro, que em seguida é levada a câmara de difração de raios x, onde se encontra ligada fisicamente a um goniômetro que gira a amostra e registra os ângulos que depois são associados aos picos de difração num microcomputador que além disso controla e alinha todo o sistema. No nosso caso as amostras sofreram uma varredura 2θ de 10° a 70° , com razão de varredura de 1° por minuto. Os resultados deste trabalho nos mostram o efeito da mudança de concentração de Nb_2O_5 nas amostras.

A Figura 2-4 nos mostra de cima para baixo as amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da bateria 1 no estado natural, após a fusão. Aqui as amostras 1, 2 e 3 constituem um vidro, visto que não são observados picos de difração. As amostras 4, 5, e 6 constituem uma vitro-cerâmica, que é uma matriz vítrea que exhibe microcristais. Neste caso os picos de difração foram identificados como sendo das fases $LiPO_3$ e Li_3PO_4 , identificados com o símbolo \blacktriangle e $LiNbO_3$, identificados com o símbolo \bullet , note que o aparecimento de $LiNbO_3$, ocorre a medida que adiciona-se óxido de nióbio à amostra. Aqui vale comentar sobre o $LiPO_3$, o Li_3PO_4 e o $LiNbO_3$. O $LiPO_3$ (metafosfato) é um polímero inorgânico e um típico representante dos fosfatos condensados. O estado vítreo do $LiPO_3$ consiste essencialmente em longas cadeias de ânions polifosfatos. O estado vítreo é solúvel em água, enquanto, a fase cristalina é praticamente insolúvel. Na literatura são relatados diferentes pontos de fusão para o $LiPO_3$ que variam de $665^\circ C$ a $690^\circ C$. Em vidros constituídos de Li_2O e P_2O_5 , foi constatada a cristalização do $LiPO_3$ para temperaturas de $390^\circ C$. A temperatura de

transição vítrea foi medida, nestes vidros, como sendo de 305°C (13). O Li_3PO_4 .(ortofosfato) possui temperatura, de fusão, de 1250°C e é formado pela quebra das cadeias de LiPO_3 a altas temperaturas, resultando no surgimento de tetraedros isolados de PO_4^{3-} que constituirão a estrutura do Li_3PO_4 propriamente. Já o LiNbO_3 é um cristal ferroeletrico artificial, com temperatura de Curie de 1210°C , sua temperatura de fusão é de 1253°C . Em sua fase ferroelétrica LiNbO_3 exibe um eixo de rotação de ordem três em seu eixo “c”, sendo desta forma membro do sistema cristalino trigonal. O LiNbO_3 é membro do grupo pontual 3m (grupo especial R3c) e é utilizado em dispositivos opto-eletrônicos podendo ser usado em guias de ondas, chaves eletro-opticas entre outras (14-15). Voltaremos a falar dele em outro capítulo.

Na Sexta amostra o que encontramos propriamente não é um cristal na acepção da palavra mas, uma série deles espalhados por uma matriz de material vítreo, com os seus eixos orientados aleatoriamente, os resultados de raios-x mostram o espectro de um conjunto desses cristais numa orientação que tornou possível haver o espalhamento de Bragg

Na Figura 2-5 vemos as amostras 1, 2, 3, 4 e 5 da bateria dopada com 5% de Ferro após a fusão, observe que a distribuição de amostras vítreas e vitro-cerâmicas é a mesma da bateria 1 (Figura 2-4). Na Figura 2-6 vemos as amostras 1, 2, 3, 4 e 5 da bateria com 10% de ferro após a fusão, novamente vemos a mesma distribuição na característica estrutural das amostras.

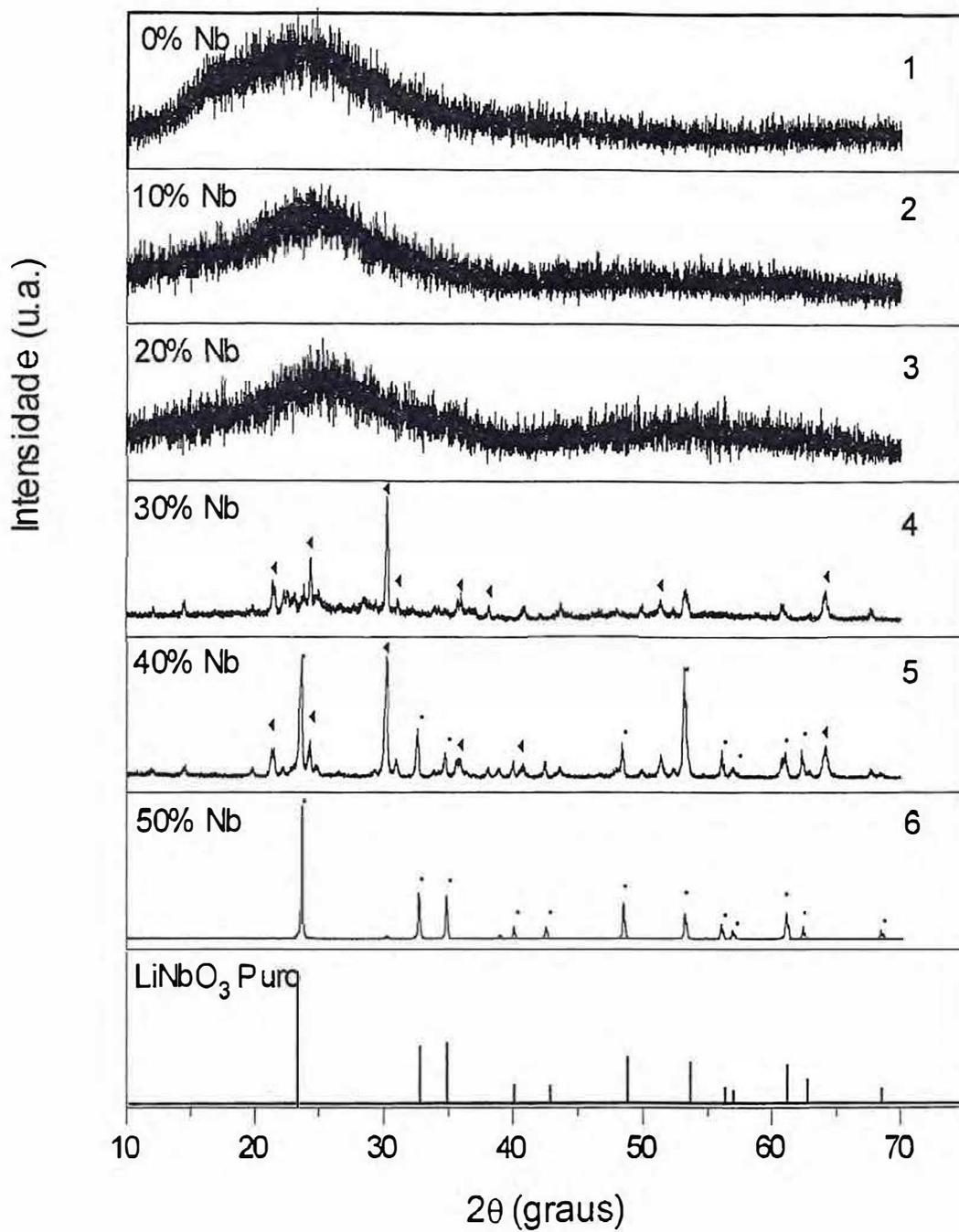


Figura 2-4: Estudo de raio-x da bateria 1 No gráfico: • LiNbO₃, e ▲ LiPO₃ e Li₃PO₄

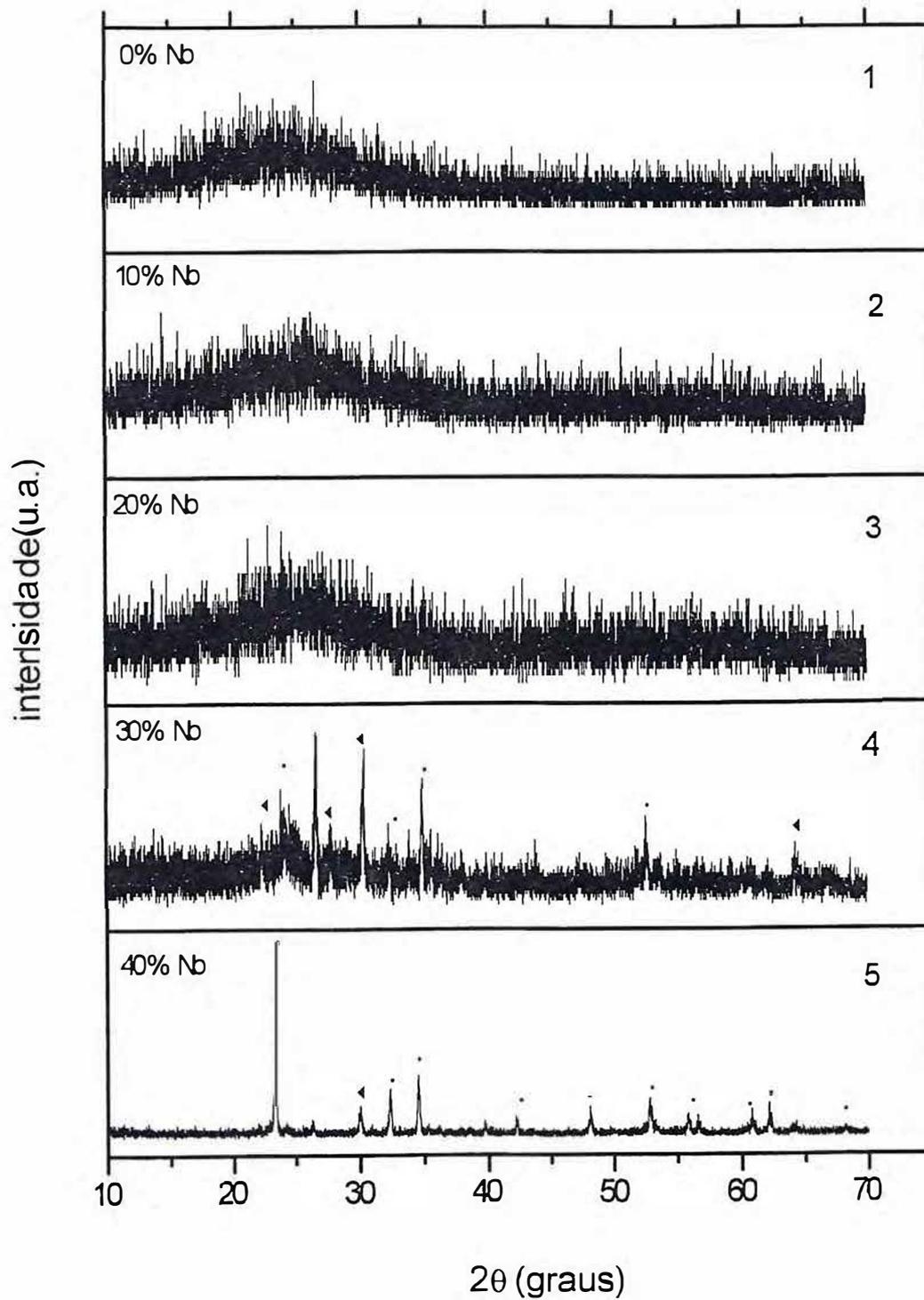


Figura 2-5: Estudo de raio-x da bateria 2. No gráfico: • LiNbO_3 , e ◀ LiPO_3 e Li_3PO_4

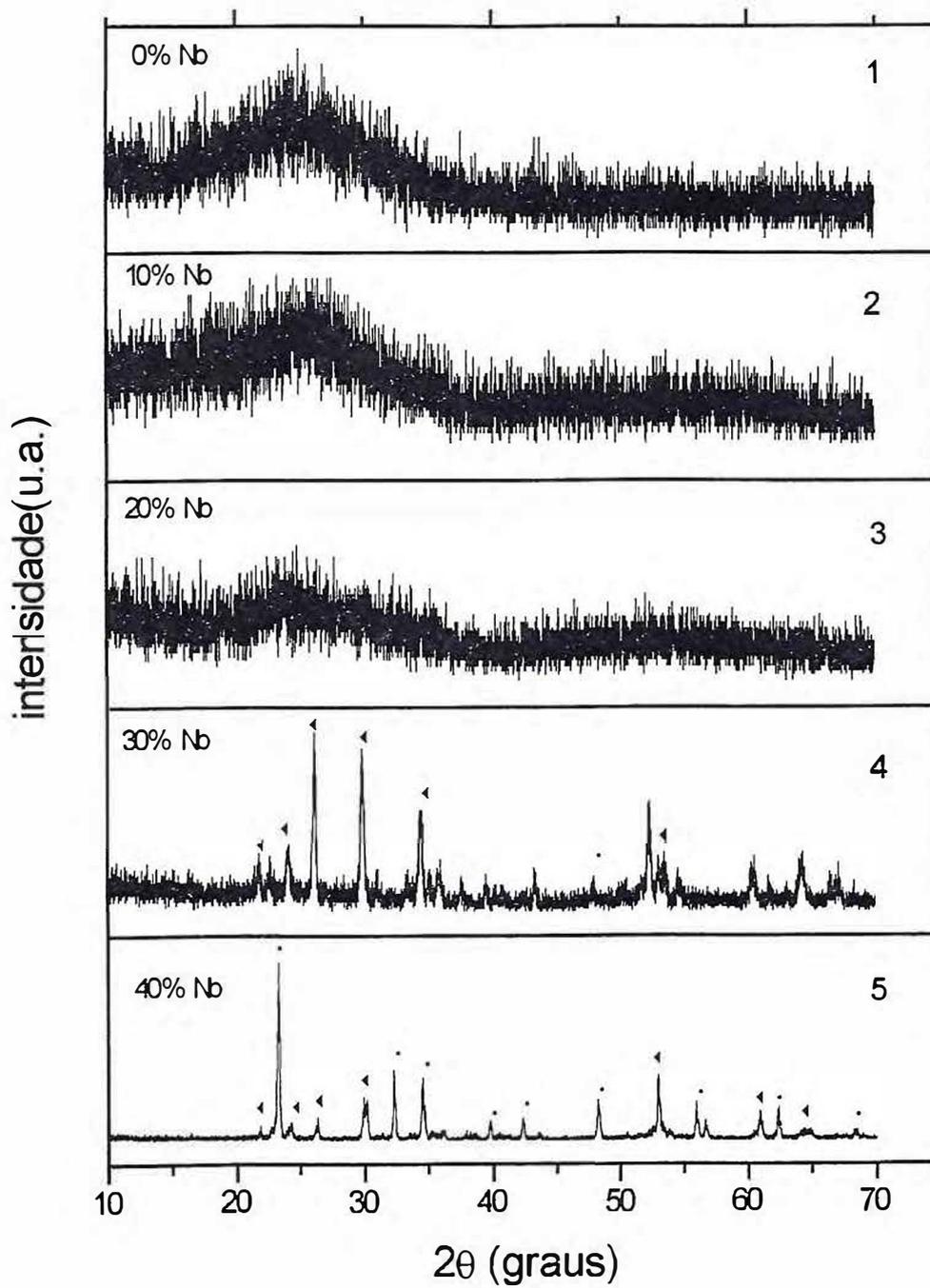


Figura 2-6: Estudo de raio x da bateria 3. No gráfico: \circ LiNbO_3 , e \blacktriangle LiPO_3 e Li_3PO_4

2.3 Medidas DSC

O DSC, sigla de Differential Scanning Calorimetry(16), é baseada na diferença de potencial existente entre dois termopares fixos a dois porta-amostras iguais. Antes do experimento um dos porta-amostras é preenchido com uma porção da amostra a ser analisada enquanto que no outro(referencia) é colocado um material inerte termicamente para a montagem de uma linha de base

É obtido um gráfico dQ/dt versus T , onde Q é a quantidade de calor e T é a temperatura, A medida é realizada tal que um valor de dQ/dt positivo corresponde a uma transformação endotérmica na amostra e um valor negativo a uma transformação exotérmica. Aqui as medidas foram feitas a atmosfera oxidante tendo no porta-amostras de referencia alumina, (Al_3O_2) num aparelho NETZSCH STA-409 O valor de T_g , temperatura de transição vítrea pôr exemplo, é conseguido pela interseção de duas tangentes que partem do início e do fim da endoterma no gráfico DSC conseguido com os dados de maneira semelhante obtém-se as temperaturas T_X , exotérmica de cristalização e T_p , pico de cristalização. (figura 2-7)

.Resultados Experimentais

Aqui são mostrados os gráficos da análise de DSC do conjunto das baterias 1, 2 e 3, não sendo analisada a bateria com 0.02% mol de Ferro. Observando-se a tabela nota-se um aumento significativo nas temperaturas características, como o T_g entre as diferentes baterias para cada amostra, isso pode ser explicado pela adição de Fe_2O_3 em cada bateria posterior a bateria 1 que não contém Ferro. E a seguir são apresentadas as tabelas com os valores significativos das amostras 1, 2 e 3 de cada bateria estudada, para os pontos de T_g e T_X e T_P .

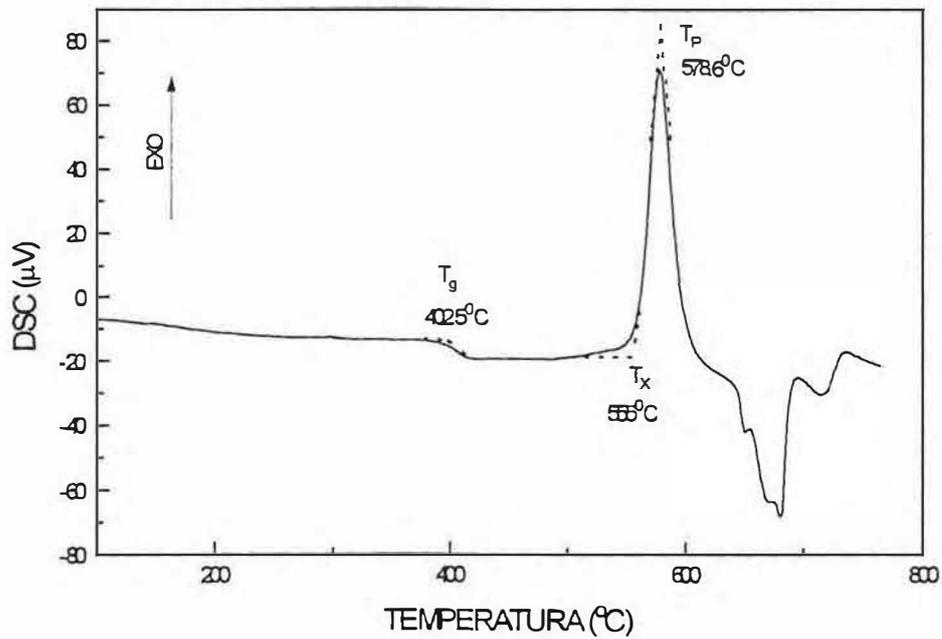


Figura 2-7: Curva DSC típica de um vidro T_g identifica a temperatura de transição vítrea. T_x é a temperatura onde ocorre a exotérmica de cristalização. T_p marca o pico da razão de cristalização.

0% Fe ₂ O ₃	A1	A2	A3
$T_g(^{\circ}\text{C})$	322	393	488
$T_x(^{\circ}\text{C})$	404	558	692
$T_p(^{\circ}\text{C})$	415	575	695

5% Fe ₂ O ₃	A1	A2	A3
$T_g(^{\circ}\text{C})$	335	427	495
$T_x(^{\circ}\text{C})$	523	557	663
$T_p(^{\circ}\text{C})$	528	571	674

10% Fe ₂ O ₃	A1	A2	A3
$T_g(^{\circ}\text{C})$	374	461	484
$T_x(^{\circ}\text{C})$	460	560	602
$T_p(^{\circ}\text{C})$	464	576	-----

Tabela 2-1: temperaturas características das amostras 1, 2 e 3 das baterias

Observando-se estes gráficos vemos como não só a existência da endotérmica de transição vítrea , o que caracteriza estas amostras como sendo vidros como a variação das temperaturas da transição, a exotérmica de cristalização e de pico de cristalização assim como a temperatura de fusão das diferentes amostras de cada bateria. Vale a pena observar a Figura 2-8 onde temos uma bateria sem Ferro, nela vemos como variam essas temperaturas com a retirada do fósforo e a adição de Nióbio, as porcentagens referem-se a quantidade de nióbio em mol% em cada amostra. Neste processo acompanhe o aumento contínuo das temperaturas características em cada bateria.

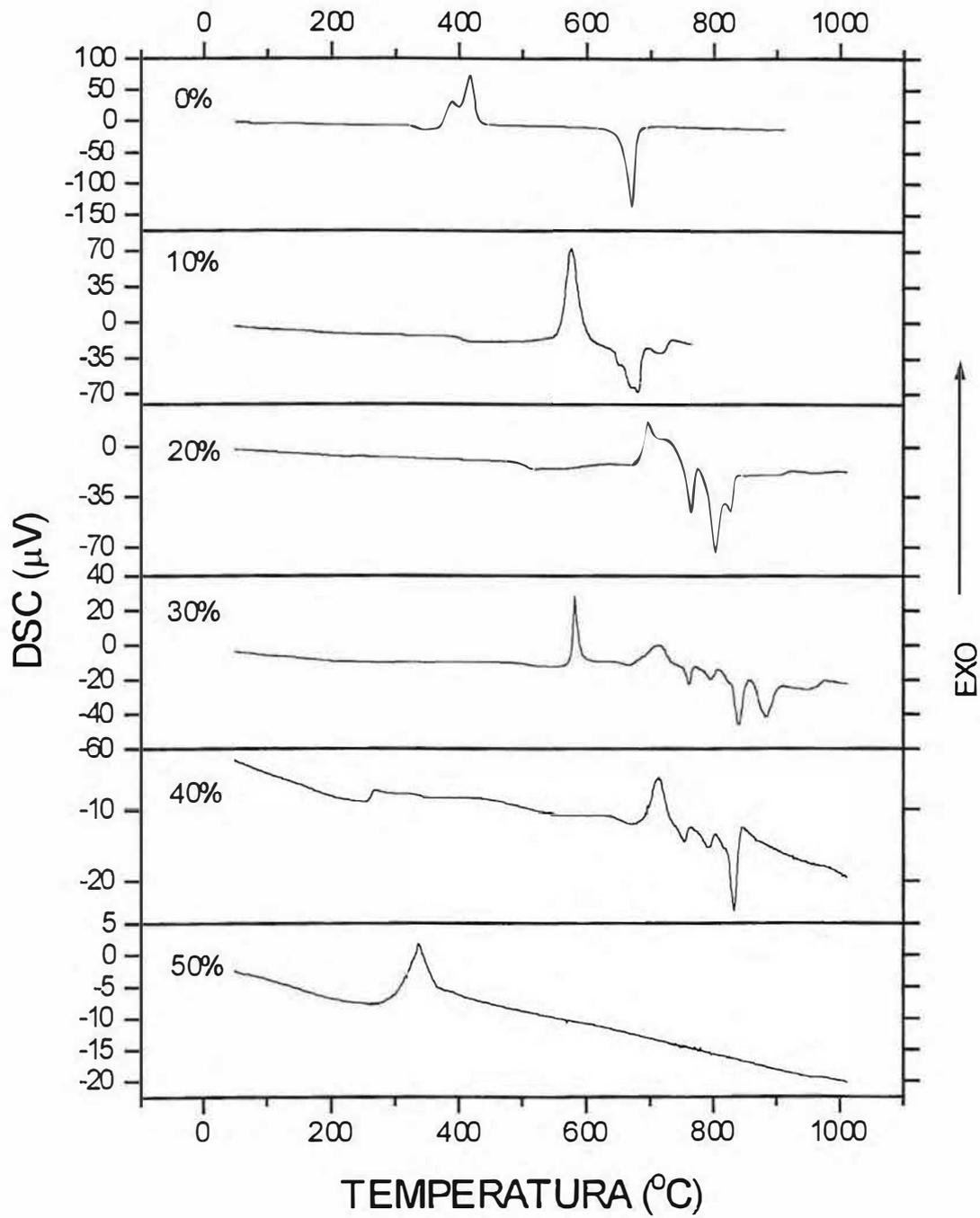


Figura 2-8: Estudo DSC da bateria 1

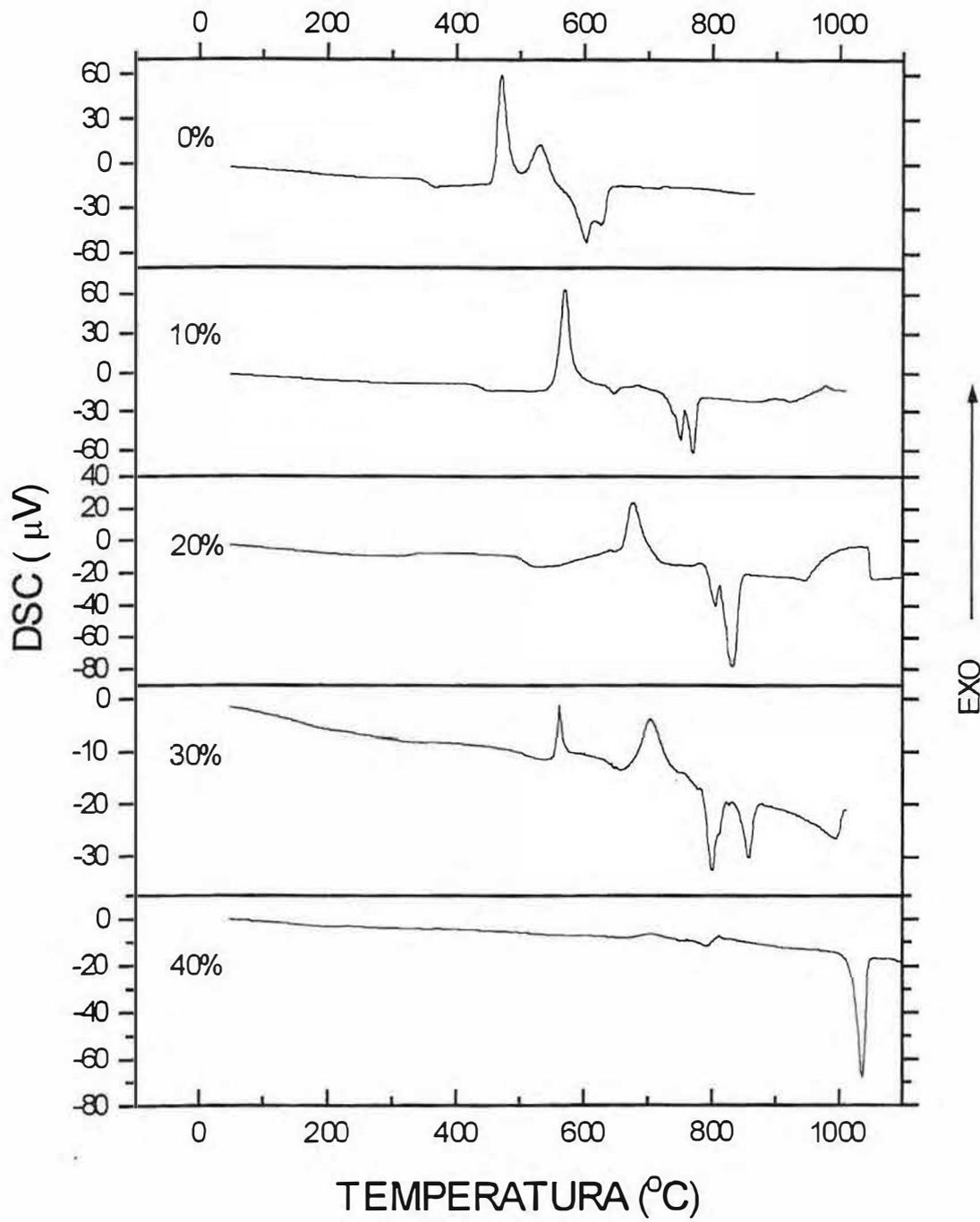


Figura 2-9: Estudo DSC da bateria 2

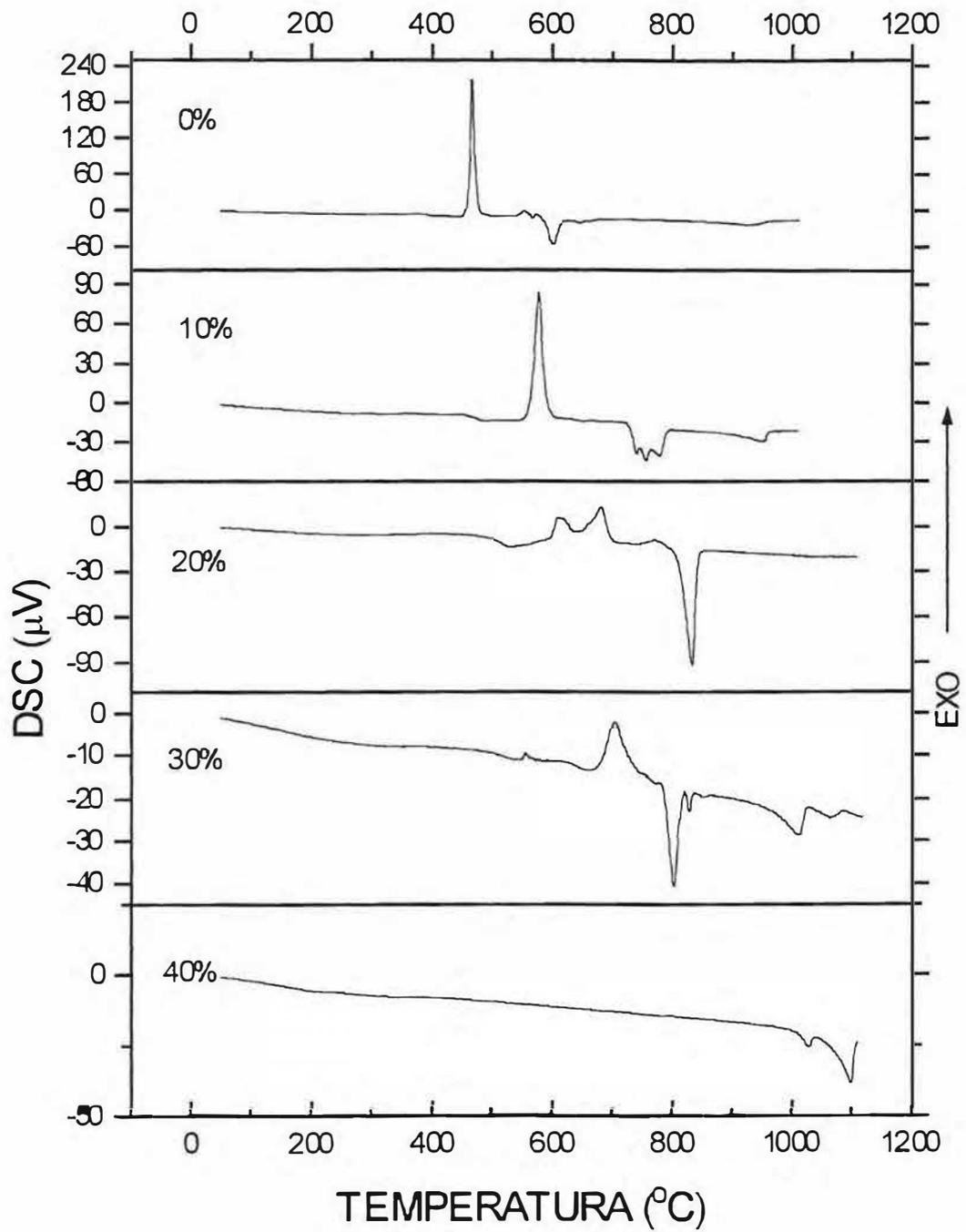


Figura 2-10: Estudo DSC da bateria 3

2.4 Conclusões

O estudo das amostras das diferentes baterias nos mostra o caráter vítreo das três primeiras amostras e o caráter vitro-cerâmico das últimas. No caso das três primeiras amostras o caráter vítreo é caracterizado pelo estudo de DSC que nos mostra a temperatura de transição vítrea de cada uma das amostras estudadas. Este estudo de raios-x mostra-nos, também, uma clara tendência a formação do cristal LiNbO_3 com o aumento da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$. No caso da amostra 6 da bateria 1 vemos claramente a presença do citado cristal. Nas amostras anteriores vemos também o aparecimento de outras fases cristalinas notadamente do LiPO_3 e Li_3PO_4 .

Capítulo 3

Técnicas vibracionais: infravermelho e Raman

3.1 introdução

O infravermelho e o Raman fornecem uma grande quantidade de informações sobre as propriedades ópticas, vibracionais, químicas e estruturais de gases, líquidos e sólidos. A espectroscopia Raman é sensível a estrutura local, e é especialmente útil na detecção, identificação, monitoramento e análise de variações espaciais bem como de mudanças temporais na composição química e estrutural de sólidos (17-26).

As espectroscopias Raman e infravermelho usam luz (fótons) para sondar excitações na matéria, como fonons (vibrações atômicas), plasmons (vibrações eletrônicas coletivas) ou magnons (ondas magnéticas de spin). O objetivo deste capítulo é exclusivamente o estudo das baterias 1, 2 e 3 com espectroscopia infravermelho e o de uma bateria especial, com 2% de Fe_2O_3 como dopante, através de espectroscopia Raman. Antes faremos uma rápida descrição das técnicas empregadas.

3.2 Aspectos vibracionais da matéria

Materiais como os cristais e vidros possuem modos vibracionais característicos de sua composição e estrutura, i.e. do tipo de átomos no material, seu arranjo e composição. Os modos fundamentais, que vibram numa frequência bem definida são chamados de modos normais. Matematicamente eles são soluções das equações do movimento para átomos vibrantes e dependem do número de graus de liberdade, simetria e da natureza das forças interatômicas. Como foi dito, Raman e infravermelho usam fótons para sondar modos vibracionais da matéria. Na espectroscopia infravermelho, luz policromática, de comprimentos de onda do infravermelho, é usada para excitar diretamente os modos

vibracionais, tanto em transmissão como em reflexão; o acoplamento ocorre via momento de dipolo associado com as vibrações. Como indicado na figura 3-1, modos vibracionais aparecem como poços no espectro de transmissão e como picos no espectro de absorção e refletividade.

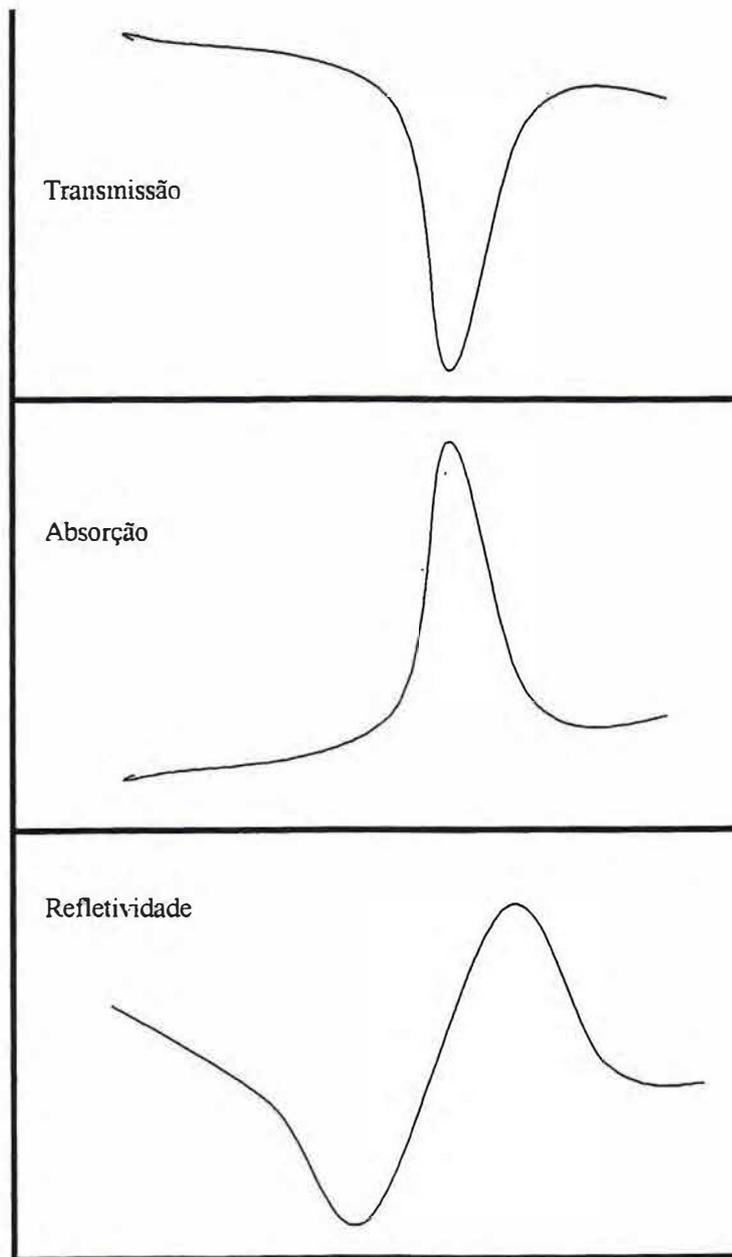
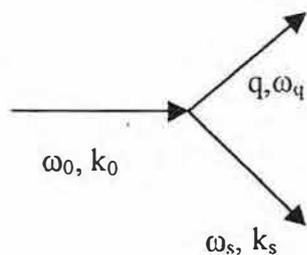


Figura 3-1: Modos vibracionais

Na espectroscopia Raman, luz monocromática, geralmente da parte visível do espectro é usada para excitar modos normais. A excitação de um modo vibracional é manifestada pôr um deslocamento no espectro de frequência (relativa a luz incidente) da luz espalhada pelo material.

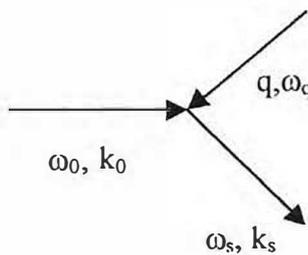
No espalhamento Raman o fóton incidente troca energia rotacional ou vibracional com o átomo espalhado. A perturbação causada pela onda de frequência ω_0 coloca o átomo em estados quantizados com frequências ω_q . A reemissão de energia ocorre em frequências $\omega_0 \pm \omega_q$. A reemissão em energias mais baixas $\omega_s = \omega_0 - \omega_q$ são chamadas linhas Stokes e as de maior energia $\omega_{as} = \omega_0 + \omega_q$ são chamadas linhas anti-Stokes. Os processos que contribuem para o espalhamento do espectro resultante são indicados esquematicamente nas figura 3-2 .



$$\omega_s = \omega_0 - \omega_q$$

$$k_s = k_0 - q$$

Stokes



$$\omega_{as} = \omega_0 + \omega_q$$

$$k_{as} = k_0 + q$$

Anti-Stokes

Figura 3-2: Esquema dos processos Raman de primeira ordem; um fônon é criado ou aniquilado, e a energia e o momento são conservados no processo.

As espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas analíticas muito poderosas pois cada material mostra características espectrais únicas, determinadas pôr sua composição e sua estrutura. Os espectros infravermelho e Raman diferem significativamente devido as diferenças entre as regras de seleção que governam a relação da luz com vibrações particulares em ambos os casos, o que as torna muito mais complementares do que redundantes para determinar características vibracionais de materiais. Experimentalmente a espectroscopia infravermelho apresenta dificuldade de análise nas vizinhanças de fortes absorções de vibrações fundamentais, necessitando de espectroscopia de reflexão, que com o uso de cálculos apropriados obtém-se informações sobre as características vibracionais das amostras estudadas. No Raman os comprimentos de onda utilizados podem ser ajustados de modo a analisar materiais altamente transparentes, o que pode se tornar difícil se a amostras apresentarem impurezas.

3.3 Espectro vibracional de moléculas, cristais e sólidos desordenados

A interpretação dos espectros Raman e infravermelho de sistemas materiais baseia-se no entendimento dos modos vibracionais e sua dependência da composição e da estrutura química. Características espectrais dependem dos tipos de simetria das vibrações e seus coeficientes de acoplamento com a luz. Em geral, luz interage diretamente com um limitado número de modos vibracionais, sendo, tal relação, descrita pelas regras de seleção(20). Somado aos aspectos associados com processos de primeira ordem, a luz também se relaciona com uma ampla gama de vibrações de processos de alta ordem, mas as contribuições destes últimos para os espectros geralmente são muito fracas.

3.3.1 Vibrações moleculares e o modelo do oscilador anarmônico

De uma maneira simples, os átomos de uma molécula podem ser considerados como massas conectadas a molas de dureza apropriada, representando vários tipos de ligações entre os átomos. Se as forças restauradoras exercidas pelos átomos são aproximadamente lineares, como uma função da distância, então as vibrações entre as moléculas devem ser harmônicas e podem ser representadas por um conjunto de N osciladores harmônicos de frequência fundamental ω_0 . Qualquer vibração da molécula pode ser expressa como uma combinação linear destas oscilações fundamentais, ou de modos normais de vibração, que são soluções das equações de movimento dos átomos. Na prática os modos são não lineares, resultando em amortecimento do movimento entre os átomos e no acoplamento entre modos vibracionais do sistema idealizado. Assim os osciladores não são mais harmônicos mas tornam-se amortecidos ou anarmônicos. Apesar desta dificuldade, é possível expressar a resposta vibracional do conjunto de osciladores anarmônicos de uma forma simples pois uma molécula possui um número limitado de modos vibracionais distintos, podendo ser representada como um conjunto de osciladores discretos de frequência apropriada. Devido a anarmonicidade, entretanto, os osciladores não vibram numa única frequência, mas em uma ampla gama de frequências que situam-se em torno da frequência harmônica; também quando excitadas, as vibrações persistem somente por um tempo finito indefinido, i.e. são caracterizadas por um coeficiente de amortecimento. Um modelo simples é o caso de uma molécula diatômica de força constante f e massas atômicas m_1 e m_2 . Na aproximação harmônica tal molécula possui um tipo simples de vibração, um modo de estiramento antissimétrico em que os átomos movem-se para direções opostas com:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \omega_0^2 = f / \mu \quad (3-1)$$

Estendendo a análise para moléculas contendo N átomos vemos que elas possuem, em geral $3N-6$ modos vibracionais independentes; com uma exceção importante, que é o da molécula linear, que possui $3N-5$ modos. Somado aos modos associados com a translação dos átomos, eles também são modos de rotação, com freqüências tipicamente muito menores, envolvendo rotações dos átomos nas moléculas. Existem também modos, que consistem da combinação de vibrações e rotações (26)

O Espectro dos modos vibracionais das moléculas consiste de um conjunto de linhas distintas, correspondentes as freqüências vibracionais ou rotacionais dos modos. Em princípio, harmônicos das freqüências que são múltiplos inteiros do fundamental também são possíveis, mas suas contribuições para o espectro são muito mais fracas que o fundamental. Somente certos modos do espectro vibracional são ativos Raman ou infravermelho ou ambos, que também são determinados pôr simetrias modais (regras de seleção). O critério físico para modos ativos no infravermelho é que a vibração resulte em um momento dipolar da rede, o modo stretching (ν) de moléculas diatômicas que consistem de dois íons de cargas opostas pode ser ativo infravermelho; em moléculas homopolares com átomos idênticos (ex. O_2 ou N_2) o modo não pode ser ativo infravermelho. Sobre o modo stretching pode ser dito que ele se apresenta como simétrico (ν_s) ou assimétrico (ν_{as}). Quando ocorre um pequeno deslocamento dos átomos externos de um ligação o átomo central desloca-se ao longo de um eixo em sentido oposto aos dos átomos dos extremos, temos um modo de vibração classificado como “bending vibration” (δ). Como caso particular da “bending vibration” existe a “rocking vibration” (ρ), que se caracteriza por manter a estrutura em equilíbrio ao longo de uma reta

O espalhamento Raman é um processo não-linear que envolve excitações de estados eletrônicos virtuais e a eficiência do espalhamento depende da polarização da luz espalhada e incidente, as regras de seleção que governam o processo Raman são mais complicadas e menos intuitivas.

3.3.2 Vibrações cristalinas

Um cristal é composto de um numero muito grande de átomos, e pode, em princípio, possuir uma gama de modos vibracionais de frequências e comprimentos de onda variadas. Entretanto, devido ao arranjo padrão perfeitamente periódico, somente comprimentos de onda, correspondentes aos deslocamentos internos das células individuais dos cristais (primeira zona de Brillouin), são permitidos. Na verdade o espectro vibracional consiste de vários tipos de modos, $3N-3$ para ser exato, onde N é o número de átomos na célula unitária. Cada ramo enverga uma serie de frequências que são funções do número de onda contínuo k . Espectros Raman e infravermelho complementam-se tanto em cristais como no caso de moléculas.

3.3.3 Propriedades Vibracionais dos materiais amorfos

Materiais amorfos são estruturalmente e as vezes composicionalmente desordenados (heterogêneos). Propriedades como a composição, densidade, momento elétrico e similares podem ser fixados como uma média, pois eles podem variar de ponto a ponto em um material amorfo, a média destes fatores ajuda a simplificar a análise. Geralmente, apesar das variações, correlações existentes entre átomos próximos, serem indicativas de uma ordem de pequeno alcance, a ordem de longo alcance, i.e. correlações entre átomos distantes, são fracas ou ausentes. Propriedades vibracionais são muitas vezes atribuídas, em um aparte mínima, a existência de unidades estruturais localizadas, contendo variados

números e tipos de arranjos de átomos. Dentro destas unidades, parâmetros estruturais como tamanho e força das ligações podem variar aleatoriamente, apesar de as propriedades macroscópicas serem fixas. Uma interpretação das características espectrais dos sólidos amorfos considera quanto o espectro cristalino muda em relação a um cristal ideal. Nesta representação, os modos vibracionais são muito próximos daqueles dos cristais (27). Na prática, os dois extremos de desordem total e ordem de pequeno alcance nunca são encontrados. Sólidos amorfos reais e vidros possuem correlações entre átomos e unidades estruturais que estende-se pôr varias escalas, um tipo de ordem de médio alcance que pode, efetivamente, afetar as regras de seleção e o espectro vibracional (27).

3.4 Procedimentos experimentais resultados e discussões

O espectro infravermelho foi medido usando laminas de KBr feitas com uma mistura de pó de cada amostra vítrea. A espessura da lamina variava de 0.5 a 0.6 mm. O espectro infravermelho foi medido de 400 a 1400 cm^{-1} em um espectrometro NICOLET 5ZPX FT-IR. Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente em uma geometria de retro espalhamento ("backscattering") utilizando-se, aproximadamente 0.5 W, com comprimento de onda de 514,5 nm de um laser de argônio.

Para interpretar o espectro infravermelho dos vidros fosfatos (Figura 3-3) reportaremos os resultados da literatura(28-30). De acordo com Muller(30), a absorção do grupo P=O é em torno de 1282-1205 cm^{-1} em cadeias poliméricas de fosfatos. As bandas de estiramento do P-O (oxigênio não ligante) situam-se em torno de 1150-1050 e 950-925 cm^{-1} . Absorções na região de 800-720 cm^{-1} são devidas as vibrações do P-O-P (oxigênio ligante). As bandas abaixo de 600 cm^{-1} são devidas ao modo de torção das unidades PO_4

nos vidros fosfatos. As bandas em torno de 1279 cm^{-1} (P=O), 1101 cm^{-1} e 892 cm^{-1} (P-O⁻), 798 cm^{-1} e 742 cm^{-1} (P-O-P) estão presentes, o modo de torção está em torno de 482 cm^{-1} . Entretanto com a substituição do P_2O_5 por Nb_2O_5 (Figura 3-3) fortes mudanças são observadas. A banda associada com o oxigênio ligante (P-O-P) desaparece e uma nova banda em torno de 600 cm^{-1} aparece (Figura 3-3). A ausência de banda de absorção infravermelho em torno de 1279 cm^{-1} nos vidros 2 e 3 indica a ausência de dupla ligação P=O. A banda associada com o oxigênio não ligante (P-O⁻) também diminui na presença de Nb_2O_5 . Para as amostras 4 e 5, onde ocorre a presença de P_2O_5 e Nb_2O_5 , existem três grandes absorções em torno de 1103 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} e $620\text{-}677\text{ cm}^{-1}$. A última é provavelmente associada com a formação do NbO_6 octaédrico. De acordo com a literatura(31), o NbO_6 octaédrico apresenta bandas de absorção em torno de 700 e de $610\text{-}620\text{ cm}^{-1}$. Nos vidros aqui apresentados uma larga banda em torno de 600 cm^{-1} é bem visível no gráfico. As absorções em torno de 1103 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} são associadas com a vibração stretching anti-simétrico ν_3 do PO_4 tetraédrico. É conhecido na literatura que o PO_4 tetraédrico, presente em fases cristalinas, como metafosfato e ortofosfato, mostram um modo de absorção (ν_3) que é representado por duas bandas de intensidade desigual em torno de 1093 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} e um ν_4 em torno de 600 cm^{-1} (32). Esta absorção do ν_3 pode ocorrer devido a alguma deformação ocorrida no PO_4 tetraédrico, ou a um

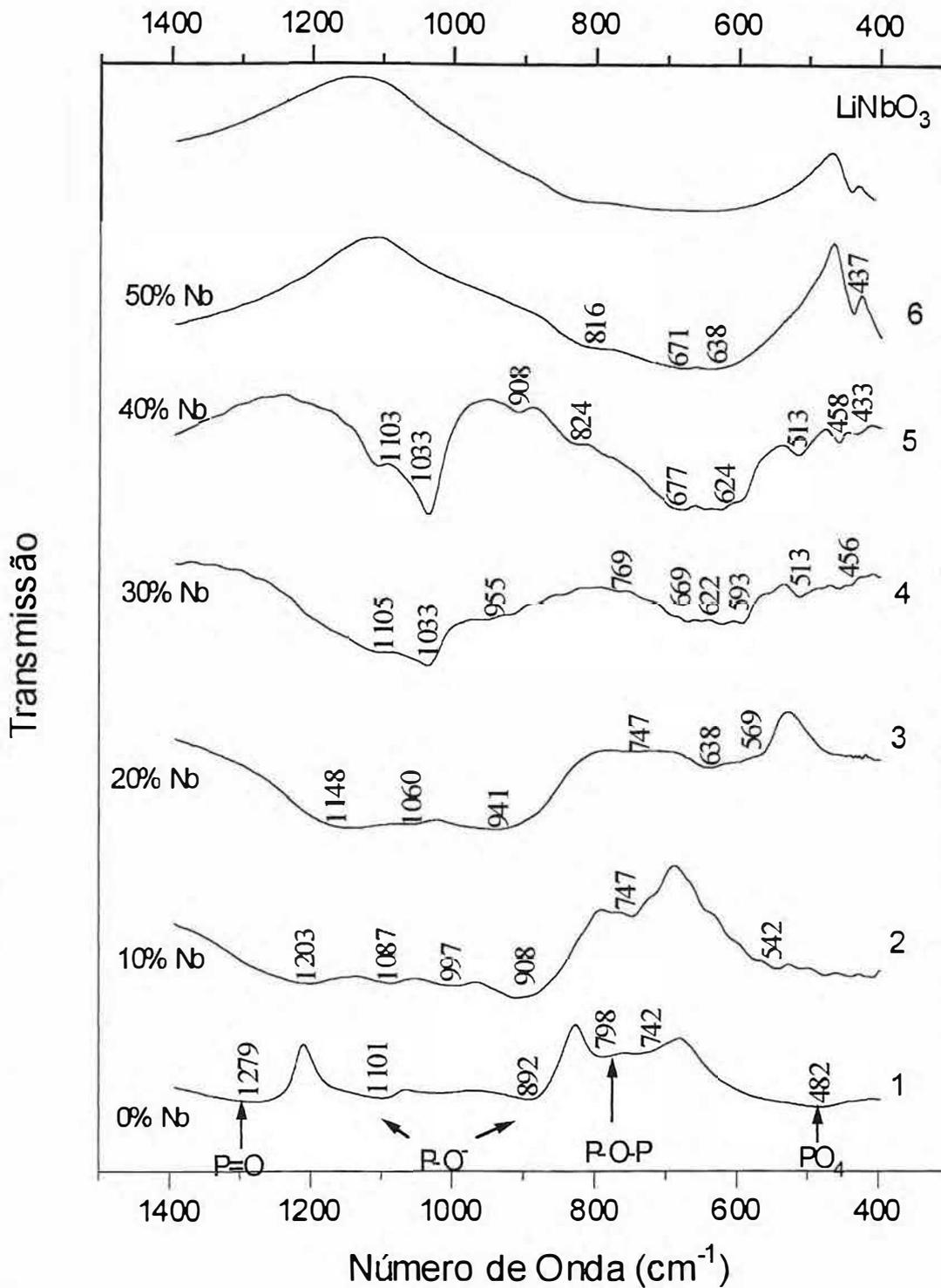


Figura 3-3: Espectroscopia infravermelho da bateria 1. Compare o espectro da amostra com 50% de Nb₂O₅ e o de um cristal de LiNbO₃ comercial.

acoplamento vibracional entre ânions na mesma célula unitária, ou ambos. A existência destas absorções nas vitro-cerâmicas é uma indicação da existência de fases cristalinas contendo PO_4 tetraédrico. No espectro 6 (figura 3-3), onde não temos P_2O_5 , as absorções associadas com o PO_4 tetraédrico desaparecem completamente. A banda larga em torno de $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ no mesmo espectro 6 está em perfeita concordância com o espectro do LiNbO_3 reportado na literatura (31), estes trabalhos mostram que tanto o estado cristalino como o vítreo do LiNbO_3 exibem somente duas bandas de absorção, uma em 700 e a outra em $610\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ (32) como visto no espectro do LiNbO_3 comercial. Estas bandas são determinadas por um modo ν_3 do NbO_6 octaédrico. As baterias dopadas com ferro mostram no geral um aspecto bastante semelhante a esta primeira bateria (figuras 3-4 e 3-5). Para fazer comparação com os resultados obtidos através de infravermelho foram realizadas medidas de Raman nas 6 amostras pertencentes a uma bateria idêntica a bateria 1, com uma dopagem de 2 mol% de Fe_2O_3 . O estudo de difração de raios-x desta bateria é similar a da bateria 1 (figura 2-4) assim como o espectro de infravermelho (figura 3-3). O espalhamento Raman dos vidros (B, C e D) são mostradas na Figura 3-6 e as vitro-cerâmicas (E, F e G) no Figura 3-7. No Figura 3-6 podemos observar duas bandas em 327 cm^{-1} e 697 cm^{-1} , que são espectros típicos dos vidros nióbio fosfatos encontrados por vários pesquisadores (32-33). A banda observada em 697 cm^{-1} esta associada com a vibração “stretchig” simétrico do P-O-P [$\omega(\text{P-O-P})_{\text{sym}}$] das unidades PO_2 simétrico e a banda em 327 cm^{-1} ao modo de vibração “bending” [$\omega(\text{O-P-O})$].

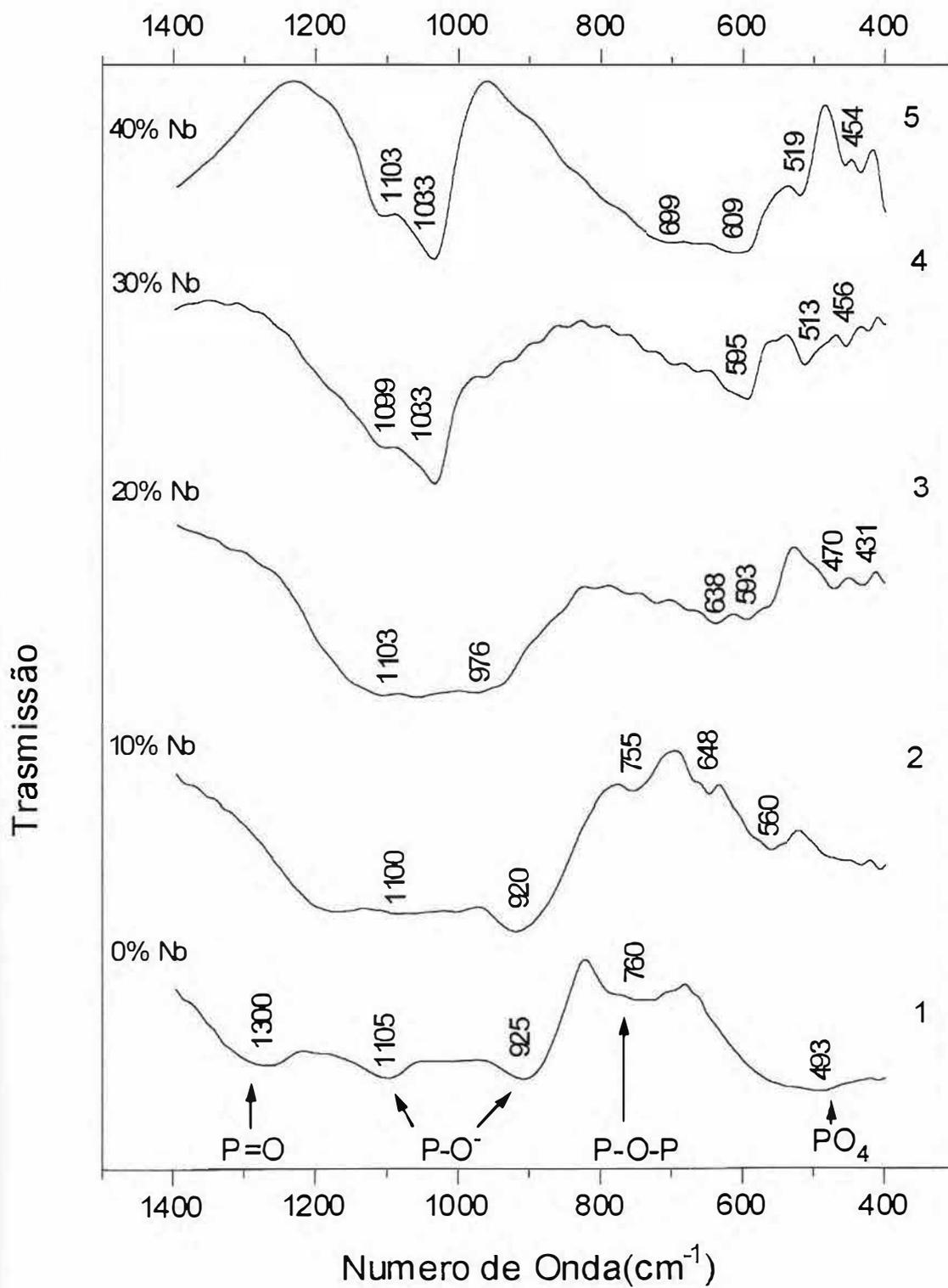


Figura 3-4: Estudo infravermelho da bateria 2(5 mol% Fe₂O₃)

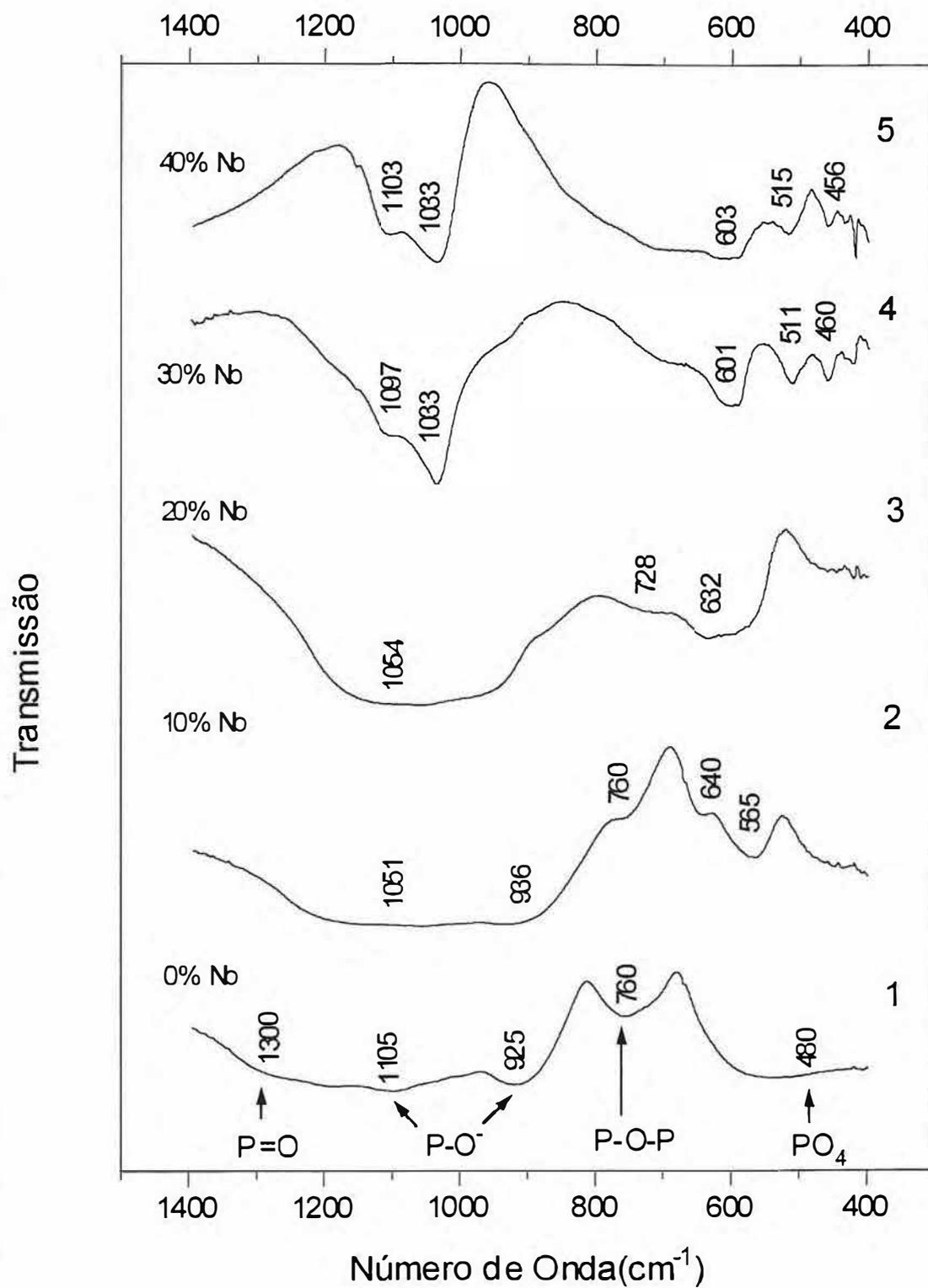


Figura 3-5: Estudo infravermelho da baterias 3 (10%mol Fe_2O_3) note as semelhanças com as respectivas amostras da bateria 1

Na Figura 3-6 observa-se duas bandas distintas com centros em 278 cm^{-1} e 911 cm^{-1} para a amostra com 10 mol% de Nb_2O_5 . A banda de 278 cm^{-1} esta associada, provavelmente, com alguns modos de vibração do $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ e/ou a grupos PO_4^{3-} isolados e a banda de 911 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração do Nb-O em um octaédrio de NbO_6 ou Nb-O-P (34). Estudos em vidros galatos pôr espectroscopia Raman mostram que bandas na região de 800 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao octaédrio NbO_6 com oxigênios não ligantes e bandas entre 600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} são atribuídas ao octaédrio NbO_6 menos distorcido com oxigênios não ligantes (28-40).

A amostra D mostra fortes linhas em 286 cm^{-1} , 798 cm^{-1} e 982 cm^{-1} . A banda de 286 cm^{-1} esta associada, provavelmente, com grupos PO_4^{3-} em boa parte do vidro. A banda em 798 cm^{-1} é muito forte, se comparada com as outras. Esta banda, nos vidros litio-niobiofosfatos podem ser atribuídas ao octaédrio NbO_6 como nos vidros silicatos (41). As bandas 372 cm^{-1} e 460 cm^{-1} são, provavelmente, devido a presença de um dímero fosfato. Na mesma amostra D, bandas de 702 cm^{-1} e 928 cm^{-1} são atribuídas ao P-O-P e ao Nb-O ou Nb-O-P, como as amostras B e C, respectivamente. Na mesma Figura 3-6 as bandas 982 cm^{-1} e 1009 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos dos grupos PO_4^{3-} .

A Figura 3-7 mostra o espectro Raman das vitro-cerâmicas com $x = 30, 40$ e 50 mol\% de Nb_2O_5 , amostras E, F e G respectivamente. Na amostra E a banda na região de 550 cm^{-1} a 770 cm^{-1} , centralizada em 640 cm^{-1} , é provavelmente o resultado da superposição das bandas referentes aos modos do NbO_6 , P-O-P, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ e PO_4^{3-} . As bandas 129 cm^{-1} , 263 cm^{-1} , 948 cm^{-1} e 999 cm^{-1} são modos de vibração do Li_3PO_4 na forma cristalina (42) confirmados pôr difração de raios-x (ver capítulo 2).

Ainda na amostra E, vemos a superposição dos modos de LiNbO_3 na forma cristalina (43) com os modos de vibração do PO_4^{3-} . As bandas de 151 cm^{-1} , 233 cm^{-1} , 256 cm^{-1} , 323 cm^{-1} ,

433 cm^{-1} e 881 cm^{-1} na amostra F são atribuídas ao LiNbO_3 na forma cristalina. As bandas 620 cm^{-1} e 694 cm^{-1} , são modos de vibração do grupo NbO_6 ou do grupo NbO_4 ou ainda stretchig do P-O-P.

As bandas presentes na amostra G são todas associadas ao LiNbO_3 na forma cristalina (43). A banda de 874 cm^{-1} esta associada com os modos de vibração do Nb-O em grupos isolados NbO_6 e a banda 618 cm^{-1} é, provavelmente, associada com outro modo do mesmo octaédro.

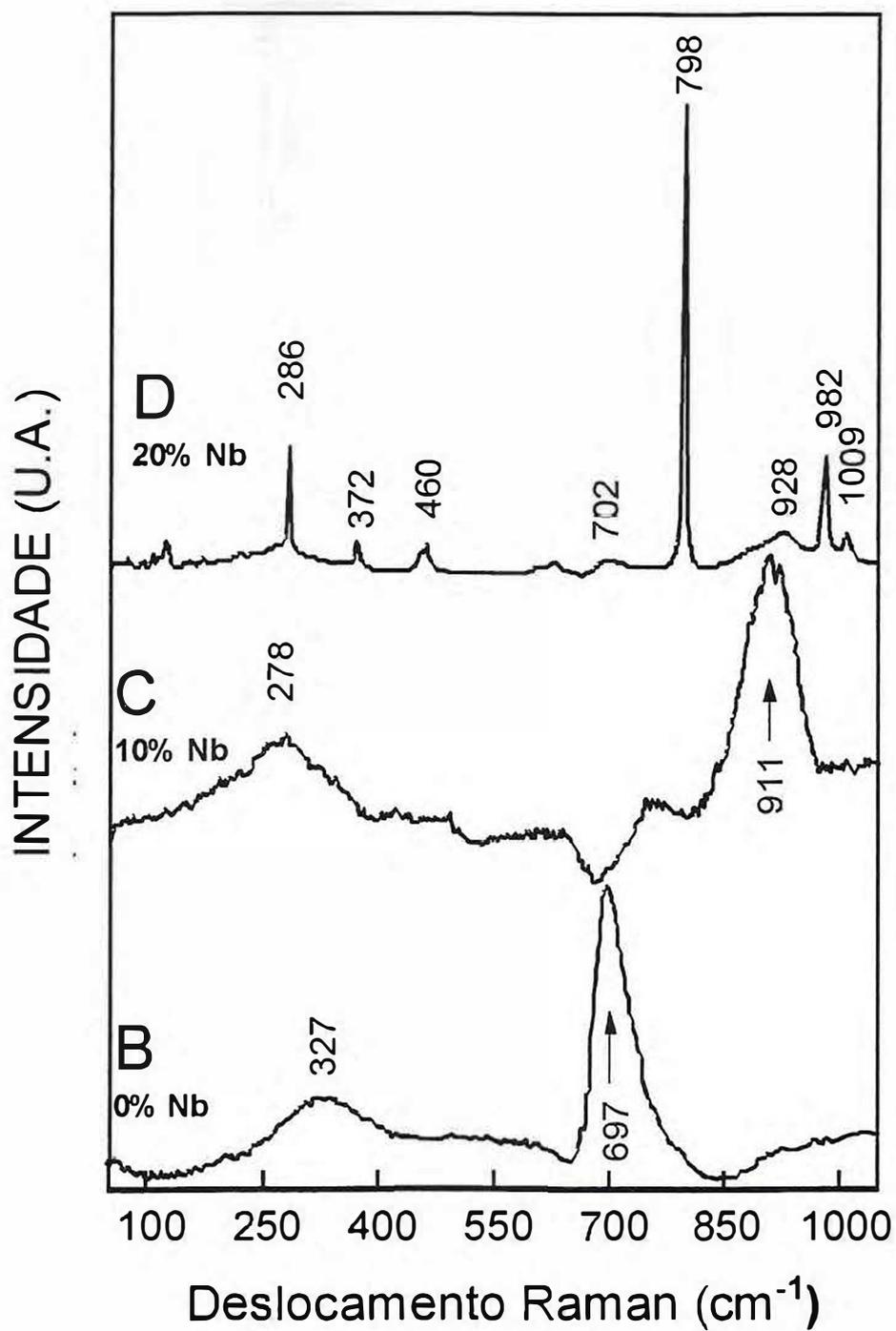


Figura 3-6: Espectros Raman das amostras B, C e D da bateria com 2mol% de Fe₂O₃

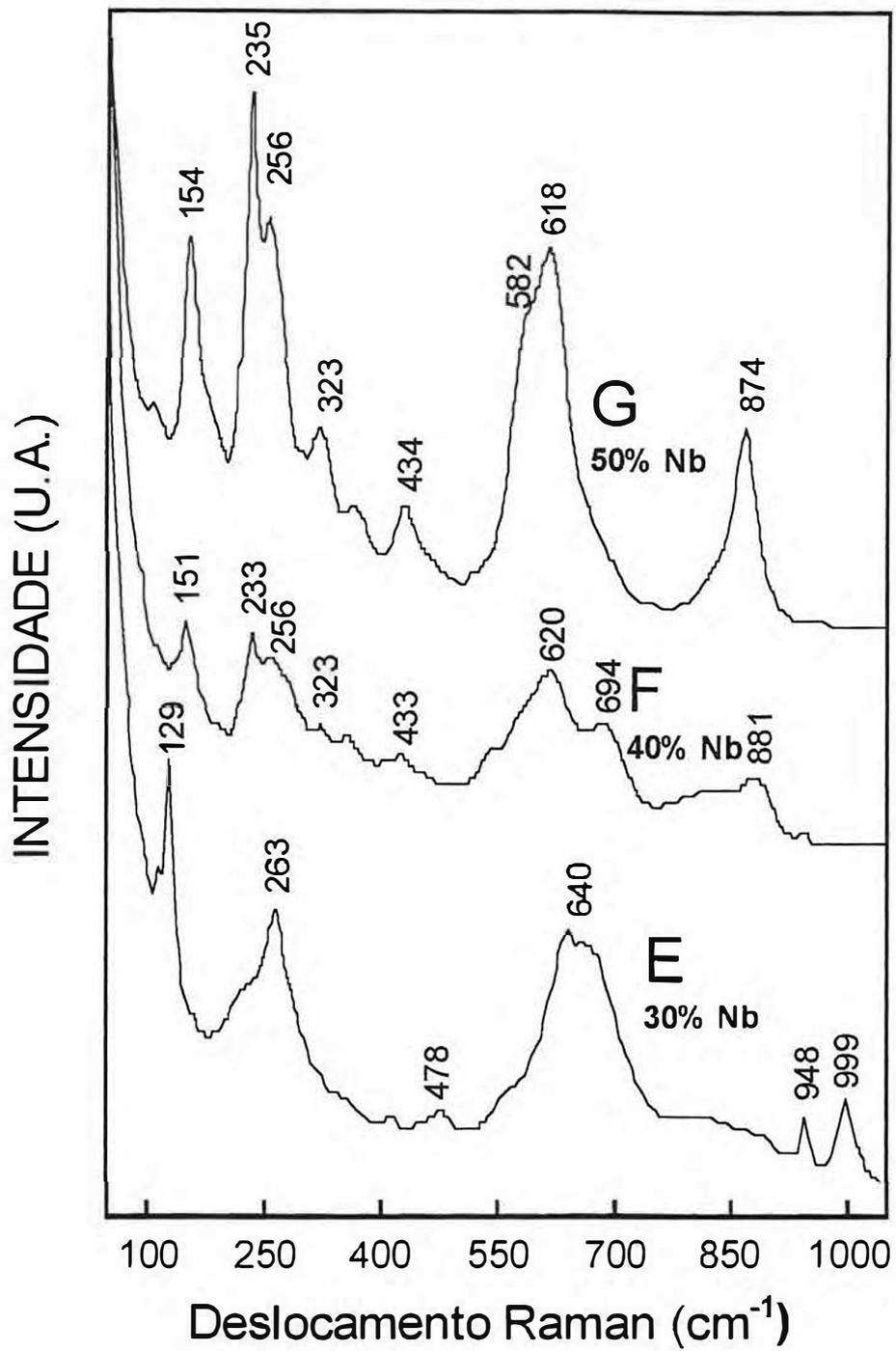


Figura 3-7: Espectros Raman das amostras E, F e G da bateria com 2 mol% de Fe_2O_3

3.5 Conclusões

Os resultados da espectroscopia infravermelho mostram que os modos de vibração do fósforo estão presentes e estes modos são pouco afetados quando se introduz Fe_2O_3 como impureza nas amostras. Observa-se que a gradativa substituição de P_2O_5 por Nb_2O_5 leva a substituição dos modos relacionados com o fósforo por modos associados ao nióbio. As análises sugerem que o aumento da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ leva o Nióbio a sítios de simetria octaédrica e a consequente formação de LiNbO_3 , visto através de espectroscopia infravermelho e espalhamento Raman, o que confirma os dados da difração de raios-x, vistos no capítulo anterior.

Capítulo 4

Estudo Mössbauer

4.1 Introdução ao Efeito Mössbauer

Um átomo, quando preso a uma rede cristalina, pode emitir ou absorver radiação gama sem perda de energia associada ao recuo. O momento neste caso é absorvido pela estrutura do material como um todo, sendo desprezível a perda de energia de recuo. Este é o conhecido efeito Mössbauer, descoberto por Rudolf L. Mössbauer(44) em 1957 quando estudava o espalhamento ressonante nuclear de raios gama do núcleo de ^{191}Ir . O efeito Mössbauer é semelhante ao que é observado nos experimentos de fluorescência em gases, onde os átomos que emitem (emissores ou fontes) e os que absorvem (absorvedores) estão livres. Depois de sua descoberta o efeito Mössbauer foi transformado numa técnica analítica extremamente poderosa pois sua excelente resolução de largura de linha torna-o capaz de detectar variações muito pequenas na energia de radiação envolvida. Quando a incerteza da energia de recuo é removida da emissão e absorção da radiação gama, as larguras de linha dos raios gama tornam-se tão estreitas que é possível realizar experimentos extremamente refinados de análise da estrutura da matéria sólida e de efeitos gravitacionais(45). Quando a fonte e o observador tem ambientes quimicamente idênticos, a energia de transição Mössbauer é exatamente igual à energia necessária para levar o absorvedor do estado fundamental para o estado excitado e assim ocorrerá a absorção ressonante. Este caso é raro de acontecer, o que é muito importante. Temos, então, que modificar a energia de transição da fonte para termos ressonância. Assim em um

experimento do efeito Mössbauer uma velocidade v é introduzida entre a fonte e o absorvedor para modificar as energias dos raios gama através do deslocamento Doppler de primeira ordem; este é dado por

$$\Delta E = \pm(v/c)E_\gamma \quad (4-1)$$

É importante notar que a velocidade da fonte relativa ao observador é usada para varrer sobre a ressonância e não com algum propósito como a compensação da energia de recuo no efeito Mössbauer propriamente. A absorção ressonante ocorrerá quando a energia do raio gama, emitido pela fonte, coincidir com um nível excitado do absorvedor. Assim, um nível de energia ou grupo de níveis excitados num absorvedor podem ser construídos medindo-se a absorção ressonante em função da velocidade. Um gráfico da intensidade do raio gama transmitido, $I_t(v)$, em função da velocidade relativa v , recebe o nome de espectro de Mössbauer. A velocidade Doppler (velocidade relativa) necessária depende da largura de linha natural, da energia do raio gama e da energia dos níveis de excitação (Para o ^{57}Fe temos velocidades de fração milímetro à aproximadamente 1cm/s, esta última dá uma modificação na energia $\Delta E = 4,8 \times 10^{-7}$ eV). Assim uma maneira muito precisa de medir uma pequena diferença de energia é obtida; essa precisão é tomada no sentido relativo e não de medidas absolutas da energia. A detecção dos fótons de radiação gama emergentes do absorvedor permitirá a investigação das chamadas interações hiperfinas (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar, e desdobramento magnético) existentes no material analisado as quais poderão fornecer informações sobre a natureza

química, estrutura e ordenamento magnético deste material se ele tiver um dos isótopos Mössbauer (Fe, Sn, Eu, Nd, Sm, Gd, entre outros).

4.2 Efeito Mössbauer

Vamos agora estudar um pouco da teoria para fluorescência. Como foi dito anteriormente o efeito Mössbauer está baseado na emissão e absorção ressonante de raios- γ livres de recuo pôr núcleos atômicos em uma rede cristalina ou amorfa sólida. Um núcleo numa estrutura rígida decai de um estado excitado E_e para o estado fundamental E_0 emitindo raios- γ providos de energia $E_\gamma = E_e - E_0$, um núcleo idêntico, que se encontre no estado fundamental e recebe esta radiação gama, passará para o estado excitado. Após um tempo τ , conhecido como tempo de vida do estado, a energia do foton poderá ser emitida pelo núcleo absorvedor para as camadas eletrônicas que o envolvem ou pela emissão de raios- γ , sendo este último processo conhecido como fluorescência de ressonância nuclear. Em ambos os casos este núcleo volta, então, para o estado fundamental. Excetuado pelo estado fundamental as energias dos estados nucleares são bem definidas. O fator caracterizador é a incerteza Γ , associada com o tempo τ pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

$$\Gamma \tau \geq \hbar \quad (4-2)$$

Onde Γ é a largura natural de linha, e \hbar é a constante de Planck dividida pôr 2π . Para um número muito grande de núcleos idênticos, fixos e excitados, o processo de emissão, e o de absorção é representado esquematicamente na figura 4-1.

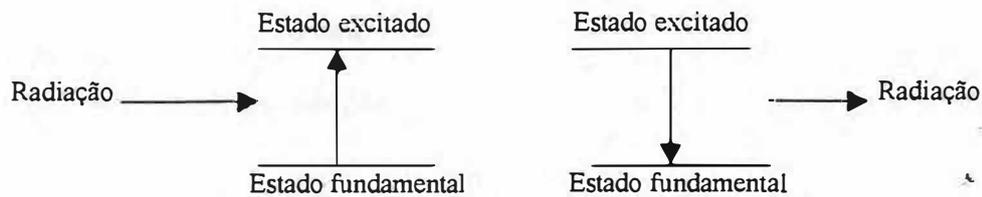


Figura 4-1: Processo de emissão e absorção mostrados esquematicamente

A probabilidade de emissão e absorção com energia E_γ é uma curva Lorenziana, figura 4-2, dada pôr (44)

$$W = \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (4-3)$$

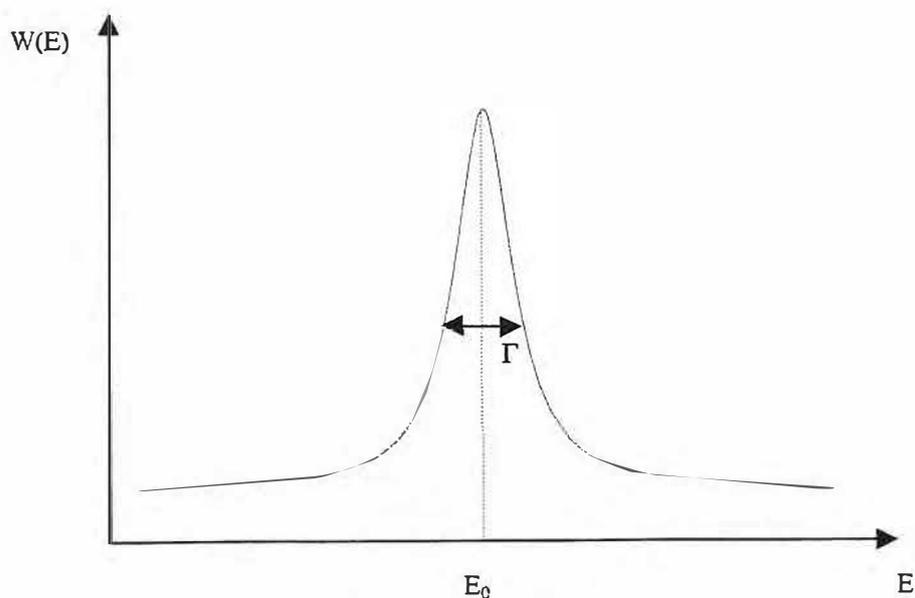


figura 4-2: representação da distribuição de energia para o estado excitado

Um núcleo livre ao emitir radiação gama recua conservando o seu momento linear, a energia de recuo é dada por (4-4):

$$2E_R = \frac{E_\gamma^2}{mc^2} \quad (4-4)$$

Onde E_γ é a energia da radiação gama, tal que $E_\gamma = E_0 - E_R$, emitida, m é a massa do núcleo, c é a velocidade da luz. Um núcleo idêntico e no estado fundamental ao absorver a radiação gama também recuará. Para haver fluorescência de ressonância nuclear os raios- γ absorvidos deverão ter energia $E_0 + E_R$. Os centros das curvas de emissão e absorção ficam separados de $2E_R$ como mostrado na figura 4-3. Se as curvas não se sobrepõem não ocorre absorção ressonante e a ressonância é excluída, pois não houve como compensar a diferença de energia $2E_R$.

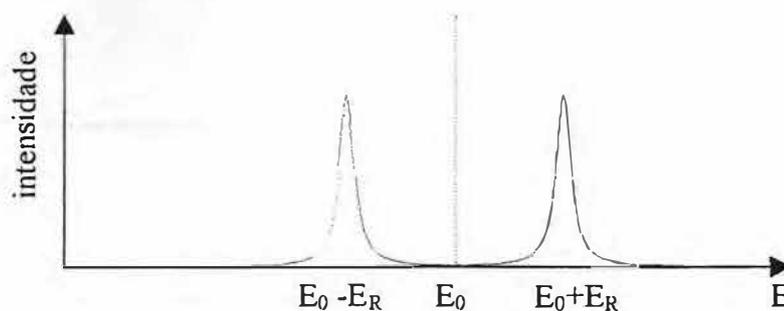


Figura 4-3: Emissão e absorção nuclear comparada à largura de linha natural

para sistemas atômicos a absorção ressonante é facilmente observável. Os valores de Γ e E_R , em transições atômicas, são 10^{-8} e 10^{-10} eV, respectivamente. O mesmo não ocorre para sistemas com transições nucleares, onde se tem uma energia de recuo grande comparada com a largura de linha. Na transição nuclear de 14,4 keV do núcleo ^{57}Fe a energia de recuo é de $11,6 \times 10^{-3}$ eV. Sua largura de linha é de $4,65 \times 10^{-9}$ eV, e este mesmo estado tem vida média τ de $1,4 \times 10^{-7}$ s. Para se resolver este problema imprime-se a fonte radioativa, uma velocidade relativa ao observador, na direção da radiação gama, compensando a energia perdida com o recuo. As velocidades ideais encontram-se na ordem de 10^5 mm/s. Para o ^{57}Fe , em que $E = 11,6 \times 10^{-3}$ eV, a velocidade necessária seria de $0,84 \times 10^5$ mm/s., aqui a fluorescência é mostrada pela área de intercessão das curvas.

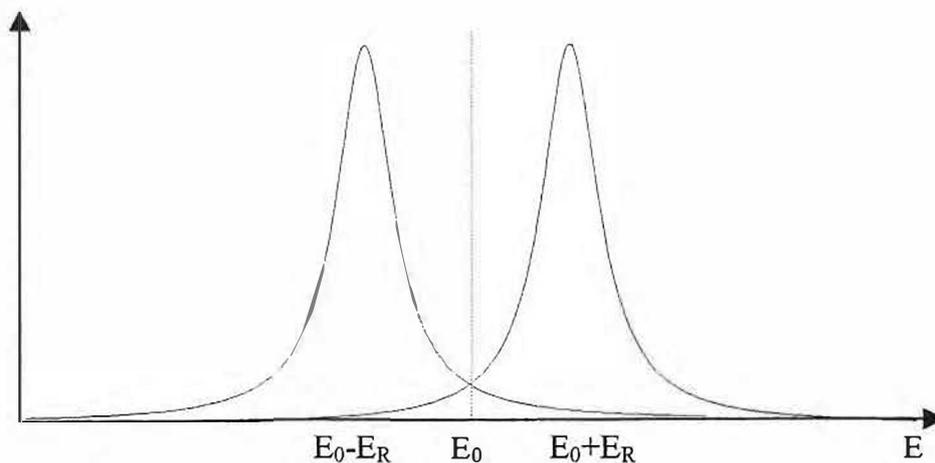


Figura 4-4: Alargamento da linha de emissão e absorção por ação do efeito Doppler

Tal efeito é conseguido pelo aumento de energia da radiação gama por meio do efeito Doppler.

Esta superposição depende da relação entre E_R e Γ . Se $E_R \gg \Gamma$ de outro modo ocorrerá fluorescência de ressonância nuclear se $\Gamma \geq 2E_R$.

Das primeiras observações feitas em seus experimentos, com ^{191}Ir , Mössbauer verificou que o efeito ressonante crescia a medida que a temperatura da amostra era diminuída, contrariando o resultado esperado segundo a equação (46)

$$D_i = 2(E_R k T_i)^{1/2} \quad (4-5)$$

Onde k é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta e o índice refere-se a fonte ou ao absorvedor. As linhas de emissão e absorção continuam centradas em $E_0 - E_R$ e $E_0 + E_R$, respectivamente. Após caracterizar o fenômeno, Mössbauer explicou supondo que uma fração dos raios gama foram emitidos e absorvidos sem recuo. Para estes núcleos a energia de recuo é desprezível comparada com a largura natural de linha. Uma maneira simplificada de considerar isso é que a energia de transição entre dois estados nucleares é repartida entre a energia do raio gama E_γ e a energia de recuo do núcleo. Vale aqui comentar que uma rede cristalina pode ser considerada como um conjunto de osciladores cujas frequências são quantizadas, isto é não vibram com uma frequência arbitrária. A rede muda de estado de vibração ao ganhar ou perder determinada quantidade de energia através da absorção ou emissão de fonons, respectivamente. Um átomo em uma rede cristalina recuará, ao emitir ou absorver um fóton de radiação gama, sendo esta menor que a da ligação química, sendo suficiente, entretanto, para mudar o estado de vibração da rede através da excitação de fonons. Quando a energia de recuo do átomo não é suficiente para mudar o estado de vibração da rede, todo o sistema (átomo + rede) recua coletivamente,

sendo então desprezível a energia de recuo. Assim temos uma emissão ou absorção de um foton de radiação gama livre de recuo.

Mössbauer utilizou a teoria de emissão e absorção livre de recuo desenvolvida pôr Lamb em 1939, para explicar, na absorção ressonante de neutrons lentos em cristais, a probabilidade de ocorrer transições nucleares sem recuo, que atualmente é conhecido como fator de Lamb-Mössbauer ou fator f. Para este temos que (47):

$$f = \exp\left[-\frac{4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (4-6)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude quadrática média de vibração do núcleo em torno de sua posição de equilíbrio e λ é o comprimento de onda do raio gama.

Considerando o sólido como um conjunto de osciladores harmônicos lineares de frequência W_E para todos os estados de energia da rede(Modelo de Einstein) considera-se a mesma energia de transição entre dois de seus vizinhos. Neste o fator f é :

$$f = \exp\left[-\frac{E_\gamma^2}{2Mc^2k\theta_E}\right] \quad (4-7)$$

onde M é a massa do sólido, c a velocidade da luz, k é a constante de Boltzman e θ_E é uma temperatura característica da rêde cristalina, dada pôr $k\theta_E = \hbar W_E$. Considerando-se, agora, o sólido como um conjunto de osciladores com frequência variável indo desde 0 até um

valor máximo W_{\max} , que é o conhecido modelo de Debye, temos a seguinte expressão de f para baixas temperaturas(45)

$$f = \exp\left\{-\left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\pi T}{\theta_D}\right)^2\right] \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2 k \theta_D}\right\} \quad (T \ll \theta_D) \quad (4-8)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye característica do sólido e está relacionada com a energia de ligação do átomo a rede cristalina aqui dada pôr $k\theta_D = \hbar W_{\max}$. Destas relações o fator f :

- 1) Diminui para transições cujas energias são altas.
- 2) Cresce com a diminuição da temperatura absoluta.
- 3) É tanto maior quanto maior for a temperatura de Debye característica do sólido.

Assim o trabalho feito pôr Lamb tornou-se a explicação teórica para o efeito Mössbauer pela adequação da teoria com os resultados experimentais.

4.3 O Espectro Mössbauer

Num experimento Mössbauer mede-se o número de fótons de radiação gama detectados como função da velocidade da fonte relativa ao absorvedor Figura 5-4. Para uma fonte movendo-se com velocidade v os fótons gama emitidos, na direção do movimento tem energia $E_\gamma(1+v/c)$, deslocando o centro da linha de emissão de $E_\gamma v/c$.

Considerando-se que as curvas de emissão e absorção se superponham completamente para núcleos emissores e absorvedores idênticos e de mesma vizinhança, a energia $E_\gamma v/c$ restaura a absorção ressonante para núcleos idênticos com vizinhanças diferentes. A emissão da radiação gama absorvida pode ocorrer em qualquer direção diminuindo a taxa

de contagem no detector. Quando isso ocorre o espectro apresenta uma linha de absorção como visto na figura 4-5

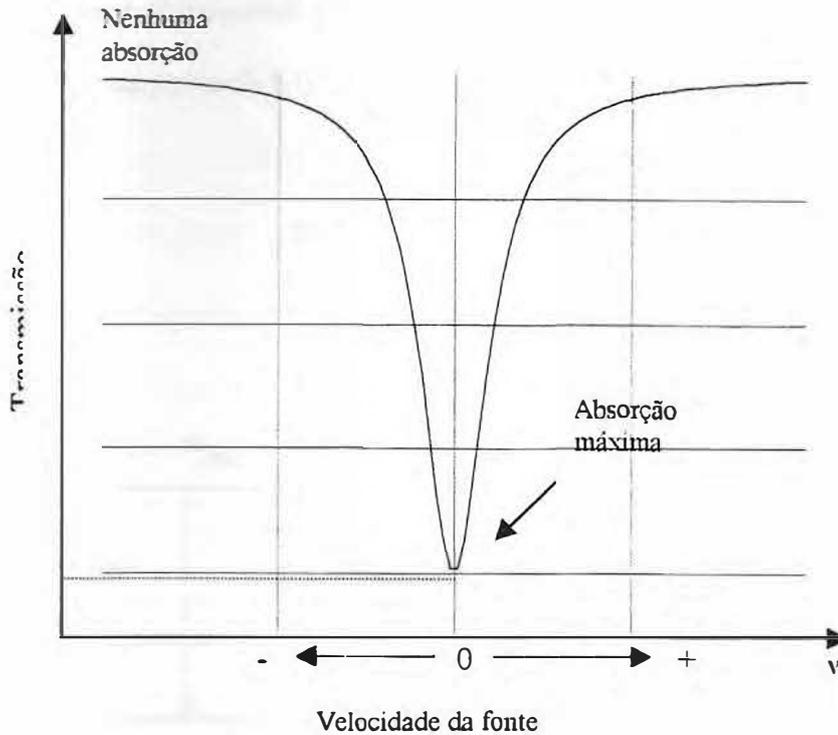


Figura 4-5: Espectro de Transmissão resultante de uma montagem de transmissão

A velocidade fornecida à fonte é em geral de alguns mm/s, ao contrário da necessária para compensar o recuo na fluorescência nuclear. Esta velocidade é suficiente para deslocar a curva de emissão sobre a de absorção, ambas de largura Γ , resultando num espectro de transmissão que é uma curva Lorentziana de largura 2Γ , figura acima.

4.4 Propriedades nucleares do Núcleo de ^{57}Fe

Como pode se notar pelo exposto acima a espectroscopia Mössbauer deve se utilizar de uma fonte de radiação gama e um absorvedor desta mesma radiação. A fonte normalmente utilizada é o ^{57}Fe , resultante do decaimento radioativo do ^{57}Co , processo descrito na figura 4-6. A radiação proveniente da fonte consiste principalmente de raios

gama dotados de frequências ressonantes e não ressonantes, radiações de outras transições e radiações secundarias, principalmente de raios-x. A energia de interesse é a da transição de 14,4 keV, que é responsável pela ressonância pois esta transição possui uma pequena energia de recuo, em torno de 0,002 eV para o núcleo livre(48)

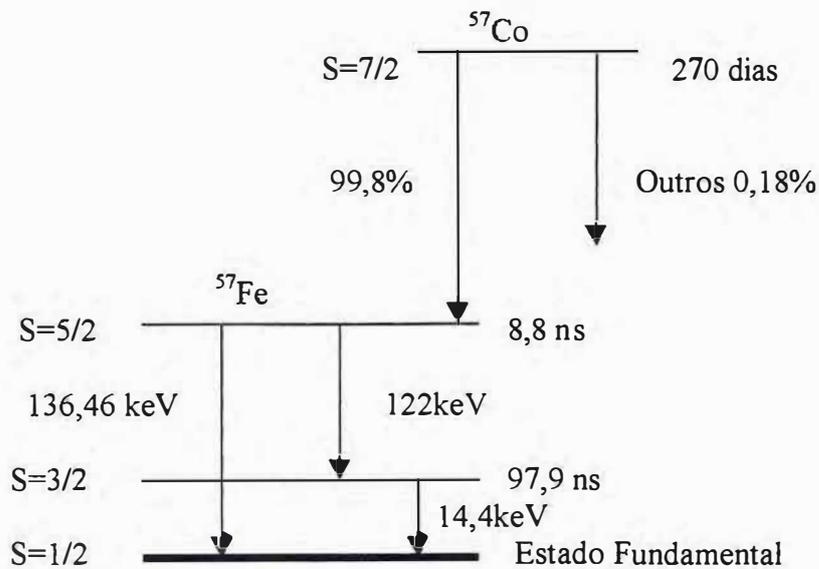


Figura 4-6: Esquema do decaimento do ^{57}Co

4.5 Parâmetros Mössbauer

4.5.1 Interações Hiperfinas

Os principais parâmetros da espectroscopia Mössbauer são: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar, desdobramento magnético e largura de linha. Como o material em estudo neste trabalho não apresenta propriedades magnéticas a descrição parâmetros magnéticos, como o desdobramento magnético, não serão feitos aqui.

4.5.2 Deslocamento isomérico (δ)

A interação coulombiana entre a carga eletrônica e a carga nuclear que produz uma mudança nos níveis de energia do núcleo e conhecida como deslocamento isomérico. Na matéria muitos sistemas o emissor e o absorvedor apresentam vizinhanças diferenciadas, e isso provoca uma pequena mudança na energia de transição. Essa diferença de energia é o que caracteriza o deslocamento isomérico. Experimentalmente pode ser determinado medindo-se o deslocamento de centroide do espectro Mössbauer, conforme a figura 4-7. A mudança na energia pode ser determinada(49) usando a equação:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_0^2) (|\Psi^a(0)|^2 - |\Psi^f(0)|^2) \quad (4-9)$$

onde Z_e é a carga nuclear, $|\Psi^a(0)|^2$ e $|\Psi^f(0)|^2$ as densidades de probabilidade dos elétrons-s no núcleo, e R_e e R_0 são os raios nucleares do estado excitado e fundamental, respectivamente. δ

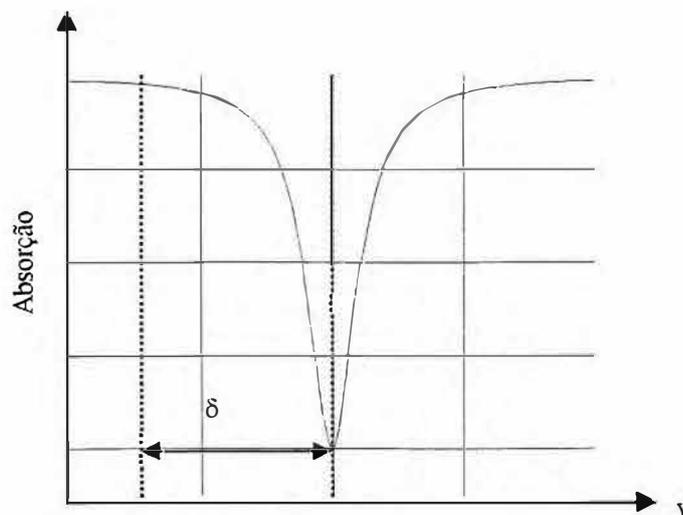


figura 4-7: Medida do deslocamento isomérico num espectro Mössbauer

4.5.3 Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q)

A interação do momento de quadrupolo nuclear, que essencialmente reflete o desvio da simetria esférica, com o gradiente de campo elétrico no núcleo, que pode ser devido a elétrons das camadas atômicas a cargas de outros átomos ou ainda ions, é conhecido em espectroscopia Mössbauer como desdobramento quadrupolar. Essa interação causa uma mudança na linha de ressonância, seja desdobrando-a seja deformando-a. Núcleos com spin maior que $\pm 1/2$ podem apresentar o desdobramento quadrupolar, como o ^{57}Fe , que para o primeiro estado excitado apresenta spin igual a $\pm 3/2$. Este estado, na presença de um gradiente de campo elétrico tem a degenerescência dos estados excitados é parcialmente removida, observamos então duas transições separadas pôr uma energia ΔE_Q .

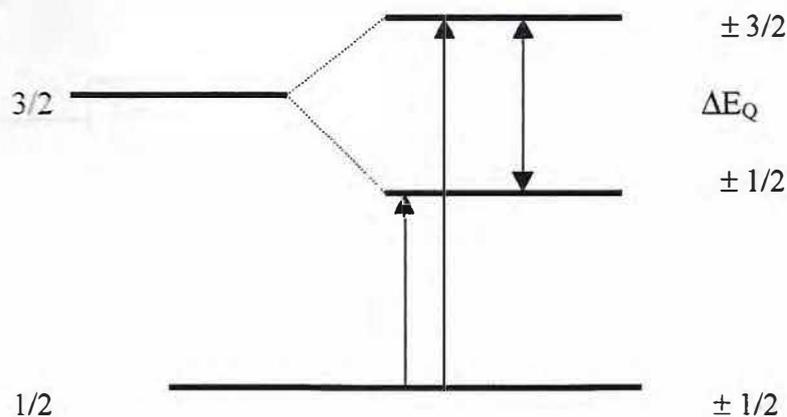


Figura 4-8: Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe

O aparecimento do desdobramento quadrupolar para o ferro trivalente é uma indicação da distorção da coordenação tetraédrica ou octaédrica do átomo absorvedor.

4.6 Procedimento Experimental, Resultados e Discussões

Todos os parâmetros Mössbauer para estas baterias foram obtidos à temperatura ambiente usando-se a geometria de transmissão com uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Rh. O equipamento empregado é constituído de um multicanal CMCA 2000 de marca Wissel programado para operar no modo MCS, um gerador de funções Munchen ajustado para operar no modo triangular e um analisador da marca elscint. A figura 5-10 representa a conexão entre os diferentes equipamentos utilizados nestas medidas. Todas as medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó em seu estado natural e a temperatura ambiente. Para os ajustes dos espectros foi utilizado o programa Normos.

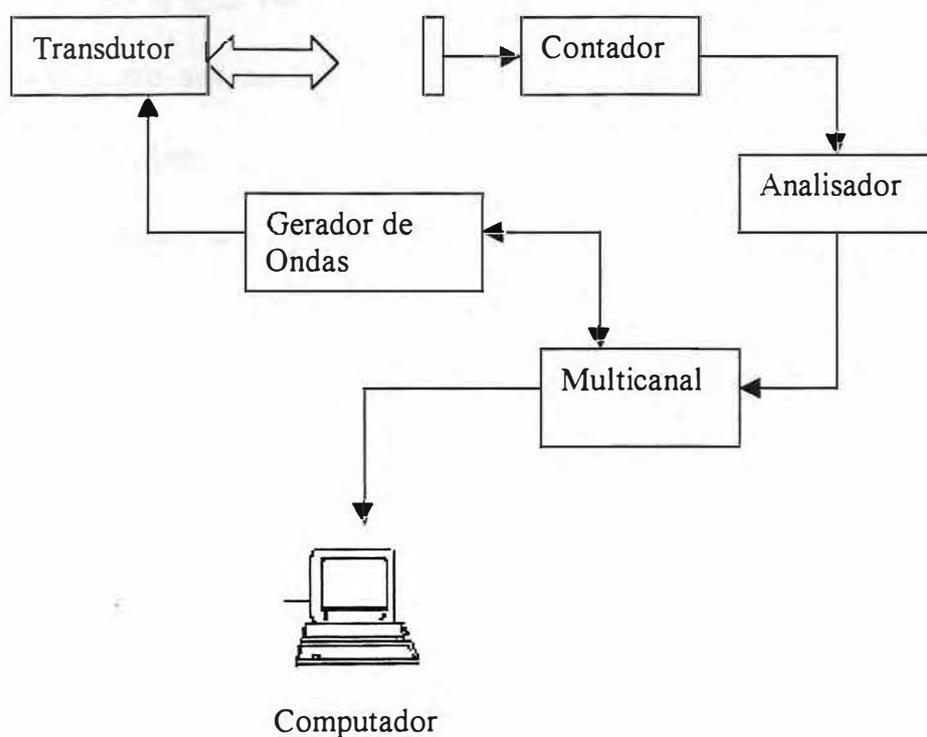


Figura 4-10 : Diagrama esquemático do espectrometro Mössbauer utilizado nas medidas

Nas Figuras 4-11 e 4-12 temos os espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de desdobramento quadrupolar para as baterias 2 e 3. Os espectros podem ser interpretados como a superposição de dois dubletos largos. Em ambas as figuras podemos observar a presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em todas as amostras. Foi usado um conjunto de 60 dubletos Lorentzianos para o ajuste, 30 para a contribuição devida ao Fe^{2+} e 30 devida ao Fe^{3+} . A largura média das Lorentzianas foi fixada em 0,22 mm/s, típica do ferro padrão. Na tabela 4-1 estão os parâmetros Mössbauer, deslocamento isomérico (δ) o valor mais provável do desdobramento quadrupolar (Δ_{max}) e a população relativa obtida no ajuste.

De acordo com Dayar (60) os íons Fe^{3+} , que apresentam o deslocamento isomérico (δ) com valores entre 0,35 e 0,55 mm/s, relativas ferro metálico, estão em uma coordenação octaédrica, enquanto que se δ estiver entre 0,2 e 0,3 mm/s os íons estarão em uma coordenação tetraédrica. Já os íons Fe^{2+} com δ acima de 1 mm/s estão em uma coordenação octaédrica, se δ estiver abaixo de 1 mm/s os íons estarão em uma coordenação tetraédrica.

Novamente nas figuras 4-11 e 4-12 temos as distribuições de probabilidade dos dubletos Lorentzianos versus o desdobramento quadrupolar dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} para as duas baterias. Verificamos em todas as amostras a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} , como é esperado em vidros fosfatos dopados com ferro, de acordo com Mogus (28). Pela tabela 4-1 podemos observar, com referencia a bateria 2, os íons Fe^{2+} apresentam-se em simetria octaédrica, com exceção da amostra 5 que se encontra na região limite para δ . Os íons Fe^{3+} encontram-se também em uma coordenação octaédrica com exceção da amostra 1, que esta com valor de δ abaixo do esperado para a valência octaédrica. Para a bateria 3 os íons Fe^{2+}

apresentam-se com uma distribuição octaédrica. Novamente a exceção é a amostra 5 (40% Nb₂O₅) que apresenta-se na região limite da distribuição octaédrica. Os íons Fe³⁺ apresentam-se em coordenação octaédrica. Podemos pois concluir que o ferro, de uma forma geral, encontra-se em uma distribuição com simetria octaédrica com uma distribuição quadrupolar bastante larga, indicando que a distribuição de sítios é bastante deformada. Como o formador de estrutura é o fósforo, que se encontra em simetria tetraédrica, podemos concluir que o ferro faz o papel de deformador. Na figura 4-11 e tabela 4-1 podemos observar que a substituição de P₂O₅ por Nb₂O₅ inicialmente leva a um crescimento inicial do valor do quadrupolo do Fe³⁺ (0,54 mm/s, da amostra 1 para 0,71 mm/s da amostra 3). Quando inicia-se o processo de cristalização temos um redução do valor do quadrupolo (0,54 mm/s para a amostra 5) retornando ao valor inicial com uma redução da largura da distribuição em torno de 10% (amostra 3 relativamente a amostra 5). Com o aumento da concentração de Nióbio houve inicialmente um aumento da heterogeneidade da distribuição de quadrupolo do íon Fe³⁺ que depois foi revertida com o início do processo de cristalização do material, e foi observada através da diminuição do quadrupolo do Fe³⁺ e estreitamento da distribuição de quadrupolo. Para esta mesma bateria o Fe²⁺ apresenta uma distribuição bastante larga com valor médio do quadrupolo em torno de 2,3 mm/s, observamos, no entanto, que o Fe²⁺ apresenta um máximo de população (31%) que deve se encontrar no intervalo de 10% ≤ x ≤ 20% de Nb₂O₅ (veja tabela 5-1). Para a bateria 3 (figura 4-12 e tabela 4-1) o comportamento para o Fe³⁺ é bastante similar. Com o aumento da concentração de nióbio o valor do quadrupolo, inicialmente aumenta (0,5 mm/s na amostra 1 para 0,7 mm/s na amostra 3) passando a decrescer quando inicia-se o processo de cristalização (0,7 mm/s na amostra 3 para 0,5 mm/s na amostra 5).

com a respectiva redução da largura da distribuição de quadrupolo em torno de 30%. Podemos, então, observar que este é um comportamento geral destas duas baterias. Para a bateria 3 a distribuição de quadrupolo para o Fe^{2+} é bastante larga, com valor médio em torno de 2,2 mm/s. Novamente observamos que com o aumento da concentração de nióbio, a população de Fe^{2+} passa por um máximo na amostra 2(x=0,1). A existência deste ponto de máximo na população de Fe^{2+} em amostras de vidros e vitro-cerâmicas de nióbio-fosfato de lítio, já havia sido observada na literatura por E.B. de Araújo (58). Acredita-se que a existência deste ponto de máximo, esteja associada a competição entre o nióbio e o ferro no processo de formação do vidro. Este é um dos aspectos deste trabalho que serão explorados em futuros estudos de condutividade elétrica em vidros, pois sabe-se que o aumento da população Fe^{2+} leva a um crescimento da condutividade elétrica do material (51) Desta forma a espectroscopia Mössbauer se mostra também como uma excelente técnica para o estudo da otimização de propriedades de transporte de materiais

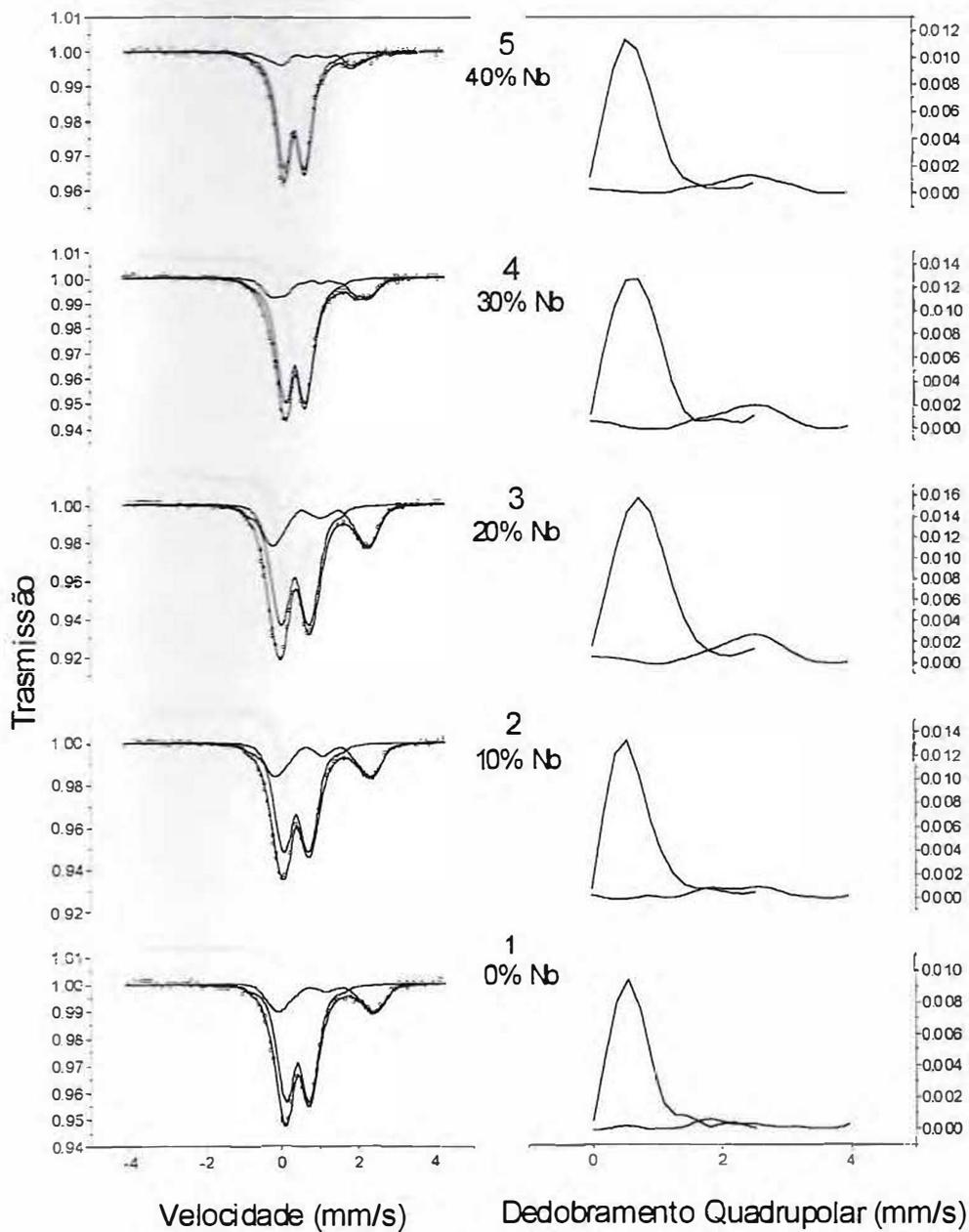


Figura 4-11: Bateria 2 com 5% mol de Fe_2O_3 . Aqui vemos os espectros Mössbauer de cada amostra e suas respectivas distribuições de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

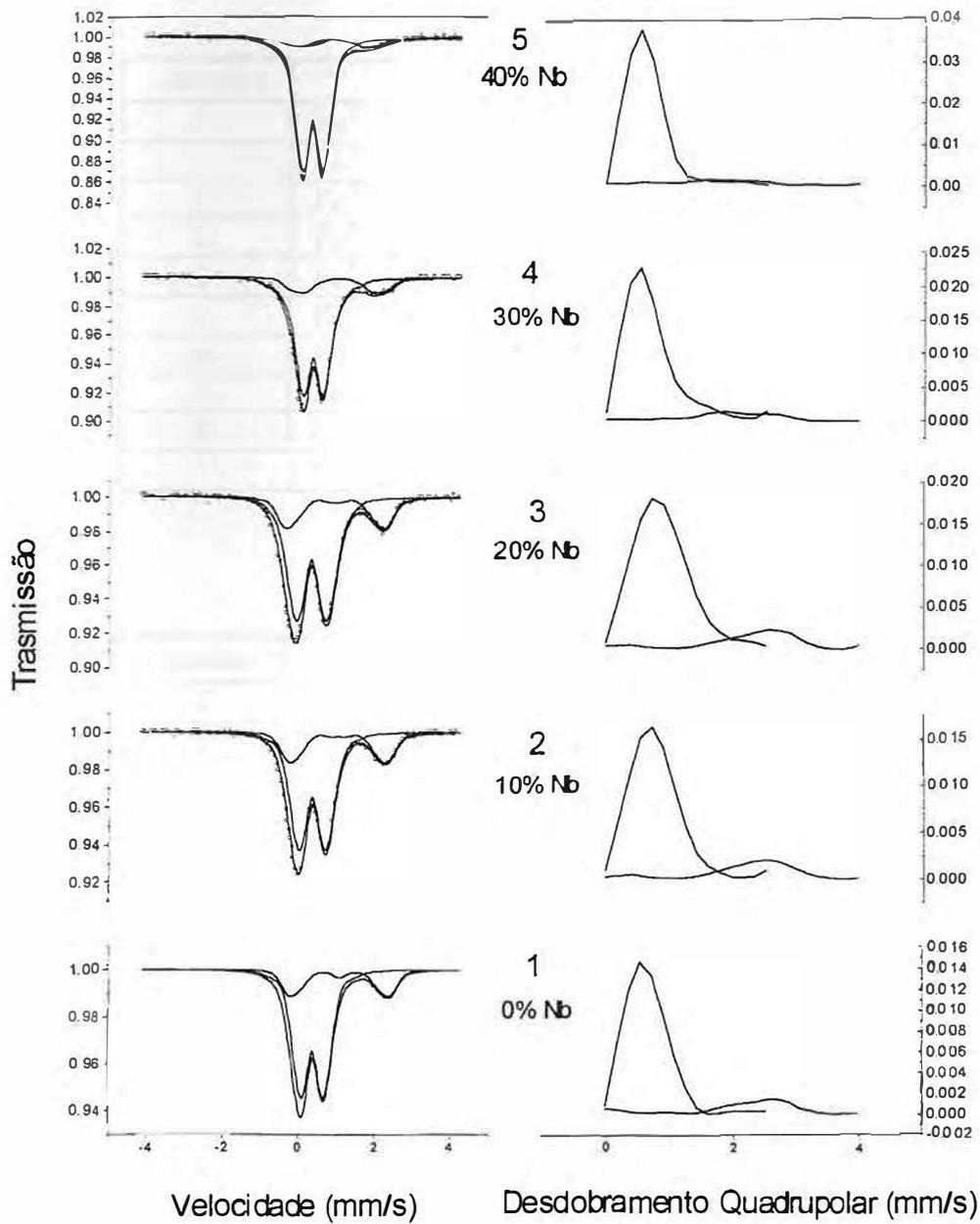


Figura 4-12: Bateria 3, com 10% mol de Fe_2O_3 Aqui vemos os espectros Mössbauer com suas respectivas distribuições de Fe^{2-} e Fe^{3-}

5% Fe

Amostra		$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$\delta(\text{mm/s})$	A(%)
1	Fe^{3+}	0.54	0.25	74
1	Fe^{2+}	2.41	1.13	26
2	Fe^{3+}	0.67	0.37	69
2	Fe^{2+}	2.51	1.08	31
3	Fe^{3+}	0.71	0.36	69
3	Fe^{2+}	2.5	1.05	31
4	Fe^{3+}	0.54	0.37	78
4	Fe^{2+}	2.6	1.03	22
5	Fe^{3+}	0.54	0.36	82
5	Fe^{2+}	1.8	0.94	18

10% Fe

Amostra		$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	$\delta(\text{mm/s})$	A(%)
1	Fe^{3+}	0.5	0.4	77
1	Fe^{2+}	2.6	1.1	23
2	Fe^{3+}	0.7	0.4	74
2	Fe^{2+}	2.5	1.05	26
3	Fe^{3+}	0.7	0.36	76
3	Fe^{2+}	2.5	1	24
4	Fe^{3+}	0.5	0.4	83
4	Fe^{2+}	1.8	1.05	17
5	Fe^{3+}	0.5	0.37	87
5	Fe^{2+}	1.7	0.9	13

Tabela 4-1: Parâmetros Mössbauer para os vidros lítio niobiofosfatos. $\delta(\text{mm/s})$ é o deslocamento isomérico, $\Delta E_Q(\text{mm/s})$ é o desdobramento quadrupolar e A(%) é a população relativa. Nestes parâmetros existe um erro estimado de 0,01 mm/s

4.7 Conclusões

Foi verificada a presença dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em coordenação octaédrica (deformadores de estrutura) na maioria das amostras. Observamos que o aumento da concentração de Nb_2O_5 e a proporcional diminuição de P_2O_5 faz com que a população de Fe^{2+} passe por um máximo em torno de 10 a 20 mol% de Nb_2O_5 . O aumento da concentração de Nb_2O_5 é acompanhada de um aumento da heterogeneidade estrutural das amostras nos sítios associados ao íon Fe^{3+} , isso acontece até a amostra 3 de cada bateria quando a heterogeneidade da amostra seguinte volta a cair. Isso, provavelmente indica que o Fe^{3+} está participando do processo de cristalização enquanto que o Fe^{2+} encontra-se quase que exclusivamente em regiões desordenadas das amostras.

Capítulo 5

Função Dieletrica Complexa

5.1 Introdução

O vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} é definido pela forma integral das equações de Maxwell (Lei de Gauss) partindo do pressuposto de que a integral de superfície do componente normal de \mathbf{D} sobre uma superfície fechada arbitrária é igual a carga no interior da citada superfície:

$$\int \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dS = q \quad (5-1)$$

onde \mathbf{n} é o vetor normal ao elemento de superfície dS . Em um capacitor de placas paralelas as linhas de \mathbf{D} são paralelas a \mathbf{n} resultando que a equação 5-1 reduz-se a,

$$D_0 = q \quad (5-2)$$

Aqui o subscrito 0 denota o vetor deslocamento elétrico no vácuo. O vetor campo elétrico entre as placas do capacitor é definido como sendo,

$$\mathbf{D}_0 = \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (5-3)$$

E o campo \mathbf{E} relaciona-se com o potencial da forma

$$V = \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dy = Ed \quad (5-4)$$

Onde \mathbf{j} é o vetor unitário paralelo a d . Nossa capacitância C_0 , fica

$$C_0 = \frac{Aq}{V} = \frac{A\epsilon_0}{d} \quad (5-5)$$

Agora colocaremos entre as placas do capacitor um material que não é um bom condutor de eletricidade, um dielétrico. O Dieletrico entre as placas de um capacitor reduz a voltagem aplicadas, mas se a carga for mantida constante aumenta a carga acumulada em cada placa. Este aumento da carga é chamado de polarização e pode ser considerado como sendo resultante do aparecimento da carga extra $-P$ na superfície do dieletrico, adjacente a placa que possui carga $-q$. Na representação vetorial

$$P = n \cdot P$$

As linhas de fluxo, originarias das cargas $+P$, terminam nas cargas $-P$ adjacentes a superfície do dieletrico. A capacitancia C deste novo sistema aumenta para $A(q + P)/d$, e a nova densidade de fluxo elétrico é $(q + P)$. A razão C/C_0 é chamada permissividade estática relativa ϵ_e (ou constante dielétrica relativa). Considerando que o deslocamento elétrico D pode ser escrito como,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + P \quad (5-6)$$

Consideraremos as seguintes definições básicas,

$$\epsilon_e = C/C_0 = (q + P)/q = D/D_0 = D/\epsilon_0 E. \quad (5-7)$$

das relações acima obtemos que ,

$$\epsilon_e - 1 = P/q = P/\epsilon_0 E = \chi, \quad (5-8)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica, e

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_e \epsilon_0 E = \epsilon E \quad (5-9)$$

Onde ϵ é a permissividade elétrica do meio (similar ao ϵ_0 do vácuo). Numa representação vetorial a equação 5-9 fica,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_e \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (5-10)$$

A densidade de Fluxo elétrico \mathbf{D} e a polarização \mathbf{P} possuem dimensões de carga por unidade de área, considerando que a intensidade do campo \mathbf{E} pode ter uma evolução física diferente devido as dimensões da constante dielétrica que podem, todavia, ser escolhidas (52). Em geral o vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} não necessita ser paralelo ao vetor campo elétrico \mathbf{E} ; pois ϵ é um tensor de ordem dois. Entretanto em corpos isotropicos como o vidro, os vetores \mathbf{D} e \mathbf{E} são paralelos; Assim ϵ pode ser tratado como um quantidade escalar. também de 5-10 temos que,

$$\mathbf{P} = (\epsilon_e - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E} \quad (5-11)$$

Que define a polarizabilidade α do meio.

Novamente o vetor polarização é considerado paralelo ao vetor campo elétrico \mathbf{E} do vidro, tal que a polarizabilidade α seja um escalar.

Vê-se que a polarização envolve o aparecimento de cargas induzidas como dipolos (cargas iguais de sinais opostos separadas por uma distância d). Estes dipolos criam um campo de depolarização cuja direção é oposta ao campo que gera a polarização. Com o tempo algumas das cargas envolvidas tendem a migrar em direção as suas congêneres de sinal oposto, fazendo com que o campo de depolarização diminua. Um capacitor que possui um meio dielétrico real pode ser igualado a varias combinações de resistência e capacitância de modo a estes simularem o comportamento do dielétrico, (para o caso de haver vácuo entre as placas do capacitor dizemos que este é puro). Para esta serie de combinações de capacitores C_e e resistores R_e , (54). Para um capacitor carregado com uma diferença de potencial aplicado V_0 , a carga Q possui um dependência temporal:

$$Q = C_e V_0 [1 - \exp(-\frac{t}{\tau})] \quad (5-12)$$

onde $\tau = R_e C_e$ é uma constante temporal, a acumulação da carga total não é instantânea. Na descarga do capacitor, a carga Q diminui de acordo com

$$Q = C_e V_0 \exp(-\frac{t}{\tau}). \quad (5-13)$$

Esta discussão implica também que uma inesperada aplicação de um campo constante produz uma polarização momentânea P_x que se aproxima do valor estático P_e sobre um período de tempo. Este dois valores da polarização podem ser definidos em termos da equação 5-11 como,

$$P_x = (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 E, \text{ e } P_e = (\epsilon_e - 1) \epsilon_0 E. \quad (5-14)$$

Aqui ϵ_∞ pode ser chamada de constante dielétrica instantânea.

Se um campo alternado dado por

$$V^* = V_0 \exp(j\omega t), \quad (5-15)$$

onde $j \equiv \sqrt{-1}$ e ω é a frequência angular, é aplicado às placas de um capacitor, um campo elétrico E^* alternado é desenvolvido, este sendo dado por,

$$E^* = \frac{V^*}{d} = \left(\frac{V_0}{d} \right) \exp(j\omega t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (5-16)$$

O fluxo de deslocamento complexo D^* para um dielétrico real não esta, em geral em fase com o campo E^* e é dado por

$$D^* = D_0 \exp(j(\omega t - \delta)), \quad (5-17)$$

em termos de D^* e E^* como,

$$D^* = \epsilon^* \epsilon_0 E^* \quad (5-18)$$

Onde ϵ^* é a constante dielétrica complexa que possui a forma

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5-19)$$

A parte real, ϵ' , é a constante dielétrica, e a parte imaginária, ϵ'' é o fator de perda. Em baixas frequências ϵ^* aproxima-se de ϵ_e , e de ϵ_∞ a altas frequências. Agora renomearemos estes termos para constante de frequência zero e constante de alta frequência, respectivamente. A capacitância complexa C^* fica definida como,

$$C^* = \epsilon^* C_0 \quad (5-20)$$

Seguindo-se que

$$\epsilon^* \epsilon_0 = \left(\frac{D_0}{E_0} \right) \exp(-j\delta) = \left(\frac{D_0}{E_0} \right) (\cos \delta - j \sin \delta) \quad (5-21)$$

e a razão

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (5-22)$$

onde δ é o mesmo ângulo de fase definido em 5-17. O termo δ é chamado ângulo de perda. A dependência da frequência de ϵ' e ϵ'' é geralmente descrita em termos das relações de Debye,(61)

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5-23)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5-24)$$

Onde τ é o tempo de relaxação do processo. A variação de ϵ' e de ϵ'' como uma função da frequência é mostrado na figura 5-1. Estas curvas são conhecidas como dispersão dielétrica e absorção(ou perda) dielétrica, respectivamente, sendo simétricas em torno de $\omega\tau = 1$. Note que a curva de perda mostra-se como um máximo simples de relaxação nesta região. Alguns dielétricos reais mostram largas distribuições, que podem ser previstas pelas equações. Presume-se que seja devido a um espectro dos tempos de relaxação.

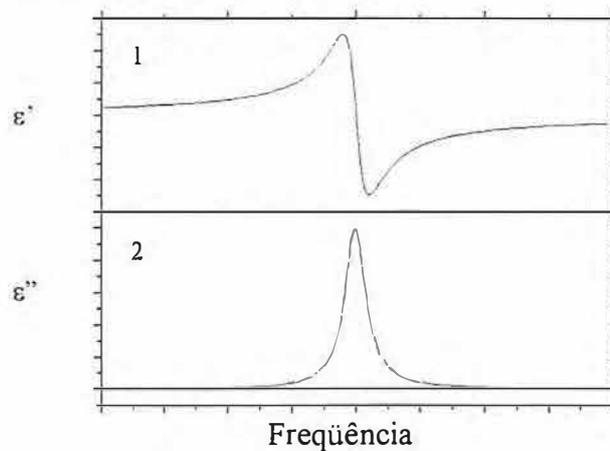


Figura 5-1: Dispersão dielétrica(1) e perda dielétrica(2)

5.2 Procedimentos Experimentais, resultados e discussões

As medidas de função dielétrica complexa foram feitas em um analisador de materiais pôr Impedância HP 4291A em conjunção com um analisador de Impedância HP 4194A, que cobriram, conjuntamente, a região de 100 Hz ate 1.8 GHz. As amostras de cristal foram crescidas pelo metodo Czochralski no ar em cadinhos de platina (55). Foram usados cristais de LiNbO_3 com corte em Z (LNB Z) e corte em Y (LNB Y) com dimensões $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ e $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ respectivamente) amostras 2 e 6 (bateria 1) possuem dimensões $10 \times 10 \times 1.4 \text{ mm}^3$. Todas as medidas elétricas (incluindo alinhamento) foram feitas com eletrodo(eletrodo de pasta de prata) colocada sobre a maior área da amostra (para LNB Z a superficie do eletrodo é perpendicular ao eixo z, e para LNB Y ele é perpendicular ao eixo y).

Um alinhamento elétrico foi realizado na amostra cerâmica 6. A amostra foi aquecida a 300^0 C por 2 horas em um forno elétrico sobre um potencial aplicado de 1kV com alto vácuo (10^{-6} mbar de pressão). Após as duas horas a temperatura foi diminuída ate a temperatura ambiente enquanto a voltagem era mantida constante. O campo aplicado foi removido após a amostra ter atingido a temperatura ambiente. A mesma amostra foi submetida a um segundo alinhamento a 300^0 C por 4 horas (Figura 5-3). nas mesmas condições do primeiro alinhamento.

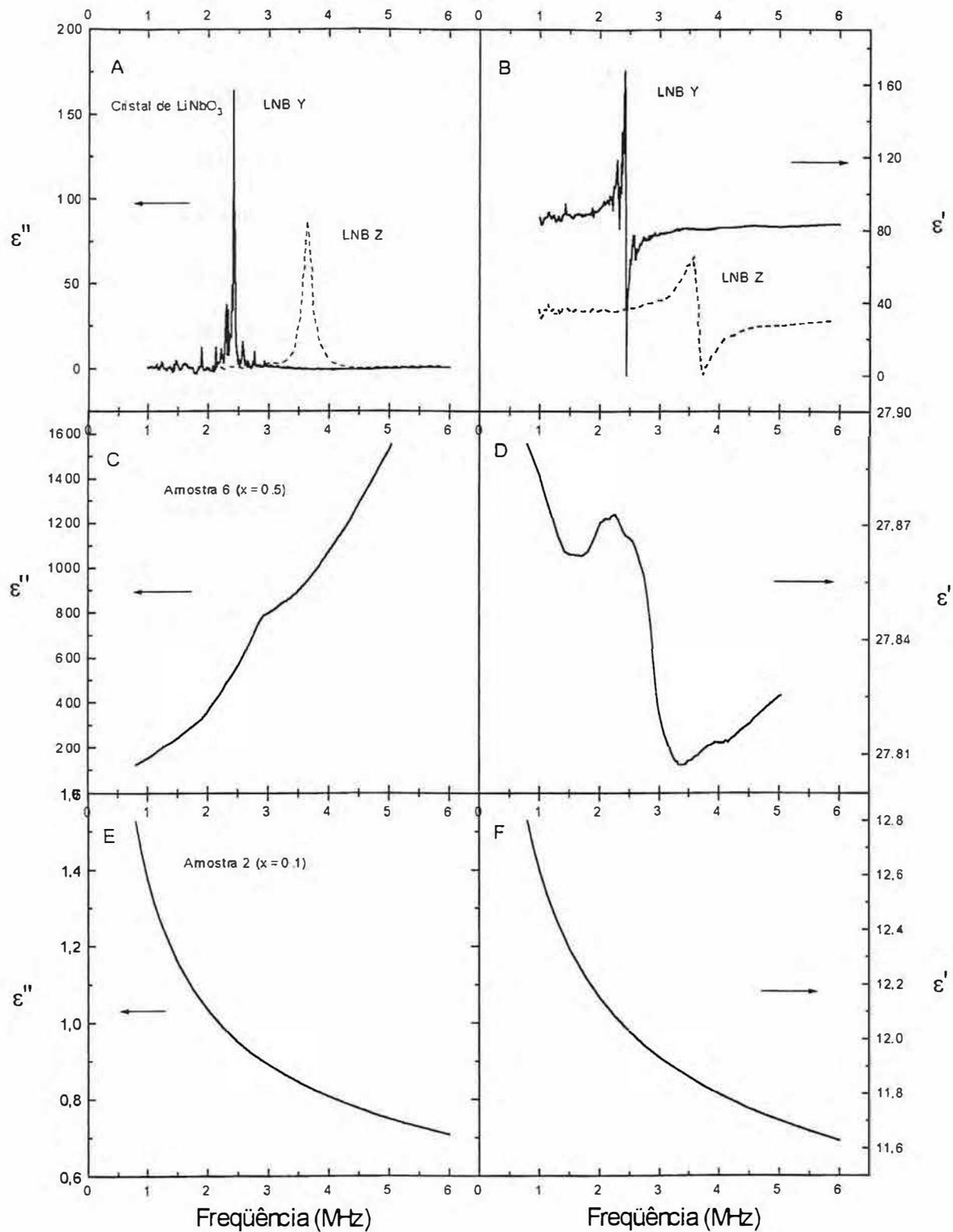


Figura 5-2: Comparação da perda dielétrica e função dielétrica de cristais de LiNbO_3 , a cerâmica 6 (50 mol% de Nb_2O_5) e a amostra vítrea 2 (10% de Nb_2O_5) na região de frequências entre 0 e 6,5 MHz

Para os cristais LNBZ e LNBY, vidros (2) cerâmica(6) e a cerâmica alinhada observamos modos acústico de espessura nas laminas ressonadoras (56) Um modo de vibração da espessura na lamina existe como uma onda estacionária, formada pôr ondas que se propagam em uma direção normal as superfícies maiores. O uso de modos de espessura possui a vantagem de que pequenas amostras podem ser usadas para produzir efeitos mensuráveis. Sendo os fatores determinantes a igualdade, o paralelismo e a orientação das faces maiores da amostra.

Nos gráficos 5-2A e 6-2B vemos as funções imaginárias(ϵ'') e real (ϵ') do LNBZ e do LNBY. Aqui vemos as ressonâncias dos modos fundamentais de espessura para ambas as orientações dos cristais. Para estas geometrias de ressoador, observa-se frequências fundamentais em 2,4 MHz e 3,6 MHz que estão em boa concordância com os dados experimentais(55-56). Para o ressoador de LNB com 1mm de espessura, possuindo diferentes orientações cristalinas podemos encontrar frequências de ressonância em 1.0 MHz e 4 MHz de acordo com a literatura(56). No ressoador vítreo, vemos um comportamento sem ressonância, normal para este tipo de parâmetro em ambos os fatores medidos. Entretanto para o ressoador cerâmico (figura 5-2C e D) podemos observar uma ressonância muito larga com um máximo em torno de 3MHz para o ressoador cerâmico de LNB. O alinhamento elétrico foi realizado na temperatura de 300⁰ C, como foi descrito anteriormente, por varias horas com potencial aplicado de 1 kV com a finalidade de estudar-se o a dinâmica do ressoador cerâmico. Na figura 5-3 pode-se ver que após um segundo tratamento de campo, as ressonâncias tornam-se mais estreitas, com pequena largura de linha.

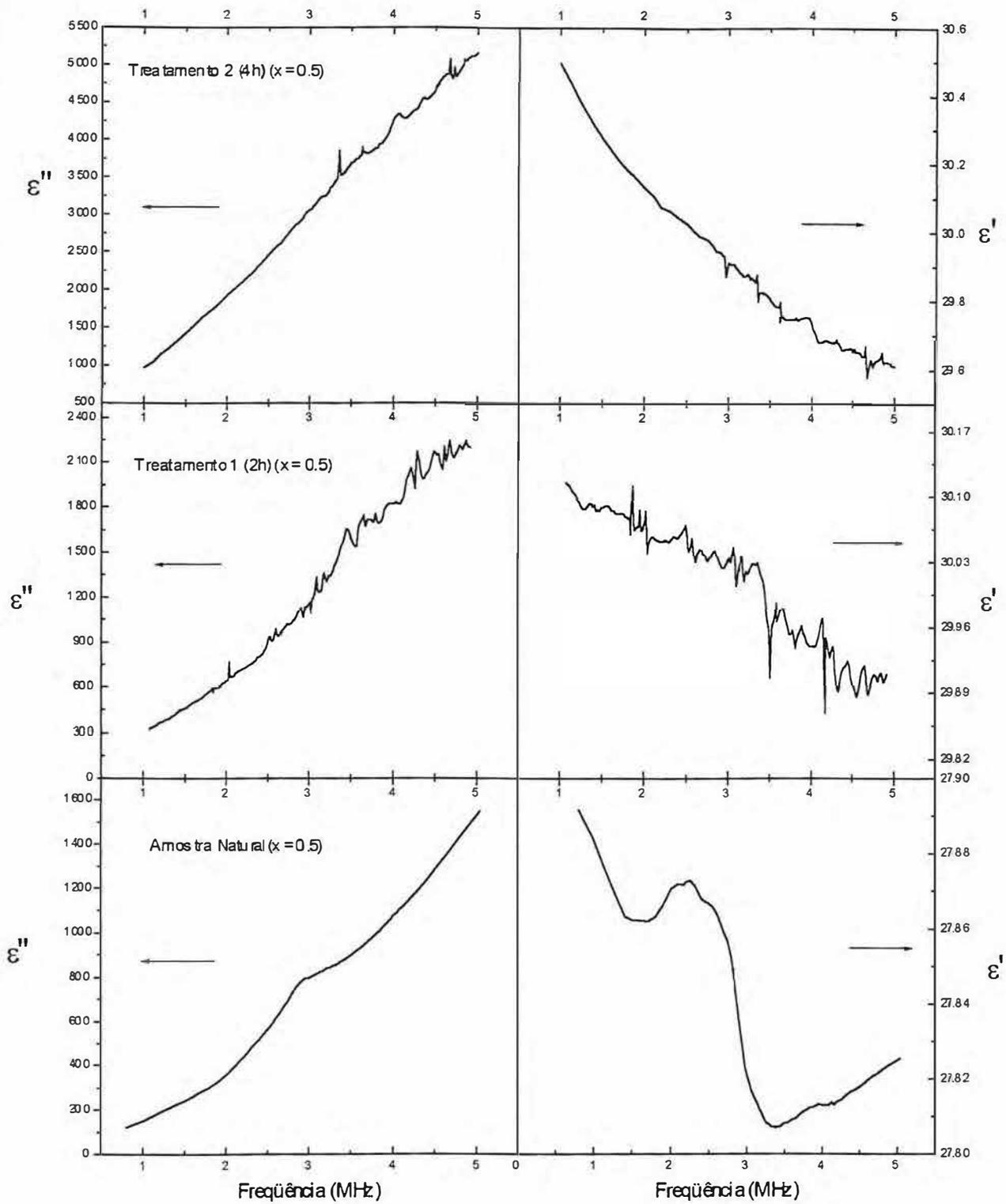


Figura 5-3: Tratamentos de Campo na amostra 6

A existência de ressonância na amostra cerâmica natural ($x=0.5$), figura 5-3, foi um resultado surpreendente, pois não se esperava nenhuma espécie de alinhamento resultante do processo de confecção da amostra. Após o alinhamento com o campo elétrico (figura 5-3), observa-se o surgimento de diversas ressonâncias bem mais estreitas na mesma faixa de frequência da ressonância original.

Na figura 5-4 temos ressonâncias em torno de 3 MHz para o segundo alinhamento (figura 5-3), em uma escala expandida. Interpreta-se estas ressonâncias como estando associadas com as orientações dos momentos dos dipolos elétricos com o campo de alinhamento. Num trabalho recente(56) os autores discutiram a origem atomística do momento de dipolo elétrico em um vidro de Lítio que sofreu alinhamento. Os autores propuseram que a orientação dos momentos de dipolo elétrico é devida a migração de íons Li^+ ou a uma orientação estrutural das unidades vítreas. No nosso sistema, o processo de alinhamento leva, provavelmente, a uma orientação dos microcristais de LiNbO_3 , o que aumenta a definição das ressonâncias.

Os resultados das nossas medidas indicam que microcristais de LNB são diretamente associados as características do ressoador cerâmico. Pois na figura 5-2 podemos observar uma ressonância muito larga com máximo em torno de 3 MHz para o ressoador cerâmico. Acreditamos que a existência das ressonâncias na amostra sem alinhamento com campo (Figuras 5-2, C e D) estão associadas ao processo de “quenching” que favoreceria o alinhamento natural do LiNbO_3 . Observamos esta tendência natural de alinhamento que levaria o eixo “c” do Niobato de Lítio a estar ortogonalmente localizado ao plano de resfriamento térmico. Esta tendência foi recentemente reportada na literatura (56) em vidros silicatos contendo LiNbO_3 . Nossos resultados de função dielétrica complexa confirmam estas observações. Para reforçar estas afirmações temos na foto 1 uma microfotografia da

superfície da amostra 6 (bateria 1) em seu estado natural. Uma microestrutura de LiNbO_3 com eixo “c” trigonal, perpendicular ao plano da amostra (plano de resfriamento) pode ser identificada facilmente

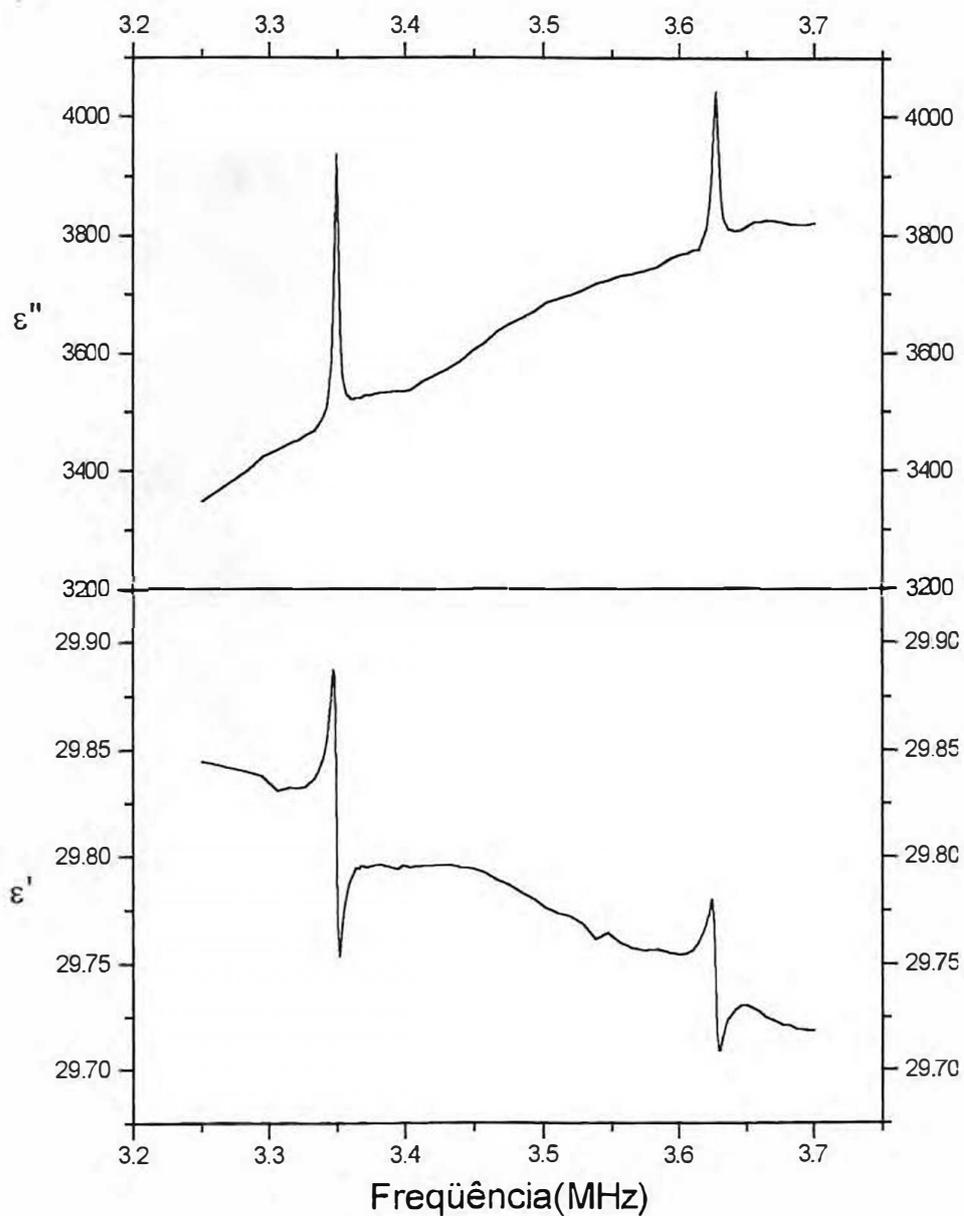


Figura 5-4: Escala expandida do tratamento de campo2 (4 horas) na região compreendida entre 3,2 MHz e 3,75 MHz

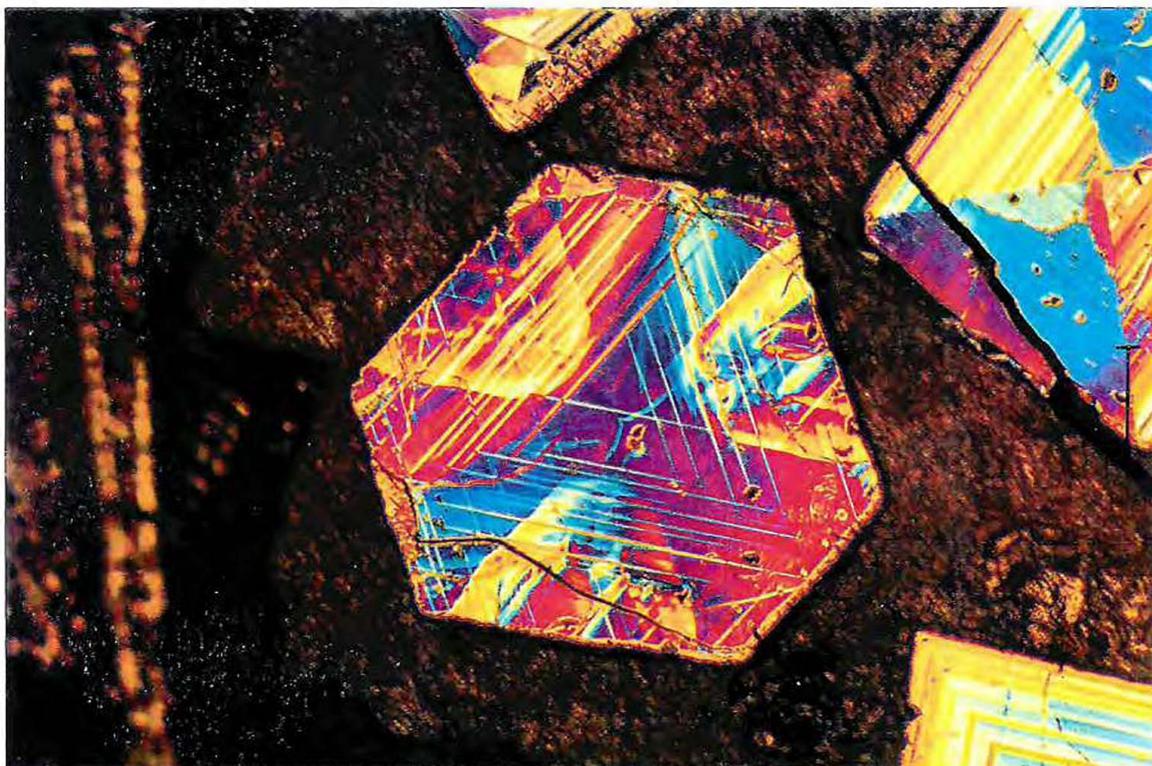


Foto 1: Microfotografia da superfície da amostra 6 (bateria 1) onde o eixo c (ordem 3) é visto perpendicularmente a superfície de resfriamento

5.3 Conclusões

A análise das amostras cristalinas de LiNbO_3 mostram um sistema de ressonância piezoelétrica em diferentes eixos deste material. Quando analisamos a cerâmica 6 da bateria 1 (50 mol% de lítio e 50mol% de nióbio) observamos uma larga ressonância em torno de 3 MHz para o ressoador cerâmico plano na mesma região das ressonâncias dos eixos do cristal de LiNbO_3 . Este comportamento estaria então associado a formação de cristais de LiNbO_3 na referida cerâmica (38,56) e que estes cristais, que estão inseridos na matriz vítrea, possuem características piezoelétricas. O tratamento de campo mostra que estas características acentuam-se, com a surgimento de curvas de ressonância piezoelétricas características.

Capítulo 7

Conclusões Gerais

Nos capítulos anteriores vimos que o estudo da família de vidros lítio-nióbio-fosfatos $0.5\text{Li}_2\text{O} : (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{Nb}_2\text{O}_5 : y\text{Fe}_2\text{O}_3$, com $0 < x < 0.5$ (mol %) e $y = 0$, $y = 0.02$, $y = 0.05$ e $y = 0.1$ (mol %), pôr varias técnicas experimentais mostrou-se valido na tentativa de compreender a aspectos da formação de LiNbO_3 em amostras desta família de vidros. O que tornou este estudo mais fecundo foi a utilização de varias técnicas, que, complementaram-se mutuamente. A difração de raios-x mostrou-nos a tendência de cristalização, nesta família de vidros com o aumento da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ paralelamente identificando os vidros e as vitro-cerâmicas através de suas características estruturais e termodinâmicas, chegando finalmente a caracterizar a cristalização de LiNbO_3 na amostra com 50% de seu peso molar de Nb_2O_5 (56). Também é observado o aumento das temperaturas críticas (T_g , T_x , T_p , T_f) das amostras em cada bateria estudada a medida que é adicionado nióbio e retirado fósforo das mesmas.

Nas medidas de infravermelho e Raman observou-se a troca dos modos vibracionais associados ao fósforo pôr modos relacionados ao nióbio com o aumento da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$. Também é observada a tendência do nióbio se ocupar sítios de simetria octaédrica e o surgimento de modos vibracionais associados ao LiNbO_3 em ambas as técnicas. Na espectroscopia Mössbauer observa-se que os ions deformadores de estrutura Fe^{2+} e Fe^{3+} encontram-se em coordenação octaédrica na maioria das amostras. Observamos que o aumento da concentração de Nb_2O_5 e a proporcional diminuição de P_2O_5 faz com que a população de Fe^{2+} passe pôr um máximo em torno de 10 a 20 mol% de Nb_2O_5 . O

aumento da concentração de Nb_2O_5 é acompanhada de um aumento da heterogeneidade estrutural das amostras nos sítios associados ao íon Fe^{3+} , isso acontece até a amostra 3 de cada bateria quando a heterogeneidade da amostra seguinte volta a cair. Isso, provavelmente indica que o Fe^{3+} está participando da cristalização enquanto que o Fe^{2+} encontra-se quase que exclusivamente em regiões desordenadas das amostras.

Completando todas estas observações as medidas de função dielétrica complexa em um ressoador cerâmico feito a partir da amostra 6 da bateria 1, mostraram o surgimento de larga ressonância numa região de frequências onde ressoadores semelhantes de LiNbO_3 mostram ressonâncias bem definidas em ambos os eixos y e z, após esta observação a amostra sofreu alinhamento pôr campo elétrico que acentuaram o efeito fazendo surgir ressonâncias bem definidas na mesma região, este processo estaria associado com um alinhamento, ortogonal ao plano de resfriamento, do eixo “c” dos cristais de LiNbO_3 formados pelo “quenching”, durante este mesmo processo. Tal formação de cristal é mostrada com microfotografia que acompanha este trabalho.

Pretendemos dar continuidade ao trabalho em vidros e vitro-cerâmicas de niobato de lítio, tentando agora obter um crescimento controlado destes microcristais para a obtenção de amostras piezoelétricas transparentes para uma possível utilização em dispositivos elétricos e ou ópticos. Pretendemos também realizar um estudo da condutividade AC/DC deste sistema, focalizando no processo de condução eletrônica e o papel desempenhado pelos íons Fe^{2+} via espectroscopia Mössbauer.

Referências

- [1] E.M.Vogel; Journal of American Ceramic Society, 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 Communications. 88 (1993) 305.
- [4] A.S.B. Sombra; Optical and Quantum Electronics 22 (1994) 335
- [5] A.S.B. Sombra; Brazilian Journal of Physics 24 (1994) 480
- [6] V. Livshic, E. Marcuk, I Korolev; Fiz. Khim. Stekla 14 (1988) 626
- [7] B. Samuneva, St. Kvalchev and V. Dimitrov; Journal of Non-Crystalline Solids 129
- [8] R.H.Doremus; Glass Science; John Wiley & Sons, inc, New York, 1973.
- [9] Prabaht K. Gupta; Journal of Non-Crystalline Solids 195 (1996) 158.
- [10] J. Zarzycki; Glasses and Vitrous State, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [11] Lawrence H. Van Vlack, "Propriedades dos Materiais Carâmicos", editora Edgard Blucher Ltda 1973
- [12] F.S Borges; "Elementos de Cristalografia", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1980.
- [13] Avramov, et all; Physics and Chemistry of Glasses, vol. 20, n^o 4 1979.
- [14] R.S. Weis and T.K. Gaylord, Applied Physics A 37 (1985) 191-203.
- [15] J.A.C. de Paiva, **E.F. de Almeida**, A.C. Hernandez and A.S.B. Sombra; "Dielectric loss in ferroelectric LiNbO₃: Fe, Asian Journal of Physics vol.5, No. 2 (1996) 111-115
- [16] Wendlandt, W.W., "Thermal Analysis", John Wiley, 1986.
- [17] D.A. Long; Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, NY, 1977.

- [18] J.M. Lerner and F. Adar; "Raman Microprobing Offers New Potential", *Laser Focus World*, 25 (1989) 73-82.
- [19] A. Fadini and F.M. Schnepfel; *Vibrational Spectroscopy Methods and Applications*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK, 1989)
- [20] H. Bilz; "Vibrational Infrared and Raman Spectra of Non-Metals", *Handbuch der Physik XXV/2d*, Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [21] J.L. Birman, "Theory of Crystal Space Groups and Infrared and Raman Process of Insulating Crystals", *Handbuch der Physik XXV/2b*, Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [22] R. Loudon, "Infrared and Raman Spectroscopy in Crystals", *Advances in Physics*, 13 (1964) 423-482.
- [23] S.S. Mitra, "Infrared and Raman Spectra Due the lattice Vibrations", in *Optical Properties of Solids*, Plenum Press, NY, 1969 pp333-451.
- [24] G.B. Wright, ed, "Light Scattering Spectra of Solids", Springer Verlag, NY, 1969.
- [25] M. Balkanski, ed, "Light Scattering in Solids", Flammarion Sciences, Paris, 1971.
- [26] S. Mizushima, "Raman Effect", *Handbuch der Physik*, vol XXVI, S. Flugge, ed. Springer Verlag, Berlin, 1958.
- [27] C. J. Simmons and O.H. El-Bayoumi; *Experimental techniques of Glass Science* , The American Ceramic Society
- [28] A. Mogus- Milankovic and D.E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids* 162(1993)275;
- [29] D.E.C. Corbridge and E.J. Lowe, *Journal of Chemical Society Part I* (1954)493
- [30] K.P. Muller, *Glastechn. Ber.* 42(3)(1969)83.
- [31] M. Tatsumigaso, A.Hamada, T. Minani and M. Tanaka, *Journal of Non-Crystalline Solids* 56(1983)423.

- [32] P. Tarte, , J. Inorg. Nucl. Chem.29(1967)915
- [33] Bamishev A.F., Voronko Yu. K., Osiko V.V. and Sobol A.A.; Sov Phys. Dokl. 29(1984)50
- [34] El Jazouli A., Brochu R., Viala J.C., Olazcuaga R., Delmas C. and Le Flem G.; Ann Chim. Fr., 1982, 7, pp 285-292).
- [35] K. Fukumi And S.Skka; J. Materials Science 28(1988) 2819
- [36] C. J. de Oliveira. et al; J.Materials Science 28(1993)4305
- [37] T. Komatsu et al; J.Non-Cryst. Solids 135(1991) 105
- [38] M.M. Abouelleil and F.J.Leonberger; J. Am Ceram Soc. 72(1989) 1311
- [39] D.E. Corbridge and E.J.Lowe; J. Chem. Soc.Part I 493(1954)
- [40] E.B. de Araujo. , J.A.C de Paiva., M.A.B. de Araujo and A.S.B.Sombra; Phys.Stat. Sol.(b) 197(1996)231
- [41] K.Fukumi, T. Kokubo, K. Kamiya, and S.Sakka; J. Non_cryst. Solids 84(1986)100
- [42] Banishev A.F., Voron'ko Yu. K., Osiko V.V. and Sobol A.A.; Sov Phys. Dokl. 29(1)1984
- [43]Schaufele R.F. and Weber M.J.; Physical Review 152(1966) 705
- [44] R.L. Mössbauer; Z. Physik, 151,124 (1958)
- [45]R.V Pound, Physical. Review Letters, 3, 439(1959)
- [46]V.I.Goldanskii, and E.F. Makarov, "Fundamentals of Gamma-Ressonance Spectrscopy" in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. By V.I. Goldanskii and R.H. Herber (Academic Press, N. York, 1971).
- [47] N.N. Greenwood, and T.C.Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
- [48] H. Lusting; The Mössbauer effect, Am Journal of Physicas, vol 29, n^o 1(1961)1-18.

- [49] H.A. Maia; tese de Doutorado CBPF(1985).
- [50] F. Meni; J. Phys. Chem. Solids, 46, 763 (1984).
- [51] R.S. de Oliveira, Dissertação de Mestrado
- [52] E.B. de Araujo, J.A.C. De Paiva, M.A.B. de Araujo and A.S.B. Sombra; Phys. Stat. Sol. (b) 197,231(1996).
- [53] Dielectric Materials and Applications, edit by Arthur R. Von Hippel, The M.I.T. Press 3 ed. 1961. Pg.6
- [54] Varsheya
- [55] A.W. Warner, M. Onoe, G.A. Coquin, J.Acust. Soc. Am. 42(1967)1223).
- [56] J.A.C. de Paiva, E.B. de Araújo, A.C. Hernandez, A.S.B. Sombra, Phys. Stat. Sol. (A)147(1995)585.
- [57] K. Tanaka, K.Kashima, K.Hirao, N.Soga, A.Hito, H. Nasu, J.Non-Cryst. Sol. 185(1995)123.
- [58] E.B. de Araújo, Dissertação de Mestrado.
- [59] H.C. Zeng, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga; J.Non-Cryst. Sol 209(1997)112-121
- [60] M.D. Dayar, J.Am.Ceram. Soc.,C-160,(1986),69
- [61] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, 1949, pg.73

Apêndice

Artigo publicado

Dielectric loss in ferroelectric $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$
J.A.C. de Paiva, **E.F. de Almeida** and A.S.B. Sombra
Asian Journal of Physics 5; 111,115 (1996)

Artigo Submetido

Infrared and Complex dielectric Function studies of LiNbO_3 in niobate glass-ceramics
E.F. de Almeida, J.A.C. de Paiva and A.S.B. Sombra
Submetido ao Journal of Material Science(1997)

Trabalhos em conferencias internacionais

Structure and Optical Properties of LiNbO_3 in Niobate Glass and Glass-Ceramics
A.S.B. Sombra, J.A. Freitas, J.A.C. de Paiva, E.B. de Araujo and **E.F. de Almeida**
Proc. Of the 7th International Conference on the Structure of Non- Crystalline Materials(NCM7)-Sardagna (Italy) September 15-19(1997)

Infrared and Complex dielectric Function studies of LiNbO_3 in niobate glass-ceramics
E.F. de Almeida, J.A.C. de Paiva and A.S.B. Sombra
18th International Congress on Glass-San Francisco(EUA) July 5-10(1998)

Trabalhos em conferencias nacionais

Relaxação Dieletrica em cristais de $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ e LiNbO_3
J.A.C. de Paiva, E.F. de Almeida, A.C. Hernandez, A.S.B. Sombra
Proc. Do XIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste Salvador-BA(1991)

On the nature of super narrow low frequency resonances in LiNbO_3 crystals
A.V. Ghiner, J.A.C. de Paiva, A.C. Hernandez, A.S.B. Sombra
E. Almeida and G. Surdutovich
**Proc. Do XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Setembro 2-6 / Aguas de Lindóia-SP(1996)**

Excitation of thickness-extensional and thickness-shear low frequency resonances in
Lithium Niobate Crystals
E. F. Almeida , A.V. Ghiner, A.C. Hernandez, J.A.C. de Paiva, A.S.B. Sombra

and G. Surdutovich

**Proc. Do XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Setembro 2-6 / Aguas de Lindóia-SP(1996)**

Estrutura e relaxação dieletrica em vidros niobatos dopados com Fe

E.B. deAraujo, J.A.Freitas, J.A.C. de Paiva **E.F. de Almeida**, M.A.B. de Araújo
and A.S.B. Sombra

**Proc. do X Encontro Nacional Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer
Fortaleza-Ce 28-30 de Maio (1997)**

Estudo da Função dieletrica complexa e espectroscopia infravermelho de LiNbO_3 em
vidros e ceramicas de Niobio

E.F. de Almeida, J.A.C. de Paiva and A.S.B.Sombra

**Proc. do XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
Junho (10-14)- Caxambu-MG (1997)**

Dielectric loss in ferroelectric $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$

J A C DE PAIVA, E F DE ALMEIDA, A C HERNANDES and A S B SOMBRA*

*Laboratorio de Ótica não Linear e Ciencia dos Materiais Departamento de Fisica,
Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030,60450 Fortaleza-Ceará-Brazil*

The study of the complex dielectric function of $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ (LBN:Fe) single crystals revealed the presence of well defined low frequency relaxations associated to Fe ions. This relaxation process is very sensitive to iron doping, heat treatment and sample temperature. As far as we know, this is the first observation of this relaxation process in LBN associated to the iron ion. The investigation of these properties is very important in view of applications of LBN:Fe as a photorefractive material and especially in recent holographic volume storage, optical image and signal processing.

1 Introduction

In the last years there has been a considerable interest in the storage of holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ owing to the potential use of this material in parallel access memories¹⁻³. Such holograms are important for use in image correlators, optical networks, and optical dynamic random access memories.

The storage of holograms in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ is associated to photoexcitation of electrons out of occupied traps and their subsequent recapture by empty traps. The Fe^{2+} ions provide the occupied traps and Fe^{3+} ions provide the empty traps^{4,5}.

The concentration of Fe ions plays an important role in determining the recording sensitivity, erasure sensitivity and maximum diffraction efficiency of the hologram. In previous works⁶⁻⁸ it was demonstrated that the ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ could be changed by oxidation or reduction of the crystals during heat treatments. In this paper we describe the study of the dependence of the complex dielectric function of single crystals of LiNbO_3 with 0 to 0.29 mol% of Fe as a function of frequency and temperature.

*Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos, Brazil

2 Experimental

The crystals were grown by the Czochralski method⁹ in air in platinum crucibles. Iron was added to the melt as an oxide. The impurity concentrations in the crystals were measured in the liquid phase.

The samples used were crystals with dimension $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. The dielectric measurements were carried out using a General Radio model 1615-A capacitance bridge in conjunction with an EG&G model 5208 lock-in amplifier. Low temperature measurements were done in a Supravertemp-Cryostat system with a temperature controller in which the temperature could be maintained constant within 0.1K.

All the measurements were done with the capacitor plates perpendicular to the c-axis of the crystal.

3 Results and Discussion

In fig 1, the imaginary dielectric function ϵ'' of the $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ is shown. Two main resonance frequencies were observed, one around 56.6kHz and the second around 96kHz.

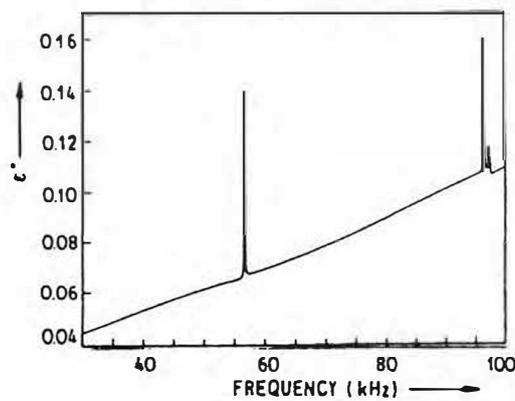


Fig 1- Imaginary dielectric function on LBN ($x=0.29\text{mol\% Fe}$) as a function of frequency

These resonances were observed only in samples highly doped with iron. The intensity of these resonances decreases rapidly with the decrease of iron concentration and disappears completely in pure LiNbO_3 . This behaviour indicates that the Fe ions are responsible for the increase of the relaxation intensity. The frequencies of these resonances are strongly dependent on sample temperature. In fig. 2 we have the deslocation with temperature, of the

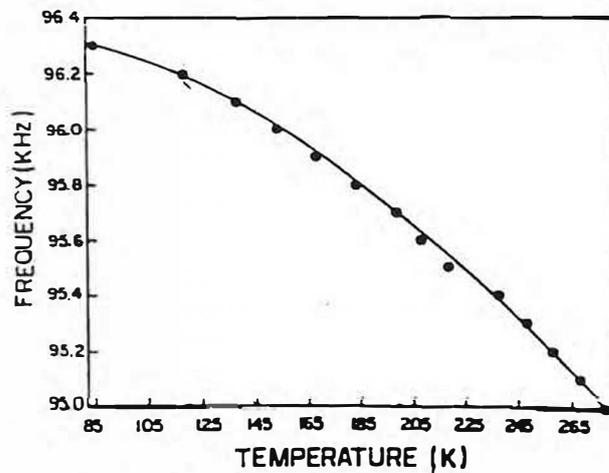


Figure 2- Temperature dependence of the high frequency resonance in LiBN:Fe (x=0.29 mol% Fe) (●) experimental points, continuous line is aguide to the eye.

peak of ϵ'' for one of the resonances (x = 0.29 mol % Fe) (high frequency resonance). For both resonances there is an increase of the energy when the sample temperature is decreased.

To obtain a complete view of this temperature activated relaxation process, we fixed the frequency (around the second resonance) and measure the loss tangent and the real dielectric function of the sample with temperature (loss tangent = $\text{tg}\alpha = \epsilon'' / \epsilon'$). In fig. 3, for a constant frequency of 96kHz the loss tangent shows a maximum around $T=158\text{K}$, and the real dielectric function shows an anomaly around the same temperature (figure 4), which is characteristic of a dielectric relaxation. This strong effect in the loss tangent with temperature, which is also present in the real dielectric function, is in good agreement with the resonances observed in the frequency range (fig. 1). Also in figure 3 we have the same measurement for 95kHz. It is quite clear that the relaxation process is very dependent with temperature, leading to a variation of 120K for a frequency variation of 1KHz.

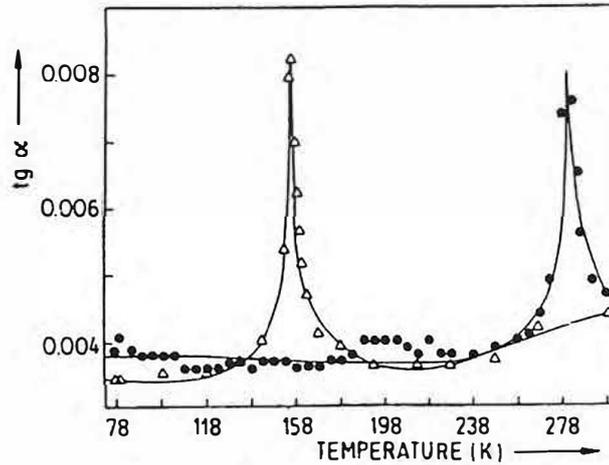


Figure 3 Loss tangent as a function of temperature in LBN:Fe($x=0.29$ mol% Fe) (Δ) -AC external frequency of 96 kHz, (\bullet) AC external frequency of 95 kHz.

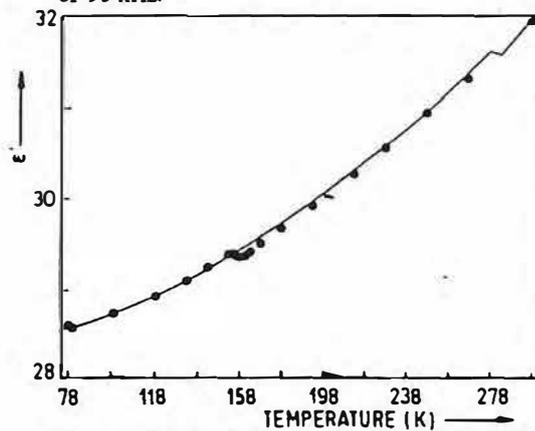


Figure 4-Real dielectric function of LBN:Fe ($x=0.29$ mol% Fe) associated with figure 3. (\bullet) 96kHz and continuous line is associated to 95kHz

This is an indication that in the ferroelectric phase of LBN, the iron ion leads to a formation of dipole structures that relax with the AC external field. The low frequencies of the resonances and the long time relaxation ($1/\Delta\omega \approx 5\text{ms}$) suggests the existence of clusters of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions that relax very slowly with the AC external field. These clusters could be formed by the segregation of iron during the growth of the crystal¹⁰. Recent experiments, where these samples were submitted to heat treatments, found that these resonances disappear after a proper heat treatment. This is in strong support to the idea of cluster formation. After the heat treatment⁸, the iron ions in the cluster

population are distributed homogeneously over the crystal and the resonance decrease in intensity.

Studying different samples with the same concentration of Fe it was observed that the relative intensity between the two main peaks could change from sample to sample depending only on the Fe diffusion during the sample preparation.

The result suggests that for low temperatures the necessary energy to rotate the dipoles is higher (increase of the energy resonance). This behaviour was observed for both resonances.

To have a better understanding of the microscopic process of the dielectric relaxation in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ and the function of the ions Fe^{2+} and Fe^{3+} in the system, a more realistic microscopic theoretical model is necessary.

4 Conclusions

Measurements of the complex dielectric constant of $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ single crystals revealed for the first time the presence of well defined low frequency relaxation processes.

The frequency of these resonances are temperature and Fe concentration dependent. From their observed general behaviour, these relaxation processes can be ascribed to aggregates of iron impurities. The study of these low frequency relaxation modes associated with Fe impurities is important in the optimization of photorefractive $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ crystals for integrated optics and various holographic storage applications.

Acknowledgements:

This research was partially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) and Fundação Cearense de Amparo à Pesquisa (FUNCAP) all Brazilian agencies.

References

- 1 Psaltis D, Brady D & Wagner K, *Appl Opt.* 27 (1988) 1752.
- 2 Amodei J J, Philips W & Staehler D L, *Appl Opt.* 11 (1972) 390.
- 3 Tao S, Selvaraj D R & Midwinter J E, *Opt Letter.* 18 (1993) 912.
- 4 Peterson G E, Glass A M, Carnevale A & Briedenbaugh P M, *J Am Cer Soc.* 56 (1973) 278.
- 5 Jermann F & Otten J, *J Opt Soc Am.* B10 (1993) 208.
- 6 Philips W, Amodei J J & Stabler D L, *R C A Rev.* 33 (1972) 94.
- 7 Philips W & Staehler D L, *J Elect Mat.* 3 (1974) 601.
- 8 de Paiva J A C, Barbosa P C, Moreira J E, Germano F A, Hernandez A C & Sombra A S B, *Opt Materials* 1 (1992) 59.
- 9 Bayer R C, Young J F & Teigelson R S, *J Appl Phys.* 41 (1970) 2320.
- 10 Daniel V *Dielectric Relaxation*, (Academic Press, London), 1967, p. 65.

[Received 1 5 95; revised recd 15 12 95; accepted 9 3 96]

CRYSTALLIZATION OF LiNbO_3 IN NIOBATE GLASSES

A. S.B. Sombra , J.A.C. de Paiva and E.F. de Almeida

Laboratorio de Ótica Não-Linear e Ciencia dos Materiais

Departamento de Física ,Universidade Federal do Ceará

Caixa Postal 6030

60451-970 -Fortaleza-Ceará-BRAZIL

ABSTRACT

Niobate glasses and ceramics $[(x \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 (0.5 - x) \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0.5 \text{Li}_2\text{O}]$ were prepared by the melt-quenching method and analysed by means of infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and complex impedance methods . LiNbO_3 crystals were detected for high niobium contents samples .The study of the complex dielectric function of the LiNbO_3 ceramics revealed a very broad acoustic resonance mode around 3MHz . This resonance was associated to the thickness mode of the LiNbO_3 plate ceramic resonator . The study of the properties of these ferroelectric ceramics is important in view of possible applications in ultrasonic devices like delay lines and transducers.

1. INTRODUCTION

Recently Komatsu (1) proposed the use of glasses containing ferroelectric crystals like LiNbO_3 as a new type of non-linear optical glasses. Lithium niobate, LiNbO_3 (LNB), is a ferroelectric material (Curie temperature of 1210°C) with high efficiency for second harmonic generation and is widely used as an optoelectronic device like planar waveguides (2). The LiNbO_3 crystals also presents unusual combination of ferroelectric, elastic and piezoelectric properties. Success application of this material in ultrasonic devices, wheather as resonators for electromechanical filter applications or as transducers in devices such as ultrasonic delay lines is also reported (3). Glass et al (4) reported that vitreous LiNbO_3 and LiTaO_3 were prepared by roller quenching of their liquids and the transparent glasses exhibited dielectric anomalies. The preparation procedure and the study of dielectric, piezoelectric and elastic properties of niobate glasses and ceramics containing LiNbO_3 are therefore, of interest. In this paper a series of lithium niobophosphate glasses $|(x \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0.5 \text{Li}_2\text{O}|$, was prepared by the melt quenching technique and studied using infrared spectroscopy (IS), X-ray powder diffraction (XRD) and complex impedance methods. We found that a LiNbO_3 ceramic is formed for high niobium concentration ($x = 0.4$ and $x = 0.5$) with the ceramic resonator presenting a mode around 3MHz for our plate resonator.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Samples of 15g each were prepared from reagent grade, ammonium phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Lithium Carbonate (Li_2CO_3), Niobium Oxide (Nb_2O_5) and iron oxide (Fe_2O_3), as an impurity., by mixing reagents in appropriate proportion and melting the mixture in platinum crucibles in an electric furnace. To prevent excessive boiling and consequent loss, water and ammonia in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ was removed by heating the mixture at 200°C for several hours before the fusion. The mixture was subsequently melted at 1150°C for 1h. The melt was then poured into a stainless steel mould and pressed between two stainless steel plates. The samples are $(x \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5) \cdot 0.5\text{Li}_2\text{O}$ with $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ (S1,S2...S6 respectively). The mould and plates were pre-heated

at 300°C . According to the XRD (see figure 1), samples with x ranging between zero to 0.2 show only an amorphous phase , whereas samples with $x > 0.2$ are ceramics .

The infrared spectra (I.R.) were measured using KBr pellets made from a mixture of powder for each glass composition . The pellet thickness varied from 0.5 to 0.6 mm . The IR spectra were measured from 1400 to 400 cm^{-1} with a NICOLET 5ZPX FT-IR spectrometer . The complex dielectric function measurement were done in a HP 4291A Impedance Material Analyzer in conjunction with a HP 4194 A Impedance Analyzer , which together covers the region of 100Hz to 1.8GHz . The LNB crystals were grown by the Czochralski method in air in platinum crucibles (10) . We used LiNbO_3 crystals in Z-cut (LNB Z) and Y-cut geometries (LNBY) (with dimensions 10x10x1 and 10x10x1.4 mm^3 respectively) . Samples S1 to S6 have dimensions 10x10x1.4 mm^3 . All the measurements were done with the electrode (silver paste electrode) placed over the highest area of the plate (for the Z-cut LNB crystal the electrode surface is perpendicular to the z axis , and for Y cut , it is perpendicular to the y axis respectively) . For the LNB (LNBZ ,LNBY) , glass (S2) and ceramic (S6) (see figure 3) we are exciting acoustic thickness modes of the resonator plates . A thickness mode of vibration in a plate can be interpreted as a standing wave formed by waves propagating in a direction normal to the major surfaces. The use of thickness modes has the advantage that small samples could be used and that the fabrication requirements are reduced to flatness ,parallelism , and orientation of the major faces of the sample .

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the present work we will use the results of the literature (5,6) to interpret the IR spectra of the phosphate glasses (see figure 2) . According to Muller (6) ,the absorption of the $\text{P}=\text{O}$ group is around 1282-1205 cm^{-1} in polymeric phosphate chains . The stretching bands of $\text{P}-\text{O}^-$ (NBO - Non-bridging oxygen) are around 1150/1050 and 950/925 cm^{-1} .Absorptions at 800/720 cm^{-1} are due to $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ vibrations (BO-Bridging oxygen) . The bands below 600 cm^{-1} are due to the bending mode of the PO_4 units in phosphate glasses . Figure 2-S1 shows the IR spectra of the basic lithium niobophosphate glasses.The bands at 1279 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$) , 1101 cm^{-1} and 892 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}^-$) , 798 cm^{-1} and 742 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{P}$) are present ,the

bending mode of PO_4 is around 482 cm^{-1} . However with the substitution of P_2O_5 by Nb_2O_5 (figure 2-S2 to 2-S6) strong changes can be found. The resonances associated to the bridging oxygen (P-O-P) disappear and a new resonance around 600 cm^{-1} appears (figure 2-S4). The absence of infrared absorption band near 1279 cm^{-1} in the glasses S2 and S3 indicates the absence of the the P=O double bond. The resonances associated with the non bridging oxygen (P-O⁻) also decrease with the presence of the Nb_2O_5 . For sample S4,S5 where we have the presence of P_2O_5 and Nb_2O_5 , one has three major absorptions around 1103 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} and $620\text{-}677 \text{ cm}^{-1}$. The last one is probably associated to the formation NbO_6 octahedra. According to the IR data reported in the literature (7), where the NbO_6 - octahedral present absorption bands around 700 and $610/620 \text{ cm}^{-1}$. In our glass a broad band around 600 cm^{-1} is clear in figure 2-S6. The absorptions around 1103 cm^{-1} and 1033 cm^{-1} are associated to the ν_3 antisymmetric stretching vibration of the PO_4 tetrahedra. Results reported in the literature show that the PO_4 tetrahedra, present in crystalline phases like metaphosphate, orthophosphate, shows an absorption mode (ν_3) which is represented by 2 bands of unequal intensity around 1093 cm^{-1} and 1038 cm^{-1} and ν_4 is around 600 cm^{-1} (8). This doubling of ν_3 may be due to some deformation of the PO_4 tetrahedron, or to vibrational coupling between anions in the same unit cell, or both. The existence of these absorptions in our glass ceramic is an indication of the existence of the crystalline phase containing the PO_4 structure. In figure 2-S6 where we do not have P_2O_5 , the absorptions associated to the PO_4 tetrahedra disappear completely. The broad band around $700\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ in spectra S6 is in good agreement with the IR spectra of glass-ceramic of LiNbO_3 reported in the literature (7). These reported results show that both glassy and crystalline LiNbO_3 exhibit only two absorptions bands at 700 and $610/620 \text{ cm}^{-1}$ (7). These bands have been assigned to the ν_3 mode in the corner-shared NbO_6 octahedron. In figure 1 one has the XRD of samples S1-S6. In samples S4 and S5 crystalline phases with PO_4 groupings of different degrees of complexity like Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and LiPO_3 were observed. For the orthophosphate Li_3PO_4 we have an isolated PO_4^{3-} , two tetrahedra joined together for the pyrophosphate $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and long chains and rings of PO_4^{3-} complexes for the metaphosphate. This is in agreement with the IR modes of 1033 and 1103 cm^{-1} for samples S4 and S5 in figure 2. If one increases the niobium concentration to

$x = 0.4$ the LNB crystalline phase increases. In figure 1-S6 the lithium niobate is easily identified. In figure 3A and 3B one has the imaginary (ϵ'') and real (ϵ') dielectric functions of LNBZ and LNBY. One can see the fundamental resonance of thickness mode plate for two LNB orientations. For these resonator geometries one has fundamental frequencies around 2.4 MHz and 3.6 MHz which are in good agreement with the literature for the parameters of our resonator (9). For a LNB resonator with 1mm thickness with different crystal orientations one can find frequency resonances between 1.0 MHz to 4 MHz according to the literature (9). In the glass resonator (sample S2) one has a very clean behaviour (see figure 3E and 3F). However for the ceramic resonator (see figure 3-C and 3-D) one can observe a very broad resonance with maximum around 3MHz for the LNB ceramic resonator. This is an indication that the LNB microcrystals is directly associated to the characteristics of the ceramic plate resonator. The next step of this work is to measure the elastic and piezoelectric constants of this LNB ceramic and try to control the size of the microcrystals. The possible applications of these materials in ultrasonic devices, whether as resonators for electromechanical filter applications or as transducers in devices such as ultrasonic delay lines, depends upon a knowledge of the complete set of elastic, piezoelectric and dielectric constants as a function of microcrystallite size and distribution over the matrix.

4. CONCLUSION

In conclusion niobate glasses $[(x\text{Nb}_2\text{O}_5.(0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5).0.5\text{Li}_2\text{O}]$ were prepared and the precipitation behaviour of LiNbO_3 crystals was observed using infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction. The results suggest that ferroelectric LiNbO_3 is formed in samples with high niobium concentration. The study of the complex dielectric function of the LNB ceramics revealed a very broad acoustic resonance mode around 3MHz for our plate resonator. The use of these techniques gives new informations in these ferroelectric ceramics in view of possible applications in ultrasonic devices like delay lines and transducers.

Acknowledgements

This work was partly sponsored by FINEP, CNPq (Brazilian agencies)

REFERENCES

- 1-T. Komatsu , H.Tawarayama , H. Mohri , K. Matusita , J.Non Cryst. Sol. 135(1991)105
- 2-M.M. Abouelleil , F. J. Leonberger , J. Am. Ceram. Soc. 72(1989)1311
A.S.B.Sombra , Solid State Comm. 88(1993)305,
A.S.B.Sombra ,Opt. and Quantum Elect. 22(1990)335
- 3- G.S.Kino ,Acoustic Waves ,Devices ,Imaging and Analog Signal Processing ,Prentice Hall , New Jersey ,1987
- 4-A.M. Glass ,M.Elines , K. Nassau and J.W. Shiver , Appl. Phys. Letters 31(1977)249
- 5-A.Mogus - Milankovic and D.E. Day , J.Non Cryst. Solids 162(1993)275
D.E.C. Corbridge and E.J.Lowe , J.Chem.Soc. Part I (1954)493
- 6-K.P.Muller ,Glastechn. Ber. 42(3)(1969)83
- 7-M. Tatsumisago ,A.Hamada ,T. Minami and M. Tanaka , J. Non Cryst. Solids 56(1983)423
- 8-P.Tarte , J.Inorg.Nucl.Chem. 29(1967)915
- 9- A. W. Warner ,M. Onoe, G.A. Coquin , J. Acoust. Soc. Am 42(1967) 1223
- 10 - J.A.C.de Paiva, E.B. de Araujo, A.C.Hernandes , A.S.B.Sombra , Phys. Stat. Sol.(A)147(1995)585

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: X-ray powder diffraction patterns at room temperature for the samples S1,S2,S3,S4,S5,S6 $\langle x\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5 \rangle \cdot 0.5\text{Li}_2\text{O}$ ($x=0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5$ respectively)
● LiNbO_3 , X- Phosphate phases ($\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{LiPO}_3$)

Figure 2: Infrared spectra of the samples S1,S2,S3,S4,S5,S6 The transmission scales has been displaced vertically for clarity .

Figure 3: Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') dielectric functions of the fundamental thickness mode of the samples LNBY, LNBZ, S6 and S2 (See text)

Transmission(%)

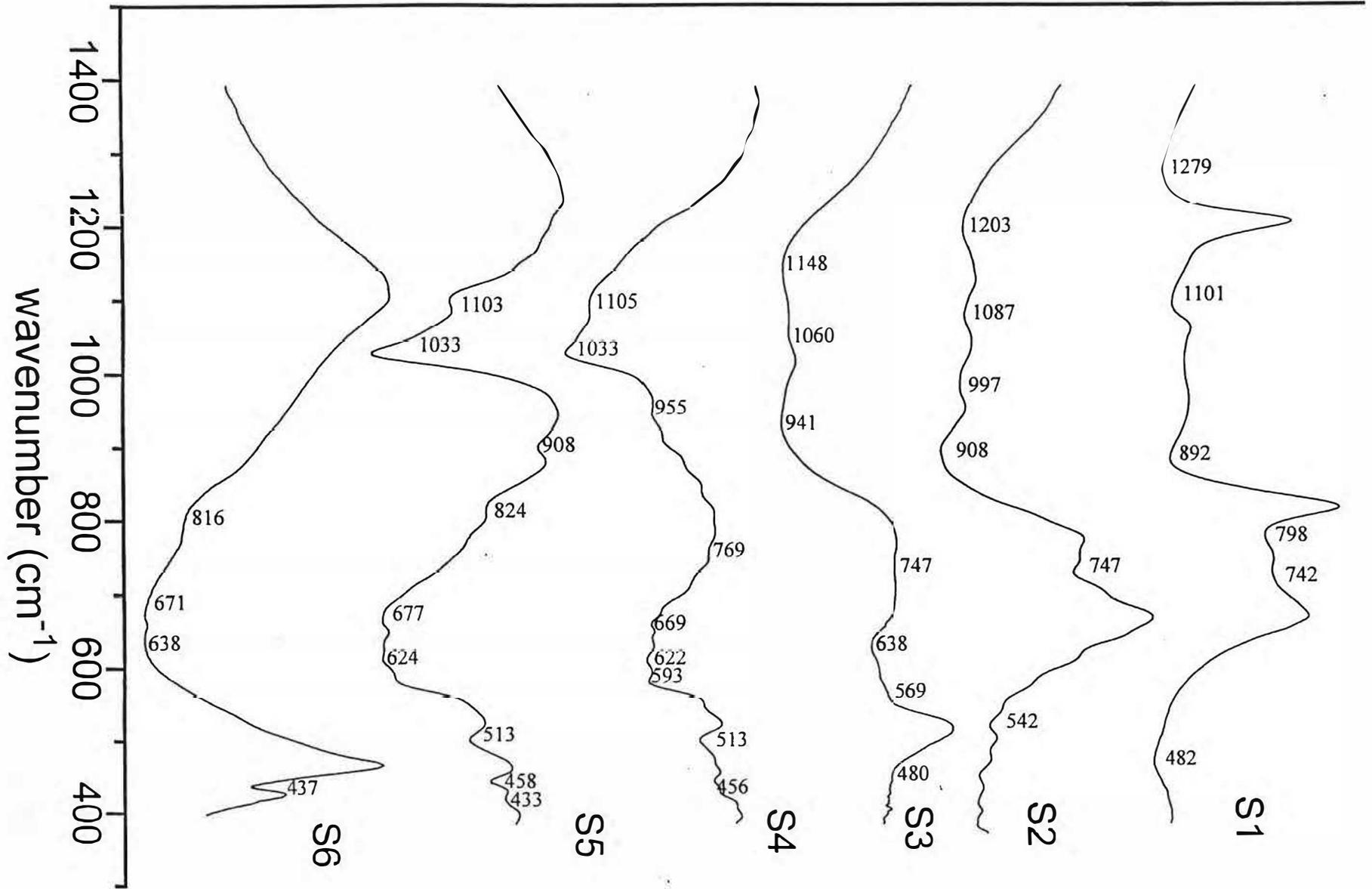


FIG 2 - Soubra et al

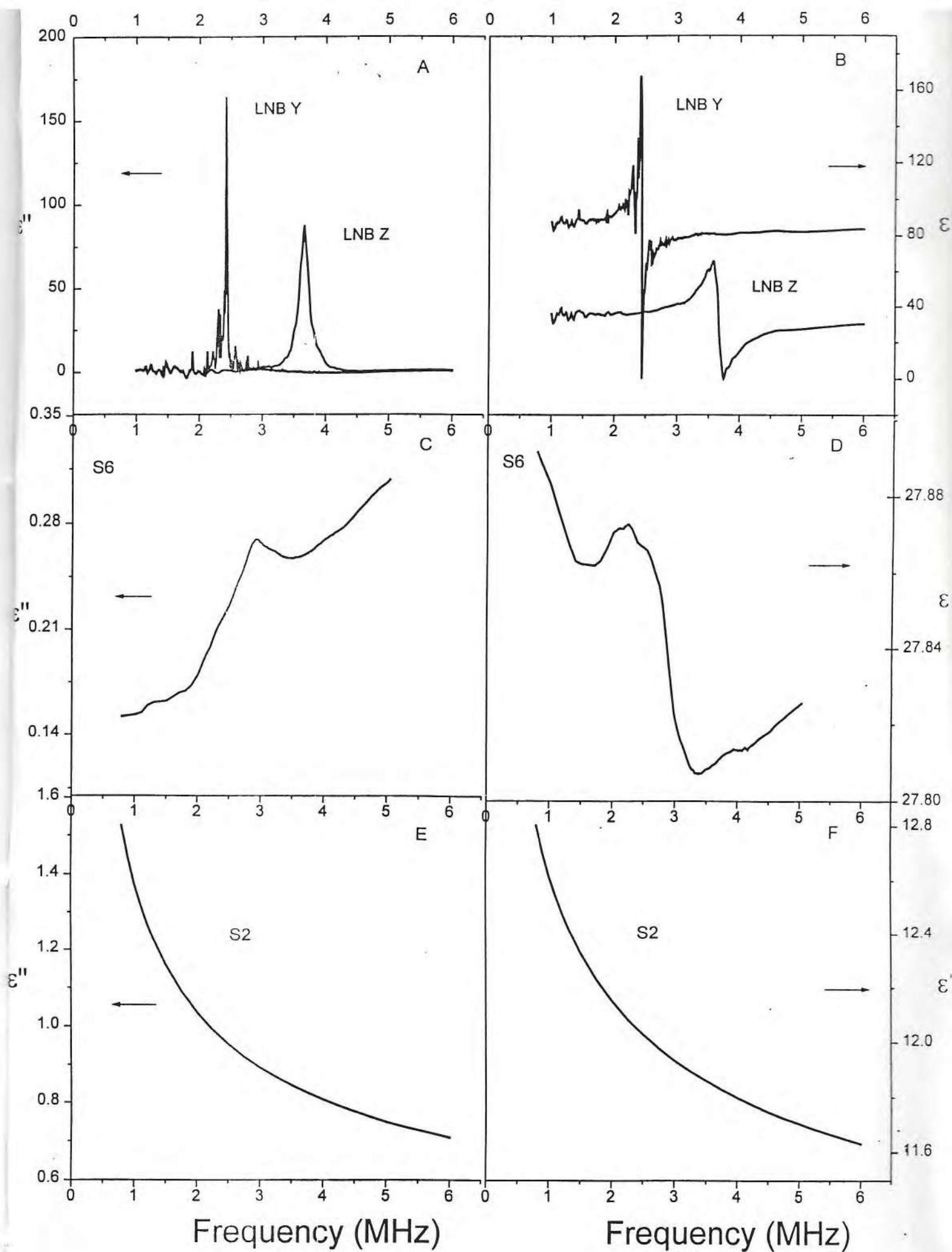


FIG 3 - SEMBRA et al