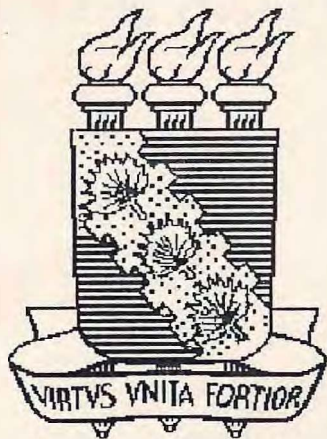


FC00003977-8

C 339750

R 604143



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE VIDROS NIOBATOS.

Autor: Eudes Borges de Araújo

Orientador: Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

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

Agosto de 1995.

UFC/BU/BCF 02/06/1997

*Araújo
Eudes B*



R604143 Estrutura e propriedades de
C339750 vidros nioba

530 A662e

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)

A688e Araújo, Eudes Borges de.
Estrutura e propriedades de vidros niobatos / Eudes Borges de Araújo. – 1995.
99 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1995.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Niobatos. 2. Vidros. I. Título.

CDD 530

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE VIDROS NIOBATOS.

Eudes Borges de Araújo

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

Comissão Julgadora:

Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (UFC)
Orientador

Dr. José Antônio Eiras (UFSCar)

Dr. Miguel Antônio Borges de Araújo (UFC)

Aprovado em 10 de agosto de 1995.

Dedicatória

Dedico esse trabalho à Ana Paula e Beatriz, duas mulheres que me ensinaram o caminho, ao meu pai João Borges, que mesmo distante esteve comigo o tempo todo e à Arlete, sua companheira, que me adotou como filho.

Agradecimentos

Os agradecimentos normalmente fazem parte de um procedimento formal. Entretanto, gostaria de enfatizar o sentido desse ato, que para mim rompe as raias do formalismo. As pessoas que serão citadas poderão nem mesmo saber que o foram, mas se assim o fizerem saberão que realmente foram importantes no contexto em que estiveram envolvidas.

Agradeço inicialmente ao prof. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, que orientou-me durante a convivência com astúcia, sapiência e dedicação, ao prof. Miguel Antônio Borges de Araújo, pela transparência e empenho nas discussões, ao prof. José Airton pelo auxílio na confecção das amostras e presteza nas atividades de laboratório e ao prof. Siqueira pela maneira elegante de ver a natureza e discussões informais que tanto me influenciaram no modo de encarar os intempéries do cotidiano.

Agradeço ainda ao corpo da pós-graduação nas pessoas do prof. Josué Mendes Filho, pela disposição na solução de problemas, à Ana Cleide e Rejane pela simpatia, graça e competência e ao Almiram pelos serviços prestados.

Ao prof. Francisco Erivan agradeço pelas discussões, sugestões e pela utilização do espaço físico do laboratório. À Valéria e Creusa agradeço pela facilidade a mim concedida no que diz respeito ao acesso a materiais e utilitários, à Vera e Benício pelos preciosos serviços da biblioteca, ao Dedé pelo auxílio na confecção das figuras, ao Sales pelo grande empenho na oficina mecânica e criogenia e ao Rinaldo pelo auxílio em laboratório. Não

poderia deixar de agradecer ao prof. Arimatea, pelo acesso e utilização do equipamento de raios-x , fator de grande relevância nesse trabalho.

Quanto ao pessoal da Química o meu agradecimento ao prof. Sérgio Melo, pela total confiança em mim depositada e acesso total e irrestrito ao equipamento de espectroscopia infravermelho, um exemplo a seguir. Agradeço enormemente à Tereza, carinhosamente Tetê, pela atenção a mim dispensada, disposição e auxílio com o infravermelho.

Agradeço ao setor de materiais do NUTEC, nas pessoas da Ieda, Ana e Solange, pelas análises de perdas nas amostras bem como a utilização de material para fusão das mesmas. Agradeço ao Humberto, do setor de fundição do NUTEC, pela utilização do equipamento para tratamento térmico. Com respeito à preparação das amostras agradeço à Joana pelo auxílio e acesso ao equipamento. A confecção das amostras somente foi possível com a utilização dos equipamentos da UNIFOR, a qual agradeço nas pessoas dos professores César Augusto Campos de Alencar Bezerra, Francisco Rosas Gomes (Coordenador do curso de Engenharia Mecânica) e Nise Sanford Fraga (Diretora do Centro de Ciências e Tecnologia).

Por fim, agradeço a todos aqueles que participaram direta e indiretamente para que a realização desse trabalho fosse possível, pois só quem vive sabe das dificuldades enfrentadas na caminhada.

Resumo

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 $0 \leq x \leq 0,5$ (mol %) e $y= 0,02$ (mol %), é estudada usando Corrente de Despolarização e Polarização Termicamente Estimulada (TSDC/TSPC), Difração de raios-x, Espectroscopia Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer. O uso dessas técnicas traz novas informações sobre a estrutura poliedros de Nb-O e P-O nos vidros e vitro-cerâmicas. A série de vidros foi preparada pela técnica do choque térmico e estudadas com o objetivo de entender a função dos íons de nióbio e suas propriedades físicas nesse sistema. Cristais de LiNbO_3 foram detectados para amostras com altos teores de nióbio e também verificado para amostras com $x = 0,1$ sob condições especiais. Foi ainda observado que sob tratamento térmico os grupos de fósforo-oxigênio se estruturam em diferentes graus de complexidade como LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e Li_3PO_4 .

Abstract

The family of lithium niobophosphate glasses $0,5\text{Li}_2\text{O}:(0,5-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Nb}_2\text{O}_5:y\text{Fe}_2\text{O}_3$, with $0 \leq x \leq 0,5$ (mol %) and $y= 0,02$ (mol %), were studied using Thermally Stimulated Depolarization and Polarization Current (TPDC/TSPC), X-ray powder diffraction, Infrared Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy. The use of these techniques gives new informations about the structure of niobium-phosphate glasses and glass-ceramics. The serie of glasses was prepared by melt quenching technique and studied with the aim to understand the function of the niobium ions in the physical properties of this system. LiNbO_3 crystals were detected for high niobium content samples, and also for $x = 0,1$ samples in special conditions. It was observed that under heat treatment the phosphorus-oxygen groups are formed in different degrees of complexity like LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and Li_3PO_4 .

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução	01
1.1 A natureza do vidro	01
1.2 A transição vítrea	03
1.3 Condições de vitrificação	05
1.4 Preparação das amostras	07
1.5 Técnicas utilizadas	09
Capítulo 2: Difração de raios-x	11
2.1 Estrutura cristalina	11
2.2 Difração em cristais	13
2.3 Procedimento experimental	14
2.4 Conclusões	17
Capítulo 3: Correntes termicamente estimuladas	26
3.1 O TSDC e o TSPC	26
3.2 Modelo dipolar	28
3.3 Procedimento experimental	32
3.4 Resultados experimentais	35
3.5 Conclusões	36

Capítulo 4: Espectroscopia infravermelho	53
4.1 Considerações iniciais	53
4.2 Procedimento experimental	55
4.3 Resultados obtidos	57
4.4 Conclusão	60
Capítulo 5: Espectroscopia Mössbauer	70
5.1 Ressonância nuclear	70
5.2 O efeito Mössbauer	74
5.3 Propriedades nucleares do ^{57}Fe	74
5.4 Parâmetros Mössbauer	76
5.4.1 Deslocamento isomérico	76
5.4.2 Desdobramento quadrupolar	77
5.5 Resultados experimentais e discussões	78
5.6 Conclusões	83
Capítulo 6: Conclusões	85
Referências	87

CAPÍTULO 1

Introdução

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores, particularmente vidros óticos, sendo muitas vezes empregado como material fotônico não linear [1-5]. Um grande número de estudos têm sido realizado para explorar essas propriedades. Em vidros silicatos a participação do Nb_2O_5 contribui para o desenvolvimento de novos materiais com alta susceptibilidade ótica [6] e lasers de alto parâmetro de emissão estimulada [7].

1.1 A natureza do vidro

O vidro é um sólido amorfo, não-cristalino, por vezes referido como líquido super resfriado. Um material é classificado como amorfo quando não possui simetria de longo alcance. Por outro lado, entende-se um sólido como um material rígido que não *flui* quando sujeito a forças moderadas [8].

Ao contrário do possa parecer, o vidro não é um material novo. Peças de vidro foram descobertas no antigo Egito que datam de 3000 AC. Não obstante, há indícios de que a descoberta e manufatura do vidro provém da Mesopotâmia a aproximadamente 4500 AC. Esses vidros eram basicamente constituídos de $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, composição essa que ainda hoje é usada nos vidros industriais. A aplicabilidade do vidro é a mais diversificada possível. No início foi usado como objeto de corte e armamento, pontas de flechas, passando por

objetos ornamentais, utilitários domésticos, lentes, e finalmente chegando a tecnologia como matéria prima das modernas fibras óticas.

A definição rigorosa do vidro hoje enfrenta várias controvérsias; não há uma definição que seja unanimemente aceita pelos cientistas. Muitos insistem no critério de que “um vidro ... é um material formado pelo resfriamento de um estado líquido ..., que torna-se relativamente rígido através do incremento progressivo da viscosidade”, ou mais sucintamente, “vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido pelo resfriamento, sem cristalização” [8]. Na realidade existem duas definições, uma operacional e outra estrutural. A primeira trata o vidro como “... um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização” e a segunda que “o vidro é um sólido não-cristalino” [9]. Essas definições, embora regularmente aceitas, não são completamente satisfatórias. A definição estrutural, embora simples, é de caráter geral. Assim sendo, deve ser lembrado que nem todo sólido não cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel. A definição operacional requer, por sua vez, um pequeno retoque no tocante à origem ou modo de preparação do material. Certos materiais não cristalinos não podem ser produzidos por um resfriamento rápido (quenching) de um líquido, o que é conseguido por outros métodos de preparação. Há ainda a dificuldade em diferenciar uma estrutura não cristalina pura de outra não cristalina permeada por microcristais, tendo em vista essa definição. Esses materiais também podem apresentar tipos diferentes de desordem, e isso não os exclui como materiais não cristalinos. Para contornar esse dilema é indispensável incluir na definição estrutural uma condição que determine a estabilidade interna do material. Os processos de obtenção dos sólidos não cristalinos acrescentam ao mesmo um excesso de energia, seja devido ao quenching, à ação mecânica ou a outro processo qualquer. Sólidos não cristalinos que apresentam o excesso de

energia descrito correspondem a um estado da matéria classificado como metaestável ou estado de não equilíbrio. Tendo em vista essa discussão, a seguinte definição de vidro pode ser adotada: “um vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno da *transição vítrea*”[9].

1.2 A transição vítrea

O método clássico para produção de vidros consiste em resfriar bruscamente o líquido de tal forma que não ocorra cristalização. O decréscimo gradativo da temperatura aumenta continuamente a viscosidade do líquido, o que confere ao mesmo grande rigidez. Existe, portanto, uma temperatura que determina a transição de um líquido *super resfriado* para o vidro. A temperatura em que ocorre essa transição é chamada de *temperatura de transição vítrea* (T_g) ou temperatura de transformação vítrea. O estudo do processo de vitrificação é realizado analisando-se a evolução do volume específico em função da temperatura, conforme a figura 1.1.

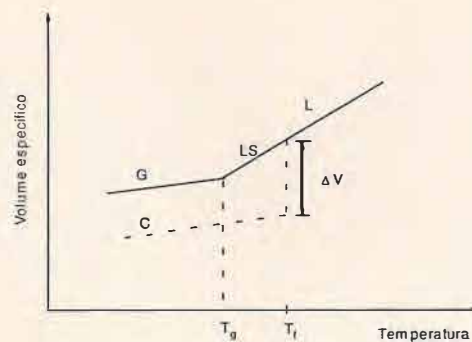


Figura 1.1: Definição da temperatura de transição vítrea T_g . T_f = temperatura de fusão, L = estado líquido, LS = líquido super resfriado, G = vidro e C = cristal.

Resfriando-se o líquido há uma contração no seu volume que, chegando em T_f , dois caminhos distintos podem ser tomados. Pode ocorrer uma cristalização, passando por uma descontinuidade ΔV , normalmente uma contração, ou ainda o líquido pode passar diretamente para o estado super resfriado. Baixando-se ainda mais a temperatura do líquido super resfriado, chega-se a T_g , onde a partir de então, o material encontrar-se-á no estado vítreo.

Enquanto na mudança da fase líquida para a fase cristalina, sob pressão constante, a temperatura T_f permanece constante, a temperatura T_g , sob as mesmas condições, pode sofrer variações à medida que o líquido é resfriado. A variação de T_g está relacionada com a taxa de decréscimo da temperatura. Torna-se adequado, devido a essa variação, referirmos ao intervalo de transição vítrea $[T_1, T_3]$ a partir de agora, em substituição a T_g simplesmente. O aumento da taxa de resfriamento faz com que a transição vítrea ocorra a uma temperatura mais próxima de T_f , ao contrário do que ocorreria a uma taxa de aquecimento menor, como pode ser visto na figura 1.2.

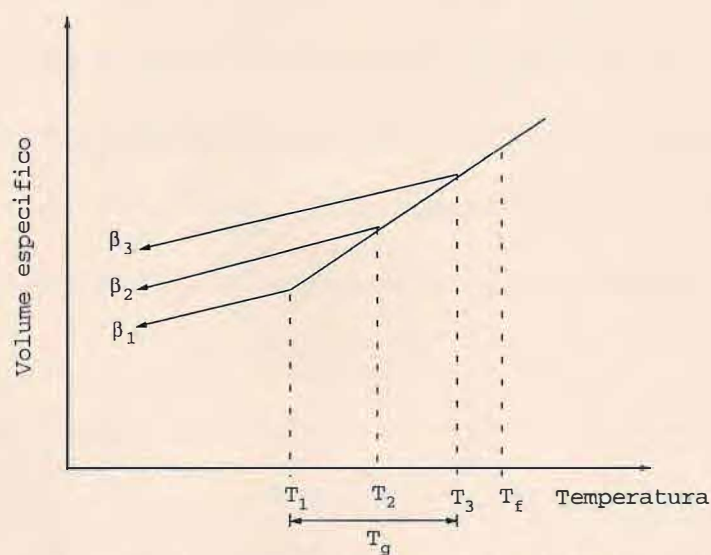


Figura 1.2: Dependência de T_g com a taxa de resfriamento $\beta = dT/dt$. $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ e T_1-T_3 é intervalo da transição vítrea T_g .

1.3 Condições de vitrificação

O estudo sistemático de substâncias que formam vidros resultou em critérios que estabeleceram as condições sob as quais a vitrificação ocorre. Essa sistematização provém de razões empíricas. Embora um estudo inicial estabeleça uma similaridade entre as ligações de uma estrutura vítrea com uma estrutura cristalina, o caráter difuso no espectro de raios-x, para o vidro, revela que a estrutura deste não exhibe ordem de longo alcance. Entretanto, é importante salientar que, embora o difratograma de raios-x indique a ausência de cristalização na matriz vítrea, essa técnica não oferece resolução quanto à presença de microcristais com dimensões interatômicas menores. Tal fato pode ser comprovado por outras técnicas, como a espectroscopia Mössbauer. Todavia, sob tais considerações, para os fins a que se destinam, uma análise à luz da difração de raios-x é satisfatória ao referirmos a vidros e vitro-cerâmicas.

A análise detalhada de estruturas formadas por diferentes coordenações levou Zachariasen [9] a estabelecer as seguintes regras para a formação de vidros:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido.
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions.
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces.
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro deve ser compartilhado com outros poliedros.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A, para os óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica.

Depois de Zachariasen foram introduzidos os termos *formadores de estrutura*, para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e *deformadores de estrutura* para os óxidos que não participam diretamente da estrutura. Os formadores clássicos são SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 e V_2O_5 , enquanto os deformadores são os óxidos Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO e BaO . Para melhor visualizar a ação do deformador reportamo-nos à atuação do Li_2O sobre o P_2O_5 , conforme a figura 1.3.

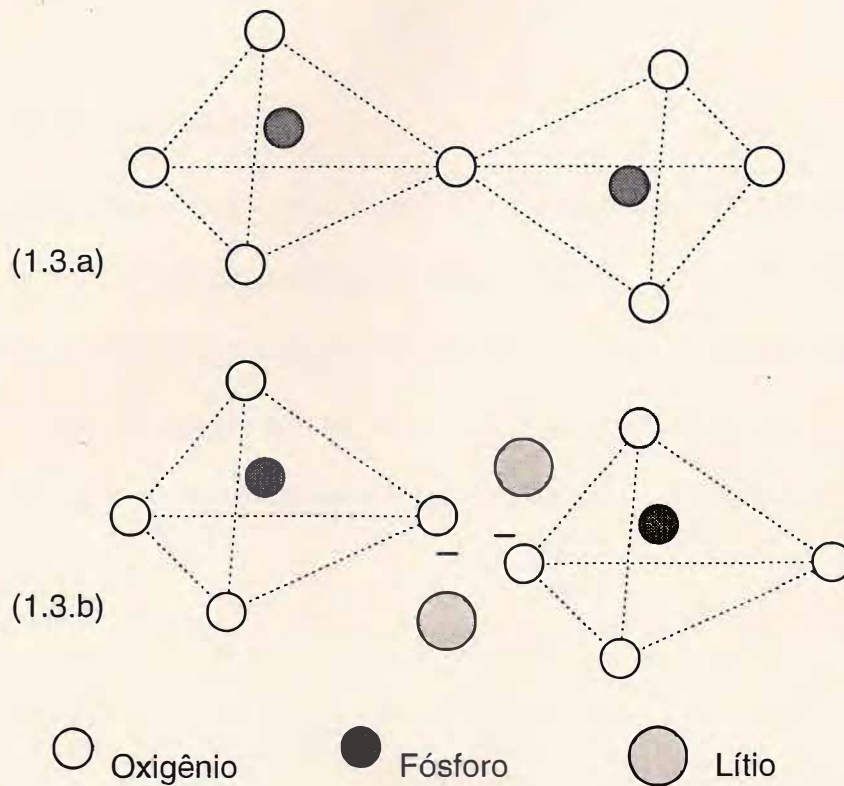
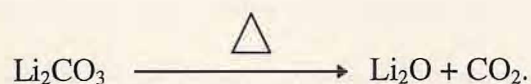


Figura 1.3: Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador Li_2O . (1.3.a) cadeia intacta e (1.3.b) formação do par de oxigênio não ponteados P-O.

A ação do deformador na cadeia causa uma ruptura nas ligações P-O-P, oxigênio ponteante, entre os tetraedros, formando com isso duas ligações não ponteantes P-O⁻. As duas cargas negativas são compensadas pela presença do par de cátions Li⁺, que restabelece a neutralidade eletrostática requerida pelo conjunto. Zachariassen sugeriu que os cátions deformadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem ao acaso.

1.4 Preparação das amostras

As amostras estudadas no presente trabalho foram preparadas com o fosfato de amônio monobásico (NH₄H₂PO₄), o carbonato de lítio (Li₂CO₃), o óxido de nióbio (Nb₂O₅) e como impureza o óxido de ferro Fe₂O₃. Inicialmente a mistura preparada sofre um pré-aquecimento de 400°C por um período de três horas. A finalidade desse pré-aquecimento é liberar água e amônia do fosfato de amônio e gás carbônico do carbonato de lítio, segundo as equações:



Assim sendo, a família estudada é do tipo 0,5Li₂O:(0,5-x)P₂O₅:xNb₂O₅:yFe₂O₃, onde 0 ≤ x ≤ 0,5 (mol%) e y = 0,02 (mol%), de acordo com a tabela 1.1.

Tabela 1.1: Composição dos óxidos por amostra.

	Li ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Amostra 0	50	50	0	0
Amostra 1	50	50	0	2
Amostra 2	50	40	10	2
Amostra 3	50	30	20	2
Amostra 4	50	20	30	2
Amostra 5	50	10	40	2
Amostra 6	50	0	50	2

Todas as amostras foram fundidas em atmosfera oxidante, adequadamente acomodadas em cadinhos de platina. As amostras 0, 1, 2 e 3 foram fundidas a uma temperatura de 1150°C por 1 hora, as amostras 4 e 5 a 1250°C por 1 hora e a amostra 6 a 1300°C também por 1 hora.

As amostras com apenas Li₂O e P₂O₅, são higroscópicas, o que requer cuidados especiais no manuseio, e essa característica é reduzida à medida que o P₂O₅ é substituído pelo Nb₂O₅. Por serem o lítio e o fósforo voláteis em relação ao nióbio, um estudo de perdas para ambos no processo de fusão desses materiais tornou-se indispensável. O método utilizado foi o da precipitação gravimétrica do fósforo, que apresentou valores de perdas para o Li₂O e P₂O₅ em torno de 1% e 0,5%, respectivamente, da quantidade original. Essa perda também é discutida na literatura para vidros fosfatos [10], onde valores típicos de perda para o Li₂O situam entre 1% e 5%. Por ser a perda em nossas amostras relativamente pequena, as dis-

cussões que surgirem a partir de agora serão formuladas usando como referência as composições catalogadas na tabela 1.1.

1.5 Técnicas utilizadas

O estudo de vidros revelou-se infrutífero quando abordado por uma única técnica. Devido à complexidade dos sistemas tratados, a abordagem por múltiplas técnicas torna-se, portanto, uma necessidade.

No capítulo 2 uma breve discussão sobre estrutura cristalina e difração de raios-x permite identificar algumas estruturas cristalinas, que são induzidas na matriz vítrea através de tratamento térmico. Por outro lado, a difração de raios-x permite identificar aquelas amostras que serão classificadas como vidros e vitro-cerâmicas.

O capítulo 3 trata dos mecanismos de despolarização termicamente estimulados (TSDC) e polarização termicamente estimulada (TSPC). Essas técnicas permitem estudar os processos de relaxação ao quais são sujeitas as amostras e tirar conclusões sobre a natureza do efeito lá observado.

No capítulo 4 as amostras são investigadas sob os aspectos da espectroscopia infravermelho. Modos de vibração básicos são identificados nos vidros e vitro-cerâmicas. A evolução desses modos, quando as amostras são tratadas termicamente, constitui o enfoque central do capítulo. Isoladamente a espectroscopia infravermelho não permite estabelecer as estruturas responsáveis pelas absorções observadas nos vidros. Encontra portanto, na difração de raios-x, um aliado indispensável.

A espectroscopia Mössbauer é a técnica utilizada no capítulo 5. O efeito Mössbauer é um fenômeno de ressonância nuclear, que por ocasião será discutido. A análise dos parâmetros Mössbauer pertinentes ao estudo traz informações sobre a coordenação e valência do isótopo Mössbauer presente no vidro. Essa é, portanto, a justificativa para a dopagem do material com ferro, sem o qual esse tipo de ressonância não seria observado. O capítulo 6 é destinado, finalmente, às conclusões do trabalho, onde uma correlação entre os resultados encontrados pelas técnicas anteriores é estabelecida.

CAPÍTULO 2

Difração de raios-x [11]

2.1 Estrutura cristalina

Um cristal é um arranjo regular de átomos dispostos em uma rede tal que a estrutura como um todo é a repetição paulatina de um grupo de átomos denominado base. Por ser a estrutura organizada em um cristal é possível estabelecer certas operações de simetria, operações essas que reproduzem a rede cristalina nela própria.

Uma rede cristalina não possui a liberdade de responder a qualquer operação de simetria, em particular operações de rotação. Existem rotações para as quais a rede cristalina é reproduzida e essas rotações são determinadas por um tipo de rede específica. Portanto, existe um número definido de redes associado a células unitárias típicas. Essas células unitárias são divididas nos grupos cúbico, tetragonal, trigonal, triclínico, monoclínico, ortorrômbico e hexagonal. As células convencionais são descritas em termos dos eixos cristalinos **a**, **b** e **c** e os ângulos α , β e γ , como indica a figura 2.1.

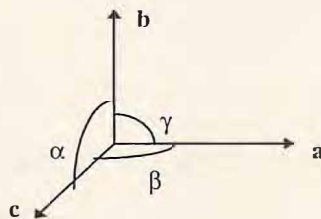


Figura 2.1: Eixos cristalinos.

Os módulos a , b e c são os chamados parâmetros de rede. Conhecendo-se esses parâmetros e sabendo-se o valor entre α , β e γ , determina-se o sistema ao qual pertence a estrutura cristalina. A tabela 2.1 resume os tipos de redes, conhecido como rede de Bravais [11], determinado em 1848.

Sistema	Denominação da rede	Ângulos e parâmetros de rede
Cúbico	P ou sc I ou bcc F ou fcc	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$
Monoclínico	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Trigonal	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ ; \neq 90^\circ$
Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabela 2.1: Os tipos de redes de Bravais. Símbolos da rede: P = primitiva, I = corpo centrado, R = romboédrico simples, F = face centrada e C = base centrada.

2.2 Difração em cristais

A estrutura cristalina organizada determina planos equidistantes que contêm o mesmo número de átomos. Essa regularidade permite extrair informações a respeito da estrutura do material em estudo por difração de raios-x.

Os raios-x são produzidos quando elétrons dotados de alta velocidade são freados por um alvo específico: uma placa metálica. Os raios-x gerados apresentam comprimentos de onda compreendidos entre 10^{-12} e 10^{-8} metros. Um bom alvo para a produção de raios-x, que geralmente é empregado nos laboratórios, é o cobre. A razão para isso é que o espectro produzido pela desaceleração dos elétrons nesse alvo apresenta uma linha forte de 1,5418

Å ($\text{CuK}\alpha$). Para a investigação de uma dada estrutura cristalina, é necessário que o comprimento de onda do feixe incidente seja comparável às dimensões interatômicas. Caso o feixe incidente possua um grande comprimento de onda comparado a essas distâncias, este será refletido. Por outro lado, caso o feixe possua um pequeno comprimento de onda em relação às dimensões das ligações da rede, o mesmo passará através da estrutura não dando mostras da sua presença.

Uma estrutura cristalina regular apresenta planos equidistantes que difratam o feixe incidente. A interferência construtiva da radiação emergente se dá quando a diferença de caminho entre os feixes resulta em um número inteiro (n) de comprimento de onda λ . Essa explicação se deve a W. L. Bragg, que em 1913 apresentou a equação 2.1, conhecida hoje como lei de Bragg.

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

Nessa equação θ e λ não podem ser quaisquer, n é um inteiro e d a distância interplanar.

2.3 Procedimento experimental

No estudo da difração de raios-x empregou-se o método do pó. Nesse processo faz-se da amostra uma dada quantidade de pó que é comprimido sobre uma placa de vidro que, por sua vez, é levada à câmara de difração dos raios-x. A câmara está ligada fisicamente a um goniômetro que gira a amostra e registra os ângulos para os quais ocorre difração.

Todo procedimento foi executado em um equipamento Rigaku que controla e alinha o goniômetro, adquire os dados referentes à difração e fornece como resultado final o ângulo θ e a distância interplanar d para uma difração específica.

Com os resultados da difração de raios-x foi possível analisar os efeitos da concentração de Nb_2O_5 nas amostras e ainda verificar a tendência de cristalização nos vidros quando submetidos a tratamentos térmicos diversificados.

A figura 2.3 mostra os difratogramas das amostras 1, 2, 3 e 4 no estado natural, após a fusão. As amostras 1, 2 e 3 constituem um vidro, o que pode ser visto pela curva característica e a ausência de picos de difração, enquanto as amostras 4, 5 e 6 (fig. 2.5) constituem uma vitro-cerâmica, uma matriz vítrea com microcristais populando o seu interior. Já a figura 2.4 exhibe o comportamento da amostra 2 para diferentes tempos de fusão, onde A= 1 hora, B= 2 horas, C= 3 horas, D= 4 horas e E= 5 horas. A figura 2.5 compara o LiNbO_3 com os microcristais presentes nas amostras 5 e 6, no estado natural, e identifica a presença do Li_3PO_4 na amostra 4.

Com respeito ao tratamento térmico, que discutiremos a seguir, vale ressaltar que todos foram feitos em atmosfera oxidante, ora variando o tempo de exposição a uma temperatura fixa, ora variando a temperatura para um intervalo de tempo determinado. Tomamos, inicialmente, a amostra 0 no seu estado natural e conferimo-lhe dois tratamentos distintos: o

primeiro, para uma temperatura de 300° C e uma exposição de 9 horas, e o segundo, também para uma temperatura de 300° C, para uma exposição de 17 horas ininterruptas. O resultado para esse tratamento pode ser conferido na figura 2.6, onde identificamos no primeiro tratamento o LiPO_3 , e no segundo o Li_2O_2 (óxido de lítio).

O LiPO_3 (metafosfato) é um polímero inorgânico e um típico representante de 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. A literatura reporta diferentes pontos de fusão para o LiPO_3 que variam de 665°C a 690°C e, em vidros constituídos por Li_2O e P_2O_5 , foi constatado a cristalização do LiPO_3 para temperaturas de 390°C, cuja transição vítrea situa em 305°C [12].

Em outra oportunidade, tomamos a amostra 1 e a submetemos a dois tratamentos, um de 12 horas, que não apresentou cristalização, e o outro de 35 horas, ambos a 300°C, onde identificamos o P_2O_5 (óxido de fósforo). Essa evolução com o tratamento térmico é mostrada com detalhes na figura 2.7. Para a amostra 2 e 3 realizamos um tratamento térmico análogo ao descrito anteriormente. Elevamos o tempo de exposição, à temperatura de 300° C, para 60 horas sem que nenhuma mudança pudesse ser verificada pela difração de raios-x. Entretanto, ao submetermos essas amostras a um tratamento de 500° C e 700° C (fig. 2.8) por 1 hora, verificamos a presença do LiNbO_3 , Li_3PO_4 , LiPO_3 , além de vários óxidos.

O niobato de lítio (LiNbO_3) é um material dielétrico artificial e portanto não é encontrado na natureza. É um material ferroelétrico, com temperatura de Curie de aproximadamente 1210°C, que exhibe características interessantes, dentre elas a piroeletricidade e piezoeletricidade. Apresenta diversas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos podendo ser usado em guia de ondas, chaves eletro-ópticos, dentre outros [13,14]. Abrahams em 1965, estu-

dou o niobato de lítio por difração de raios-x, determinando as constantes de rede, os planos e as distâncias entre os átomos que o constituem. No LiNbO_3 os átomos de oxigênio estão dispostos em cadeias planas formando octaedros distorcidos. Para a temperatura de 24°C a disposição dos átomos, segundo o octaedro de oxigênio, é a seguinte: Nb, vacância, Li, Nb, vacância, Li, ... [15]. essa disposição pode ser vista na figura 2.2

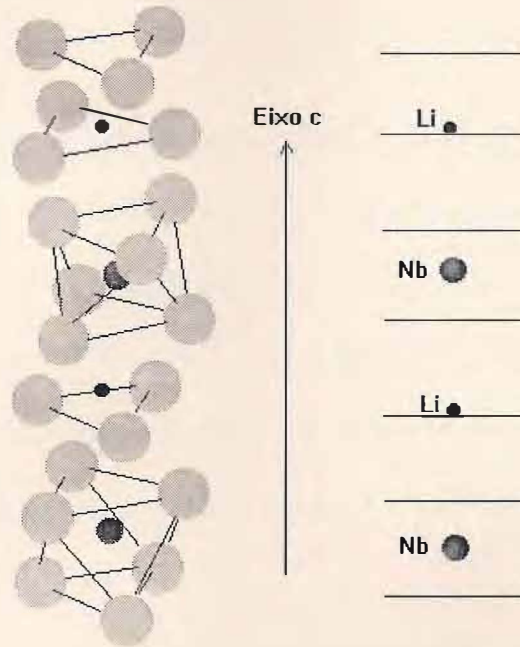


Figura 2.2: Posições dos átomos de lítio e nióbio na fase ferroelétrica do LiNbO_3 .

A estrutura do Li_3PO_4 (ortofosfato), constituída por tetraedros isolados de PO_4^{3-} , foi determinada por Zemann, quem estabeleceu a disposição dos cátions de P e Li em uma coordenação tetraédrica. O Li_3PO_4 se apresenta nas formas de alta e baixa temperatura. Entretanto, a grande similaridade entre os diagramas de raios-x sugere que a transição não envolve mudanças substanciais em sua estrutura [16].

A amostra 2 foi submetida a dois tratamentos, o primeiro a 500°C e o segundo a 700°C, ambos por 1 hora. O LiNbO_3 se faz presente nessa amostra no segundo tratamento, o LiPO_3 em ambos os tratamentos, enquanto o Li_3PO_4 está presente na amostra 2 tratada a 700° C e amostra 1 tratada a 500° C, o que pode ser visto nas figuras 2.8 e 2.9.

2.4 Conclusões

A análise dos espectros de raios-x permite-nos concluir que para as amostras estudadas existem dois estados distintos que dependem da concentração de Nb_2O_5 . As amostras com percentual de Nb_2O_5 compreendido entre 0% e 20% constituem um estado vítreo, enquanto as amostras com 30%, 40% e 50% de Nb_2O_5 caracterizam um estado vitro-cerâmico. Nas amostras naturais com 40% e 50% de Nb_2O_5 há predominância de micro cristais de LiNbO_3 enquanto na amostra com 30% de Nb_2O_5 o Li_3PO_4 está presente em meio a estruturas não identificadas.

O tratamento térmico favorece ao surgimento de microcristais nos vidros. Embora grande parte desses microcristais que aparecem na matriz vítrea não sejam identificados, notamos a predominância de diversos óxidos. Para o tratamento térmico proposto, a formação do LiPO_3 na amostra 0 é instável no tocante ao tempo de tratamento, pois desaparece com o incremento desse tempo. Por outro lado, a presença do Fe_2O_3 na amostra 1 inibe a cristalização e desfavorece à formação do LiPO_3 , indicando que o mecanismo de cristalização é sensível à presença do Fe_2O_3 .

Quanto ao LiNbO_3 presente nas amostras tratadas, vemos que há um favorecimento para sua formação na amostra 2 (10% de Nb_2O_5) tratada a 700° C por 1 hora, o que não

ocorre na amostra 3 (20% de Nb_2O_5) para as mesmas condições de tratamento. Conclui-se disso que a condição ideal para formação de LiNbO_3 está na amostra 2 (10% Nb_2O_5) tratada a 700°C por 1 hora.

Como a amostra 2 (10% de Nb_2O_5) apresentou uma característica diferenciada em relação à amostra 3 (20% de Nb_2O_5), decidiu-se investigar o comportamento dessa amostra em relação ao tempo de fusão, pois havia a suspeita que a perda maior de um dos seus constituintes poderia mudar o panorama da cristalização nessa amostra. Conclui-se que o efeito da fusão com tempos diferenciados não determina mudança alguma com respeito à cristalização, segundo a difração de raios-x, o que pode ser atestado pela figura 2.4.

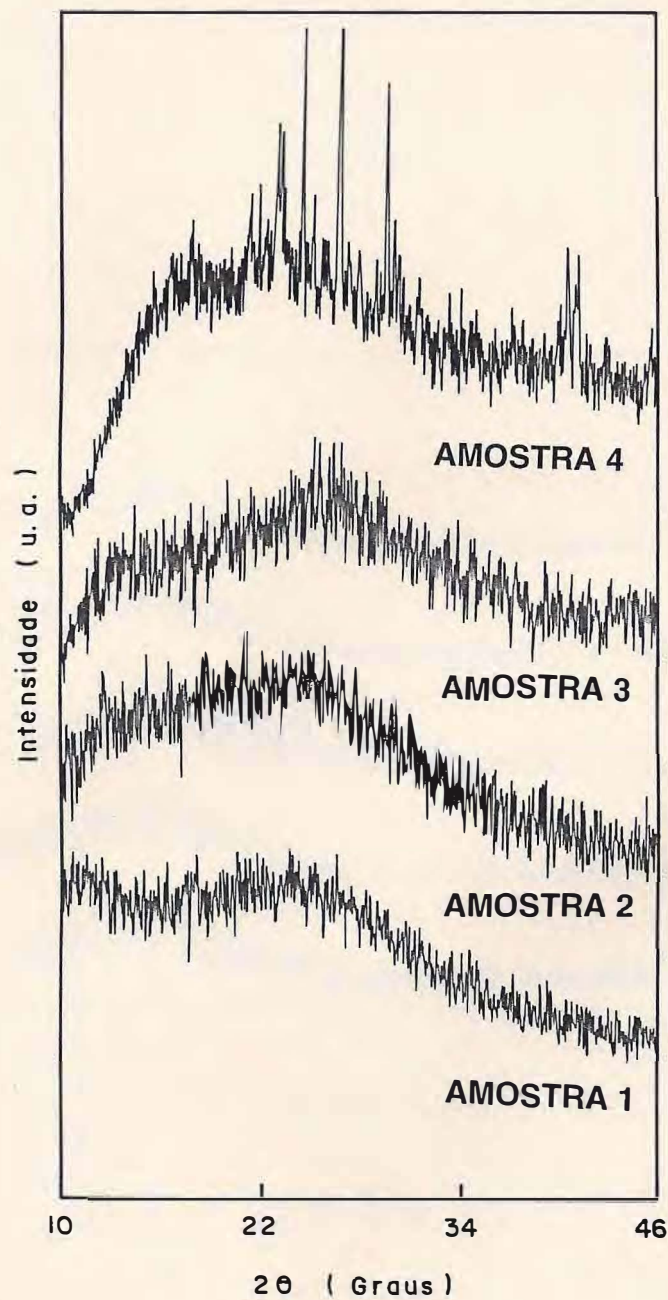


Figura 2.3: Difratoograma de raios-x. Cristalização das amostras segundo a composição do óxido Nb_2O_5 . As amostras 0, 1, 2 e 3 são vidros enquanto 4, 5 e 6 constituem as vitro-cerâmicas.

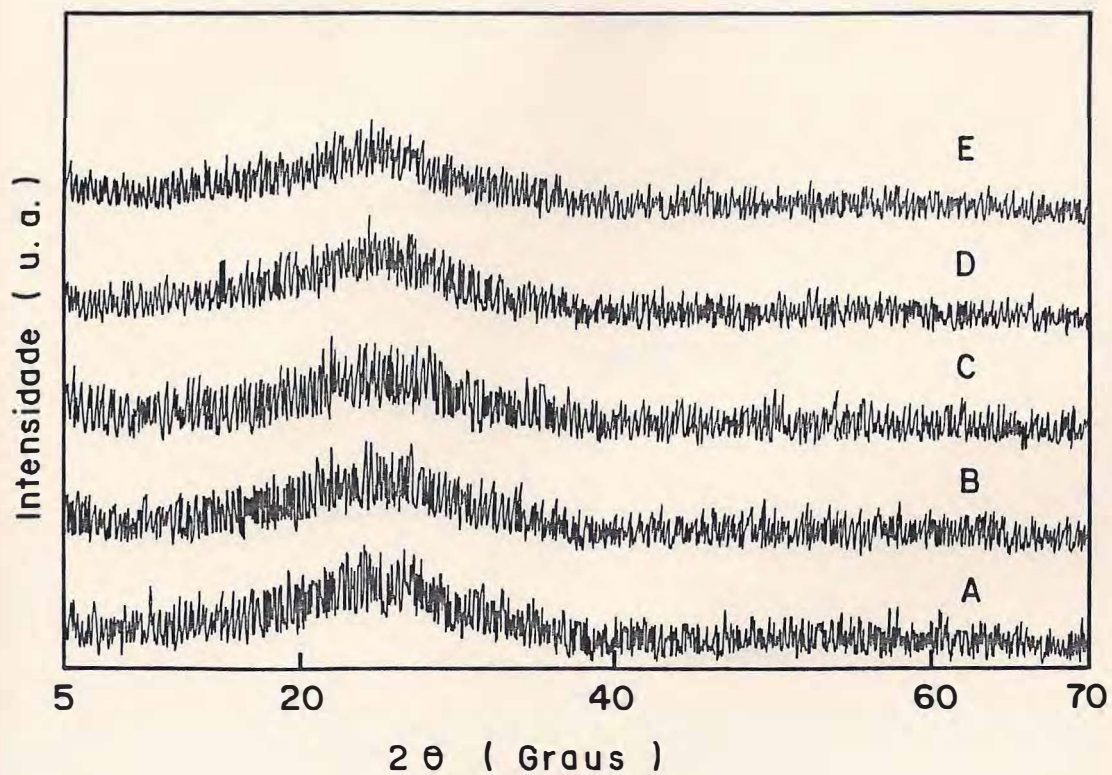


Figura 2.4: Difratograma de raios-x. Comportamento, segundo o tempo de fusão, da amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$. Tempo de fusão: A= 1 hora, B= 2 horas, C= 3 horas, D= 4 horas e E= 5 horas, fundidas a uma temperatura de 1300°C .

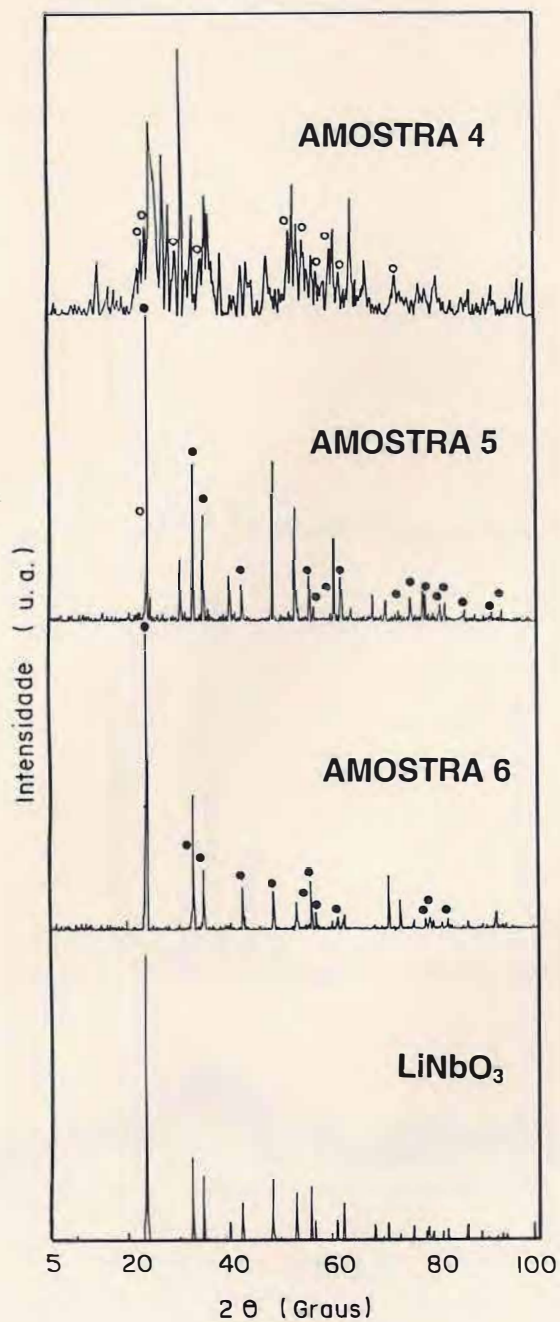


Figura 2.5: Difratograma de raios-x. Cristalização das amostras 4, 5 e 6, em decorrência da fusão e comparação com o cristal de LiNbO_3 puro. No gráfico: ● = LiNbO_3 e O = Li_3PO_4 .

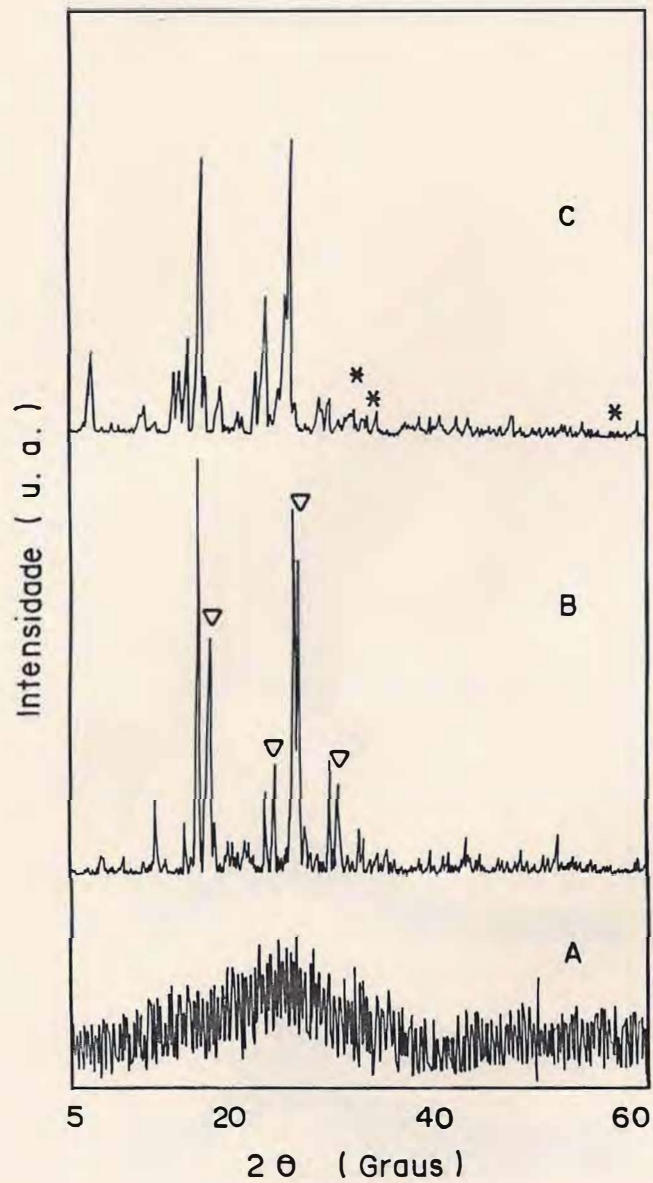


Figura 2.6: Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5$. A= natural, B= tratada a 300°C por 9 horas e C= tratada a 300°C por 17 horas ($\nabla = \text{LiPO}_3$ e $* = \text{Li}_2\text{O}_2$).

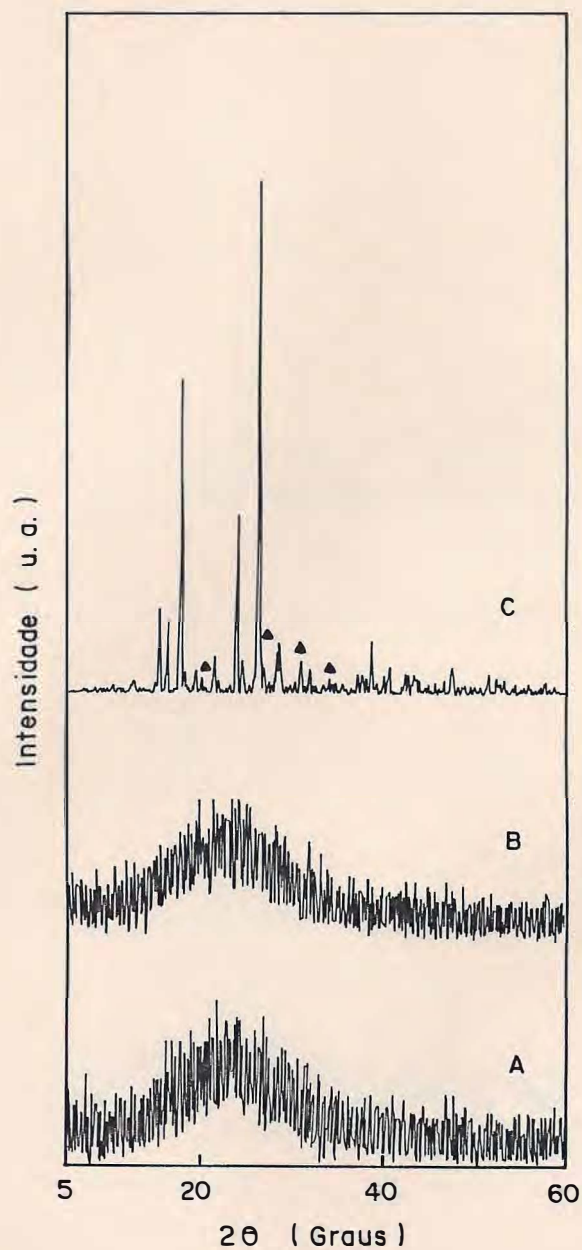


Figura 2.7: Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$. A= natural, B= tratada a 300°C por 12 horas e C= tratada a 300°C por 35 horas ($\blacktriangle = \text{P}_2\text{O}_5$).

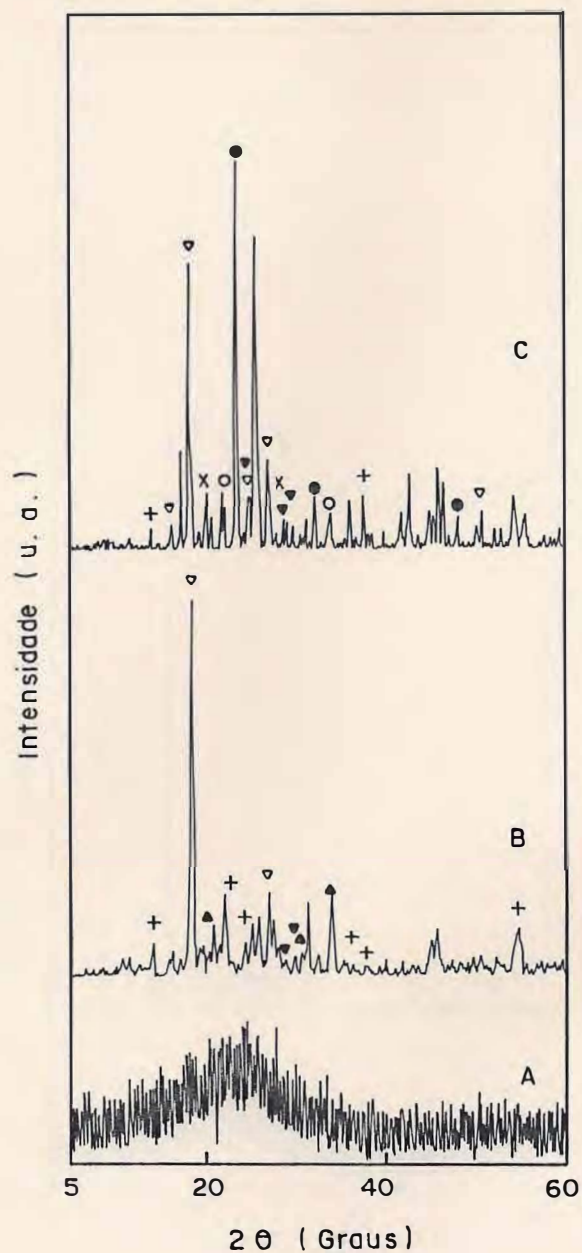


Figura 2.8: Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$. A= natural, B= tratada a 500°C por 1 hora e C= tratada a 700°C por 1 hora (●= LiNbO_3 , ○= Li_3PO_4 , ▽= LiPO_3 , += Fe_2O_3 , ▲= P_2O_5 , ▼= Nb_2O_5 e × = $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

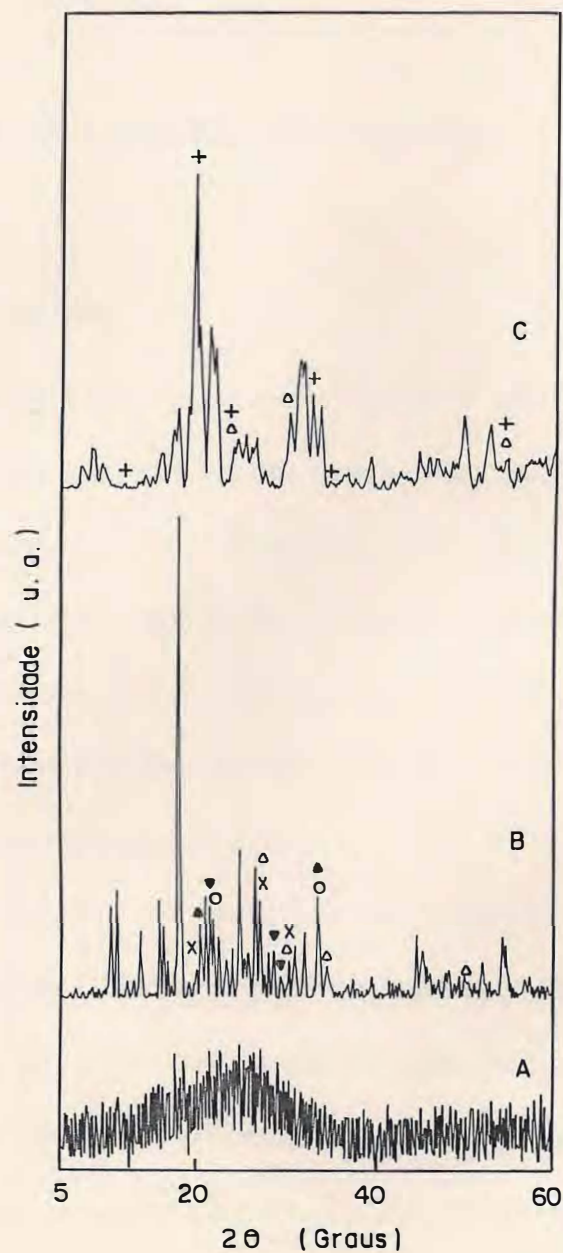


Figura 2.9: Difratoograma de raios-x. Tratamento térmico em atmosfera oxidante para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$. A= natural, B= tratada a 500°C por 1 hora e C= tratada a 700°C por 1 hora (\blacktriangle = P_2O_5 , \blacktriangledown = Nb_2O_5 , \circ = Li_3PO_4 , \triangle = FeNbO_4 , $+$ = Fe_2O_3 e \times = $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

CAPÍTULO 3

Correntes termicamente estimuladas

3.1 O TSDC e o TSPC

Os métodos de corrente termicamente estimulada geralmente são empregados para a investigação de propriedades elétricas dos materiais. Usualmente as informações são extraídas ao analisar-se o comportamento da corrente com a temperatura.

O termo inicialmente adotado para a descrição da técnica foi o ITC (Ionic Thermocurrent), que posteriormente fora suplantado por uma nomenclatura mais adequada: o TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Current). A razão se deve ao fato que o fenômeno não é devido exclusivamente a íons.

Os mecanismos que envolvem os processos de polarização e despolarização em dielétricos não são triviais. O fenômeno pode ser atribuído ao deslocamento de cargas, a deformação de estruturas ou a ambos, quando um sólido dielétrico é submetido a um campo elétrico externo. O processo de polarização no interior do material pode ocorrer em dois níveis: a nível eletrônico e a nível atômico. Tanto o primeiro quanto o segundo são efeitos de deformação, ou do invólucro eletrônico, ou do deslocamento atômico em estruturas moleculares. Por outro lado, alguns materiais possuem dipolos ou cargas livres tais como íons, elétrons ou elétrons e íons coexistindo no seu interior. A orientação desses dipolos ou mesmo a translação das supostas cargas livres também contribuem para o efeito de polarização do material. Não obstante, o efeito da polarização interfacial, conhecido como polarização

Maxwell-Wagner-Sillars [17], tem a sua relevância; uma vez que geralmente os sistemas em estudo apresentam estrutura heterogênea.

Uma diversificação do TSDC é o TSPC (Thermally Stimulated Polarization Current), que também é utilizado como técnica de investigação nos processos de relaxação em dielétricos. Como a nomenclatura sugere, a primeira técnica investiga os processos de despolarização enquanto a segunda os processos de polarização. As técnicas são utilizadas no estudo da polarização elétrica e investigação dos mecanismos de condução. O tratamento e interpretação de processos de relaxação em dielétricos normalmente são vistos sob a luz de um modelo dipolar, onde supõe-se antecipadamente que as moléculas que permeiam o dielétrico possam ser classificadas como polares ou apolares. As moléculas polares exibem um momento de dipolo permanente enquanto que moléculas apolares apresentam uma distribuição tal que o momento dipolar resultante seja nulo. Ao ser submetida a um campo elétrico externo, polarizante ou despolarizante, a molécula polar tende a alinhar o dipolo na direção do campo por um efeito de rotação. Por outro lado, quando moléculas apolares são expostas a um campo externo, há um deslocamento relativo das cargas positivas e negativas produzindo, em virtude disso, um dipolo na direção do campo aplicado, porém com sentido oposto. Esse dipolo, quando presente no dielétrico, é denominado dipolo induzido. Dependendo da temperatura em que se encontre o material, após esse processo de polarização, os dipolos induzidos podem ou não restabelecer a configuração anterior. O efeito de despolarização, devido à temperatura, gera uma corrente induzida que pode ser detectada. A aquisição do par corrente-temperatura oferece subsídios para uma ulterior análise do fenômeno e conseqüente obtenção de parâmetros relevantes ao estudo proposto.

O tratamento convencional de relaxação dipolar em dielétricos se deve inicialmente a Debye (1912). É um tratamento baseado em osciladores para um modelo simples de átomo. Posteriormente, em 1964, Bucci e Fieschi [18] deram consistência ao TSDC aplicado a processos dipolares.

3.2 Modelo dipolar

Sabe-se que inúmeros processos de relaxação em dielétricos podem ser adequadamente descritos por circuitos elétricos onde os componentes desse circuito simulam o comportamento de um dado mecanismo. Um circuito equivalente que representa os vidros estudados nesse trabalho está representado na figura 3.1.

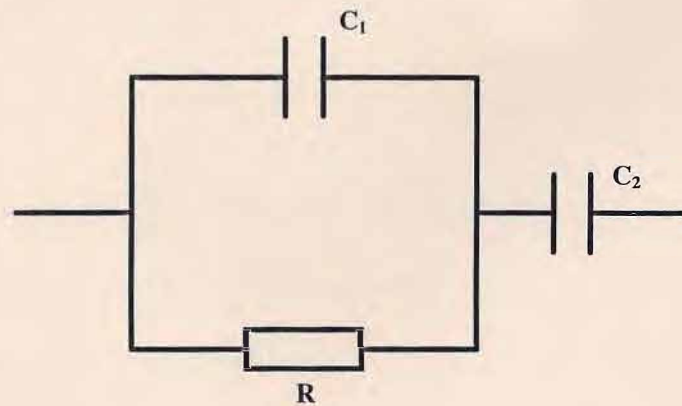


Figura 3.1: Esquema do circuito equivalente para o TSDC.

Dessa forma, as propriedades da amostra são representadas por C_1 e R , uma capacitância inerente à geometria da amostra e uma resistência associada, respectivamente, tal que:

$$R = \frac{d}{\sigma A}.$$

(Equação 3.1)

A espessura da amostra é aqui representada por d enquanto a área, por A . Nesse tratamento

σ é a condutividade determinada pela função de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT),$$

(Equação 3.2)

onde E é a energia de ativação, k a constante de Boltzman e T a temperatura. A capacitância C_2 está associada a efeitos de interface.

A corrente de descarga é tal que:

$$I(t) = \frac{C_2 V}{\tau} \exp(-t/\tau).$$

(Equação 3.3)

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

O aquecimento da amostra deve ser realizado à taxa $\beta = dT/dt$, constante. Combinando adequadamente (1), (2) e (3) chegamos a:

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

(Equação 3.4)

Na equação 3.4 V/d é o campo de polarização [17]. O pico de corrente de despolarização [19] para a temperatura T_p é encontrado diferenciando a equação 3.4 com respeito a T , onde chegamos a:

$$\frac{E}{kT_p^2} = \frac{\sigma_0 A}{\beta d(C_1 + C_2)} \exp(-E/kT)$$

(Equação 3.5)

Para diferentes valores de β , τ_0 e E , adotando os valores típicos desses parâmetros, a posição do pico de TSDC pode mudar, de acordo com a equação 3.6.

$$T_p = \left[\frac{E}{k} \beta \tau_0 \exp(E/kT) \right]^{1/2}$$

(Equação 3.6)

Para valores típicos de β , τ_0 e E , a quantidade E/kT não é modificada apreciavelmente. A forma da curva é então preservada. Para T_p fizemos τ_0 o tempo de relaxação para a temperatura de pico. Da equação 3.6 verificamos que o tempo de relaxação τ_0 para T_p é tal que:

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

(Equação 3.7)

Os parâmetros de interesse como a energia de ativação e tempo de relaxação, são obtidos com o auxílio de um software que procura oferecer o melhor resultado, confrontan-

do os dados experimentais com os dados teóricos tendo como referência as equações 3.4 e 3.7. A energia de ativação pode ser estimada [21] pela equação 3.8.

$$E = 2,446 \frac{kT_p^2}{\Delta T}$$

(Equação 3.8)

Para essa equação, ΔT é a largura de linha na meia altura de T_p .

O processo de condutividade em vidros óxidos contendo íons de metal de transição foi teoricamente investigado por Mott [22]. O critério adotado, o qual empregaremos nesse trabalho para determinar a energia de ativação dc (E_{dc}) e a condutividade σ_0 , consiste em admitir a condutividade do material regida pela equação 3.9.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{dc}/kT)$$

(Equação 3.9)

Ao aplicarmos logaritmo em ambos os lados e uma posterior mudança de base, chegamos à equação 3.10.

$$\log \sigma \cong \log \sigma_0 - 0,43 \frac{E_{dc}}{kT},$$

(Equação 3.10)

ou mais convenientemente: $y = A + Bx$.

Nessa equação vemos que $A = \log \sigma_0$, $B = -4,3 \times 10^{-4} \frac{E_{dc}}{k}$ e $x = 10^3/T$. Como $y(x)$ é linear, ao esboçarmos um diagrama de $\log \sigma$ contra $10^3/T$ encontramos A e B. Com isso, determinamos a condutividade σ_0 e a energia de ativação dc.

3.3 Procedimento experimental

Em virtude das amostras 1, 2 e 3 se apresentarem como vidros após a fusão, conforme indica o estudo por difração de raios-x, optamos por investigar as propriedades elétricas dessas amostras sob a abordagem de correntes termicamente estimuladas, já mencionado.

As amostras apresentam, após corte e polimento adequados, as seguintes dimensões:

Amostra 1: $4,6 \times 6,4 \times 1,5 \text{ mm}^3$

Amostra 2: $9,6 \times 9,6 \times 1,8 \text{ mm}^3$

Amostra 3: $7,7 \times 7,7 \times 2,1 \text{ mm}^3$.

As mesmas foram cortadas no formato de uma placa plana e interpostas entre dois eletrodos planos. Nessa disposição, podemos associar a construção a um capacitor plano de placas paralelas, como requer o modelo. Como os efeitos de interface estão sempre presentes em arranjos como esse, particularmente devido aos eletrodos, devemos minimizar as possíveis imperfeições na confecção do eletrodo. O artifício utilizado para tal consiste em pintar as faces da amostra com um bom condutor de modo que a película aderente formada constitua o eletrodo.

Dois tipos de eletrodo foram experimentados: o primeiro, uma mistura de pó de níquel com óleo de banana, e o segundo, uma cola de prata. Devido à praticidade no manuseio e melhor condutividade, optou-se pelo eletrodo de prata, embora ambos apresentassem estreita concordância quanto aos resultados obtidos.

As medidas de TSDC e TSPC foram realizadas no aparato esquematicamente representado na figura 3.2.

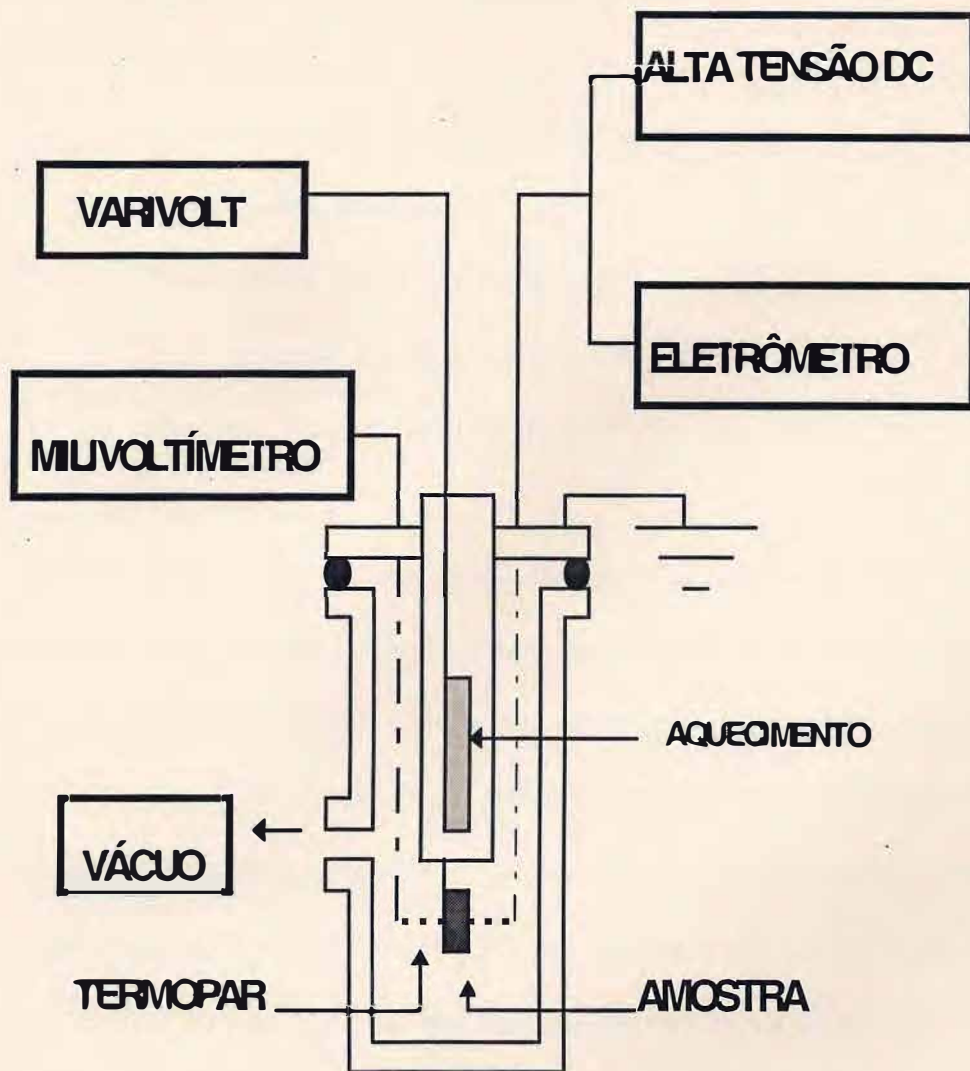


Figura 3.2: Esquema em blocos do arranjo experimental para o TSDC e TSPC.

R-604143

Para as medidas elétricas utilizamos o seguinte equipamento:

- Varivolt VM - 215;
- Multímetro digital Hewlett-Packard, modelo 3564 A;
- Termopar Níquel-Cromo;
- Bomba de vácuo Edwards Modelo E2M8;
- Fonte de tensão Elscint Modelo HV-N-1 A;
- Eletrômetro digital Keithley, modelo 617;
- Criostato.

No procedimento TSDC, onde no interior do criostato permeia o vácuo, é aplicado na amostra um campo de polarização E_p durante um tempo t_p . A amostra é resfriada indiretamente por nitrogênio líquido com o campo aplicado. Decorrido um tempo pré-estabelecido para a equalização da temperatura do sistema, fixado em dez minutos, o campo E_p é removido. Em seguida, conecta-se o eletrômetro e incrementa-se linearmente a temperatura, a uma taxa média de 6 K/min (β), por um aquecedor externo, que consiste em uma resistência elétrica. Falamos em taxa média porque para o sistema de aquecimento utilizado não temos linearidade em todo o intervalo de temperatura estudado. Todavia, aproximações podem ser feitas considerando-se dois intervalos de temperatura, onde para cada intervalo o aquecimento é considerado linear. Conseqüentemente os valores de β levados ao ajuste são os correspondentes à região de temperatura considerada. A figura 3.3 mostra o perfil do aquecimento. A leitura simultânea da temperatura e corrente gera um conjunto de pontos, que adequadamente plotados darão um esboço do espectro desejado.

Para o TSPC a amostra é levada, em curto-circuito, à temperatura do nitrogênio líquido. Após a estabilização da temperatura aplica-se o campo E_p , também por um tempo

pré-estabelecido, e a partir de então, mede-se a razão V/I , o que posteriormente permite-nos determinar a condutividade σ [20], para a mesma taxa de aquecimento β .

3.4 Resultados experimentais

Para o TSDC duas situações distintas foram investigadas. A primeira, onde fixou-se $t_p=10$ minutos (tempo de polarização), cada conjunto de dados foi adquirido com valores distintos de campo de polarização E_p . A segunda, fixou-se o campo de polarização para $E_p=1300$ V/cm para todas as amostras e então cada medida fora realizada com diferentes tempos de exposição a E_p .

O procedimento adotado permitiu-nos construir as tabelas 3.1 e 3.2. Nessas tabelas na maioria dos ajustes, para cada pico, foi utilizado uma única curva proposta. Entretanto, para algumas curvas o ajuste não foi possível utilizando somente uma curva. Nesse caso uma curva auxiliar foi proposta tal que a soma resultante das curvas esboçasse um perfil próximo ao dados experimentais [23]. A figura 3.4 ilustra, utilizando como exemplo a amostra 3 com campo de polarização $E_p=1000$ V/cm e $t_p= 10$ minutos, um dos casos em que isso ocorreu. Os parâmetros referentes a essas curvas auxiliares figuram em negrito nas tabelas.

Para um melhor vislumbre da evolução dos picos de TSDC montamos as figuras 3.5 a 3.10. Na figura 3.5 temos o comportamento dos picos de TSDC para a amostra 1, segundo os campos de polarização $E_1=1300$ V/cm, $E_2=2700$ V/cm e $E_3= 3300$ V/cm, para um tempo de exposição de dez minutos. O gráfico interno mostra o comportamento de cada pico com o campo de polarização E_p . A figura 3.6 mostra a evolução dos gráficos, referentes à amostra 2, para os seguintes campos de polarização: $E_1=1100$ V/cm, $E_2=1700$ V/cm e $E_3=2200$ V/cm. Aqui, novamente, temos o gráfico interno esboçando o comportamento dos

picos da referida amostra com o campo de polarização E_p . A dependência dos picos de TSDC com o campo de polarização, para a amostra 3, é mostrada na figura 3.7, onde temos os seguintes campos de polarização: $E_1=1000$ V/cm, $E_2=1400$ V/cm e $E_3= 2400$ V/cm. Também nesse caso, todas as amostras foram expostas a E_p por um período de dez minutos.

Fixando-se o campo de polarização da amostra 1, porém para tempos diferentes de exposição a $E_p= 1300$ V/cm, construímos a figura 3.8, para os tempos de polarização $t_p= 10$ min, $t_p= 20$ min e $t_p= 90$ min. Para a amostra 2, também na dependência dos picos de TSDC com o tempo de polarização, temos a figura 3.9, onde $t_p= 10$ min e $t_p= 30$ min, para $E_p= 1100$ V/cm. Finalmente, a figura 3.10 nos dá o comportamento dos picos de TSDC com $t_p= 10$ min, $t_p= 30$ min e $t_p= 60$ min, onde $E_p= 1000$ V/cm, para a amostra 3. O diagrama interno mostra o comportamento do pico A com t_p .

A equação 3.10 ofereceu-nos subsídios para construir a tabela 3.3, onde figuram a energia de ativação dc e a condutividade σ_0 para o TSPC. A figura 3.11 refere-se à amostra 1, para o processo TSPC, com taxa média de aquecimento de 6 K/min. Com o fitting para a reta proposta, encontramos $A= 3,45$ (Ωm)⁻¹ e $B= 3.08$ K, tendo como referência a equação 3.10. As figuras 3.12 e 3.13 referem-se, respectivamente, às amostras 2 e 3, com $A= 7,56$ (Ωm)⁻¹ e $B= 4,76$ K para a amostra 2, e $A= 2,27$ (Ωm)⁻¹ e $B= 2,62$ K para a amostra 3.

3.5 Conclusões

Com relação aos dados obtidos para os vidros de lítio niobiofosfatos, podemos chegar a algumas conclusões. Para o TSDC verificamos a presença de dois picos, o primeiro

para $T_A = 233$ K e o segundo para $T_B = 369$ K para as diferentes concentrações de Nb_2O_5 , onde esses valores podem variar de ± 35 K.

Com relação à amostra 1, submetida a diferentes campos de polarização, a corrente de pico A responde a uma certa linearidade enquanto a corrente de pico B sofre uma grande dispersão para $E_p > 2700$ V/cm. A origem dos picos dificilmente pode ser determinada com precisão ou atribuída a um único mecanismo. Porém, algumas hipóteses podem ser formuladas ao considerarmos a existência de defeitos em sistemas amorfos [24]. Esses defeitos determinam a presença de dipolos no interior de tais sistemas que respondem a um campo elétrico aplicado. Há razões, portanto, pela presença de dipolos e da linearidade do pico A com o campo de polarização, para acreditar que esse pico seja atribuído a processos dipolares [25]. O que não foi comentado, entretanto verificado experimentalmente, foi a saturação do pico B para valores do campo de polarização superiores a $E_p = 3300$ V/cm. A saturação do pico B provavelmente se deve ao acúmulo de portadores no interior da amostra, o que causa um decréscimo no campo efetivo. Para a amostra em questão, temos ainda a dependência com o tempo de polarização. Novamente, o pico A esboça características de um processo dipolar enquanto o pico B desloca-se a medida que o tempo de polarização aumenta, característica de um efeito de cargas interfaciais. Então, para a amostra 1, o primeiro pico atribui-se a processos dipolares enquanto o segundo a relaxação de portadores nas interfaces.

Com respeito à amostra 2 vemos que ambos os picos esboçam um comportamento linear com a variação do campo de polarização. A intensidade do pico A é mais sensível do que o pico B quando submetido a diferentes campos de polarização, ambos saturando para $E_p \geq 2200$ V/cm. O comportamento dos picos de TSDC com o tempo de polarização permite-nos concluir, para essa amostra, que os picos observados devem estar associados a mais

de um processo, não sendo o pico A devido exclusivamente a um processo dipolar e o pico B também apresentando a mesma indefinição..

Considerando a amostra 3, verificamos que o pico A é predominantemente mais intenso do que o pico B, tanto para a dependência com o campo de polarização quanto para o tempo de polarização. Com o campo de polarização ambos os picos detém uma certa linearidade, o que não ocorre com o pico A, para o tempo de polarização, onde este passa por um mínimo de intensidade para $t_p = 30$ minutos. O deslocamento do pico B com o campo de polarização, de 334 K a 345 K, é um indicativo de que o efeito resultante da polarização para esse pico seja relativo a efeitos de interface, ainda que outros mecanismos possam estar presentes.

No geral, podemos concluir que os dois picos presentes em todas as amostras resultam de diferentes mecanismos, o primeiro de origem dipolar e o segundo de origem interfacial [26].

Comparando-se a condutividade dc (σ) à temperatura ambiente para as amostras 1,2 e 3, observa-se uma tendência de crescimento da mesma associada ao crescimento da concentração de nióbio (ver tabela 3.3). Os resultados de Mössbauer irão mostrar que maiores condutividades estão relacionadas a menores populações de Fe^{+2} nas amostras [27].

Amostra	PICO A					PICO B			
	E_p (V/cm)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E(eV)	τ_0 (s)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E(eV)	τ_0 (s)
1	1300	263	0,26	0,621	$9,6 \times 10^{-11}$	382	1,07	0,340	$2,0 \times 10^{-2}$
	2000	262	0,31	0,515	$1,1 \times 10^{-8}$	404	1,05	0,432	$2,0 \times 10^{-3}$
	2700	266	0,43	0,590	$5,5 \times 10^{-10}$	391	1,28	0,437	$1,1 \times 10^{-3}$
	3300	262	0,47	0,546	$2,6 \times 10^{-9}$	400	11,34	0,544	$5,5 \times 10^{-5}$
2	1100	223	0,97	0,296	$2,2 \times 10^{-5}$	363	1,77	1,090	$1,4 \times 10^{-13}$
	1700	227	4,10	0,406	$8,2 \times 10^{-8}$	356	2,33	0,970	$3,6 \times 10^{-12}$
	2200	225	5,76	0,369	$4,7 \times 10^{-7}$	360	2,36	0,806	$1,4 \times 10^{-9}$
	2800	231	4,12	0,371	$7,6 \times 10^{-7}$	365	1,85	0,610	$1,3 \times 10^{-6}$
3	1000	201 212	1,21 0,40	0,402 0,299	$4,9 \times 10^{-9}$ $8,0 \times 10^{-6}$	334 300	0,39 0,08	0,679 0,368	$1,5 \times 10^{-8}$ $2,3 \times 10^{-4}$
	1400	202	2,53	0,354	$1,1 \times 10^{-7}$	340 299	0,61 0,16	0,728 0,388	$3,8 \times 10^{-9}$ $9,7 \times 10^{-5}$
	1900	207	2,59	0,394	$1,9 \times 10^{-8}$	344 264	0,76 0,15	0,824 0,230	$1,7 \times 10^{-10}$ $1,7 \times 10^{-2}$
	2400	204	4,87	0,368	$6,1 \times 10^{-8}$	345 270	0,93 0,17	0,823 0,294	$2,0 \times 10^{-10}$ $1,2 \times 10^{-3}$

Tabela 3.1: Dados para medidas de TSDC com a variação do campo de polarização E_p . Todos os dados foram obtidos a um tempo de polarização $t_p=10$ minutos. Na tabela T_p refere-se à temperatura de pico, I_p à corrente de pico, E à energia de ativação e τ_0 o tempo de relaxação para a temperatura de pico T_p . Amostra 1 = 0,5Li₂O:0,5P₂O₅: (2 mol%) Fe₂O₃, amostra 2 = 0,5Li₂O:0,4P₂O₅:0,1Nb₂O₅:(2 mol%) Fe₂O₃ e amostra 3 = 0,5Li₂O:0,3 P₂O₅:0,2 Nb₂O₅:(2 mol%) Fe₂O₃.

Amostra	PICO A					PICO B			
	t_p (min)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E(eV)	τ_0 (s)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E(eV)	τ_0 (s)
1	10	263	0,26	0,621	$9,6 \times 10^{-11}$	382	1,07	0,340	$2,0 \times 10^{-2}$
	20	260	0,30	0,464	$9,9 \times 10^{-8}$	400	1,39	0,742	$1,3 \times 10^{-7}$
	90	263	0,32	0,481	$5,5 \times 10^{-10}$	404	1,93	0,620	$6,7 \times 10^{-6}$
2	10	223	0,97	0,296	$2,2 \times 10^{-5}$	363	1,77	1,090	$1,4 \times 10^{-13}$
	30	224 238	1,78 0,70	0,553 0,719	$2,2 \times 10^{-11}$ $3,1 \times 10^{-14}$	377 290	0,42 0,16	0,253 0,232	$3,3 \times 10^{-1}$ $4,8 \times 10^{-2}$
	60	225	1,64	0,465	$2,9 \times 10^{-9}$	372 332	0,50 0,12	0,633 0,217	$1,0 \times 10^{-6}$ $3,6 \times 10^{-1}$
3	10	201 212	1,21 0,40	0,402 0,299	$4,9 \times 10^{-9}$ $8,0 \times 10^{-6}$	334 300	0,39 0,08	0,679 0,368	$1,5 \times 10^{-8}$ $2,3 \times 10^{-4}$
	30	201	1,05	0,362	$6,4 \times 10^{-8}$	342 310	0,35 0,08	0,831 0,483	$1,2 \times 10^{-10}$ $4,1 \times 10^{-6}$
	60	201	1,54	0,411	$3,5 \times 10^{-9}$	345 309	0,48 0,12	0,797 0,510	$4,8 \times 10^{-10}$ $1,4 \times 10^{-6}$

Tabela 3.2: Dados para medidas de TSDC com a variação no tempo de polarização t_p . Os dados foram obtidos tais que $E_p = 1300$ V/cm, para a amostra 1; $E_p = 1100$ V/cm, para a amostra 2 e $E_p = 1000$ V/cm, para a amostra 3. Os dados em negrito referem-se aos picos auxiliares para ajuste (ver texto). Amostra 1 = $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$, amostra 2 = $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ e amostra 3 = $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
E_{dc} (eV)	0,617	0,952	0,524
T_1 (K)	263 ± 3	226 ± 5	203 ± 4
T_2 (K)	394 ± 6	361 ± 5	341 ± 6
σ_1 (Ωm) ⁻¹	$4,54 \times 10^{-9}$	$2,51 \times 10^{-14}$	$0,02 \times 10^{-9}$
σ_T (Ωm) ⁻¹	$1,32 \times 10^{-7}$	$0,04 \times 10^{-7}$	$3,10 \times 10^{-7}$
σ_2 (Ωm) ⁻¹	$38,8 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$3,54 \times 10^{-6}$

1eV = 96,44 kJ/mol

Tabela 3.3: Dados obtidos para medidas de TSPC. Na tabela, E_{dc} é a energia de ativação dc, T_1 é a temperatura média do pico A, T_2 é a temperatura média do pico B, σ_1 é a condutividade à temperatura T_1 , σ_2 é a condutividade à temperatura T_2 e σ a condutividade à temperatura ambiente (300 K).

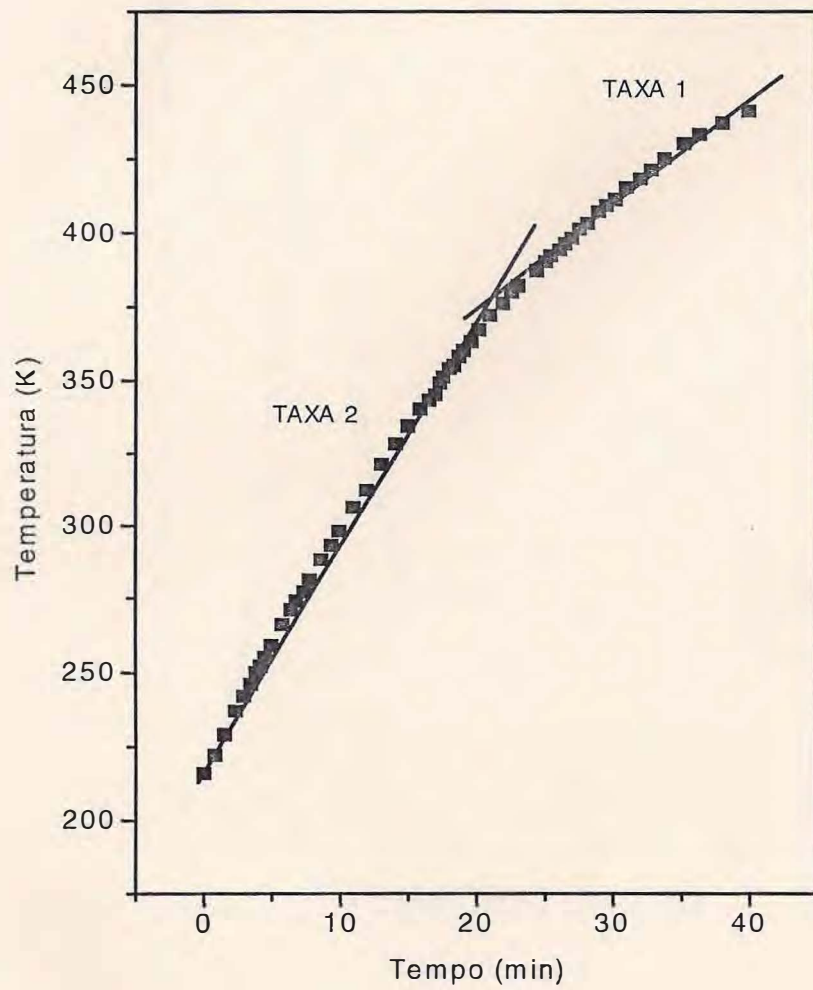


Figura 3.3: Taxa de aquecimento para medidas de TSDC e TSPC.

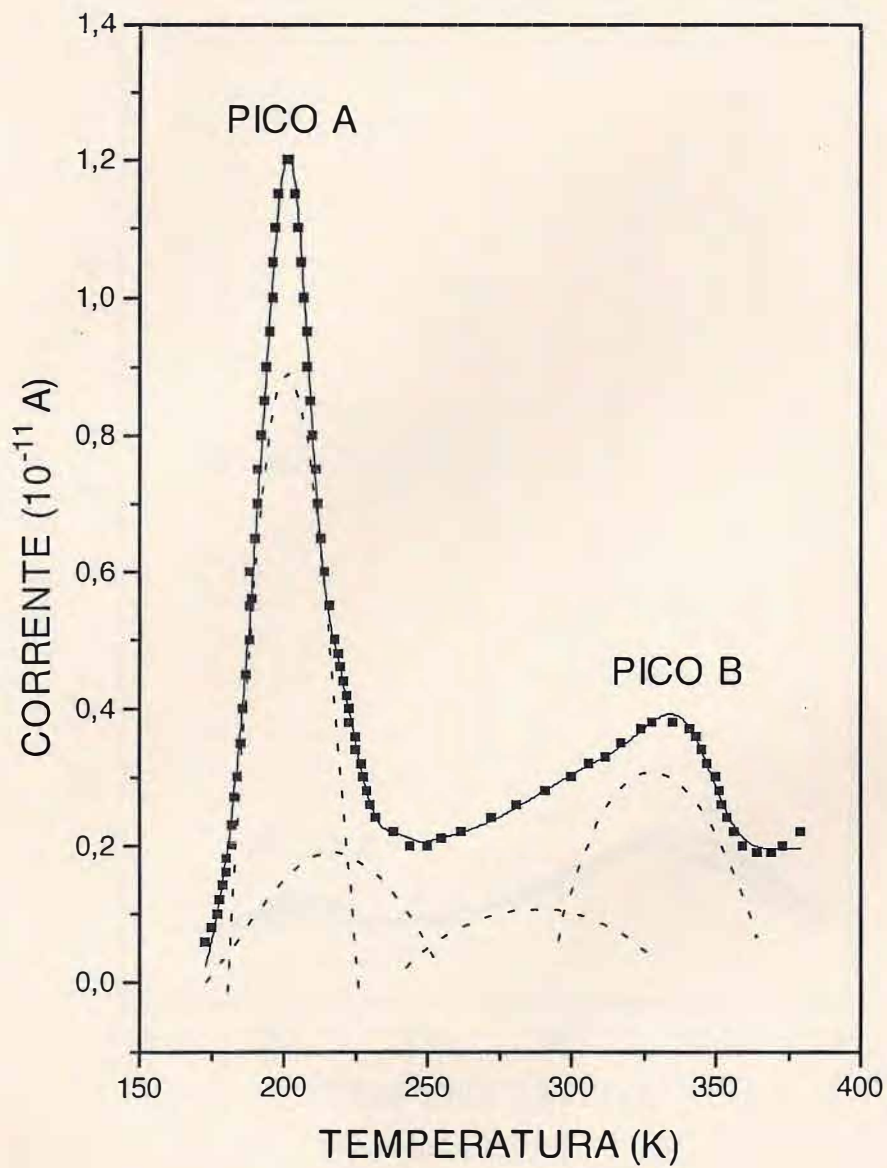


Figura 3.4: Diagrama típico de TSDC apresentando dois picos principais e dois picos auxiliares. O exemplo refere-se à amostra 3 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$) para um campo de polarização $E_p = 1000 \text{ V/cm}$, durante 10 minutos.

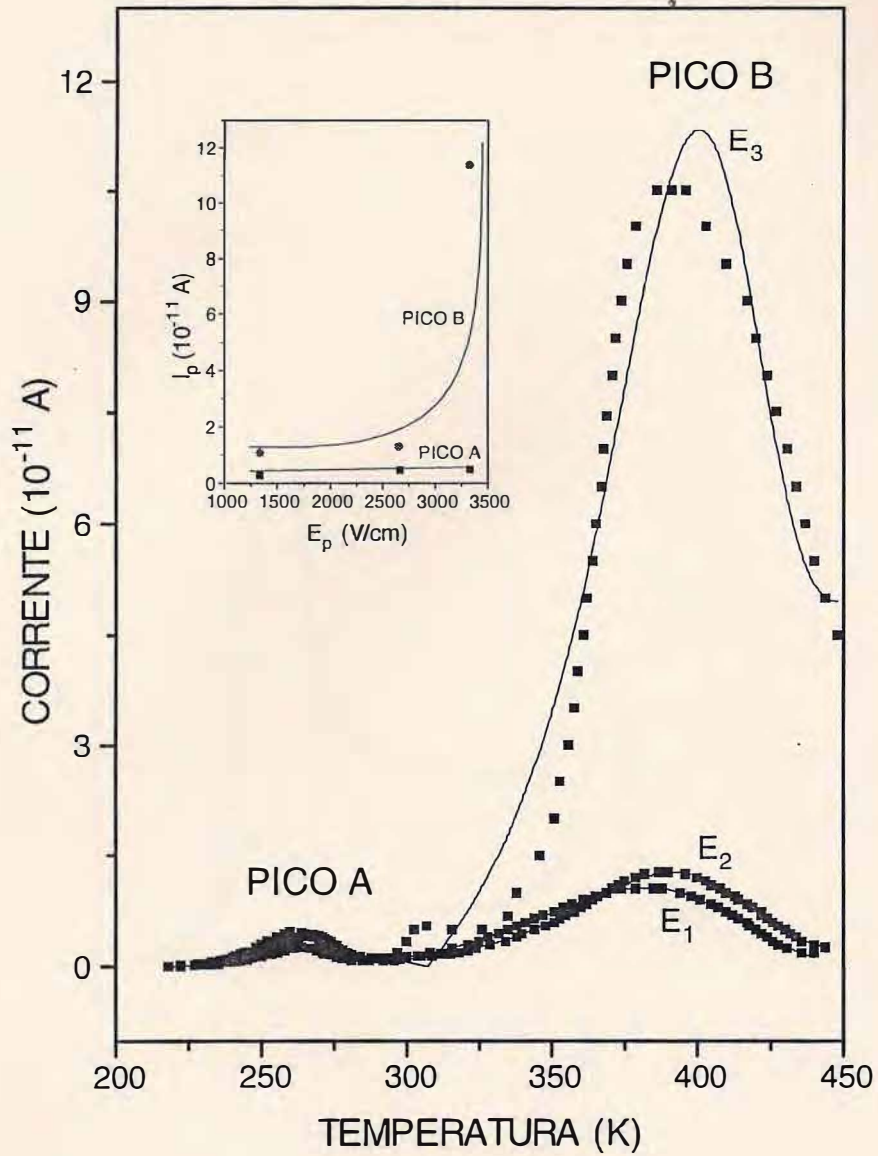


Figura 3.5: Amostra 1 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o campo de polarização: $E_1= 1300$ V/cm, $E_2= 2700$ V/cm e $E_3= 3300$ V/cm. Tempo de polarização $t_p= 10$ minutos.

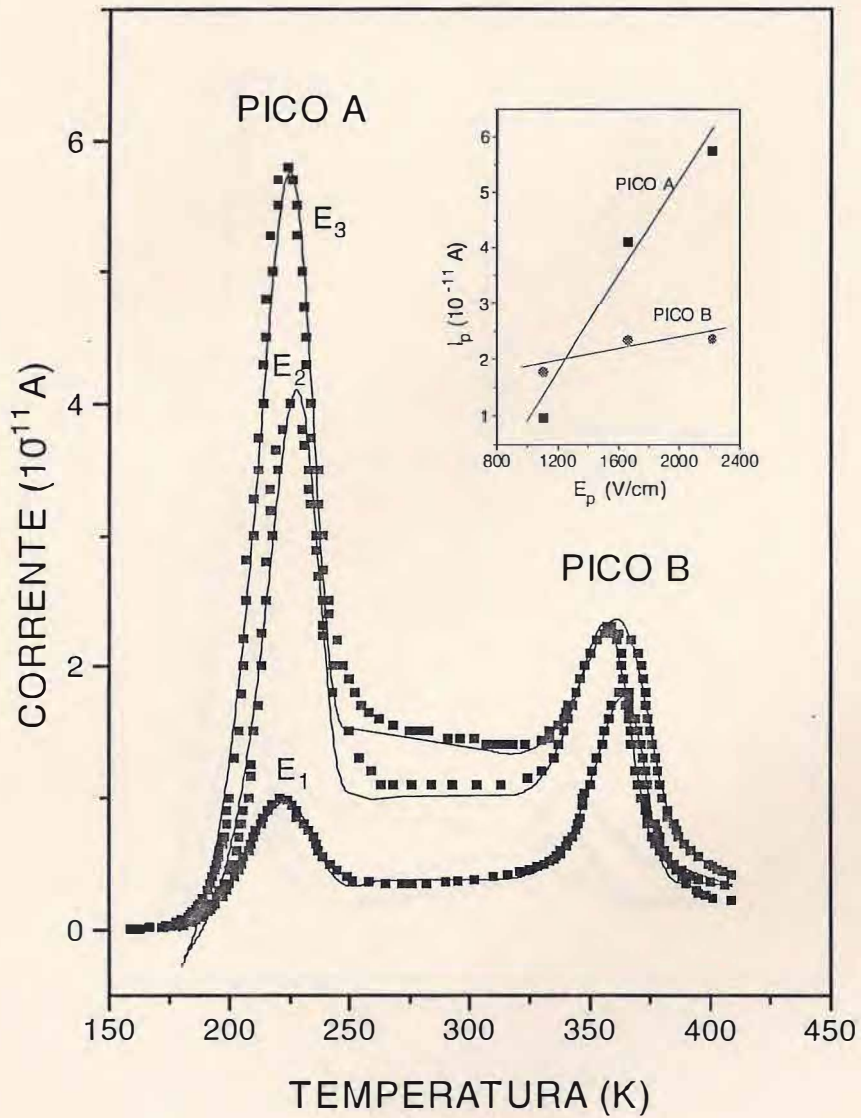


Figura 3.6: Amostra 2 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o campo de polarização: $E_1= 1100$ V/cm, $E_2= 1700$ V/cm e $E_3= 2200$ V/cm. Tempo de polarização $t_p= 10$ minutos.

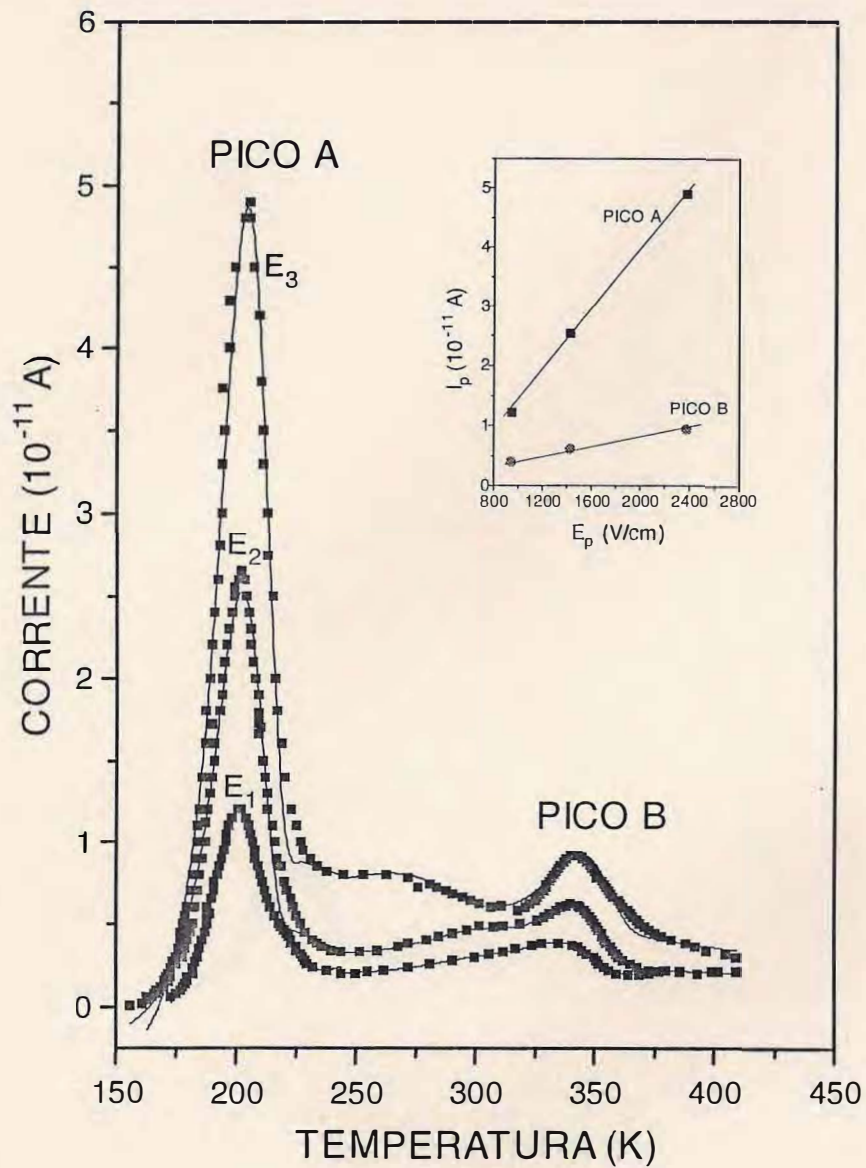


Figura 3.7: Amostra 3 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o campo de polarização: $E_1= 1000$ V/cm, $E_2= 1400$ V/cm e $E_3= 2400$ V/cm. Tempo de polarização $t_p= 10$ minutos.

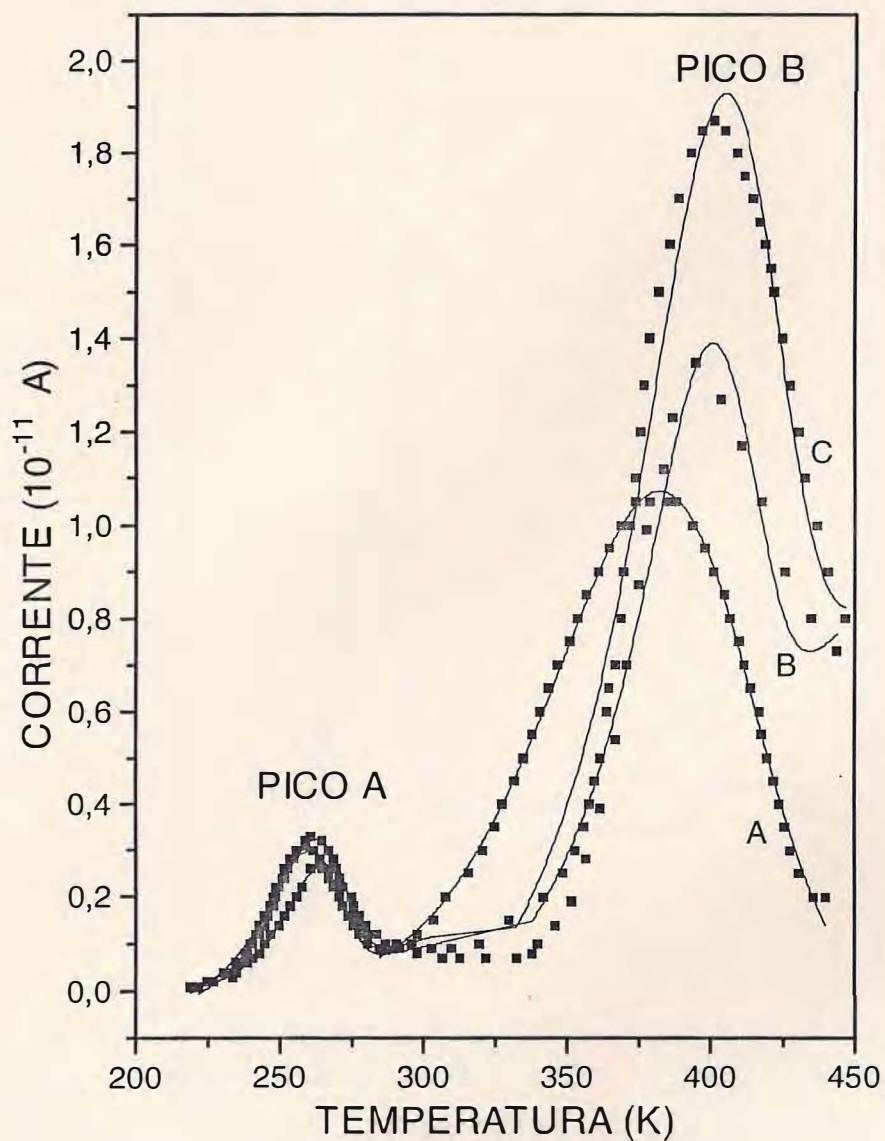


Figura 3.8: Amostra 1 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o tempo de polarização (t_p): A= 10 minutos, B= 20 minutos e C= 90 minutos. Campo de polarização $E_p= 1300 \text{ V/cm}$.

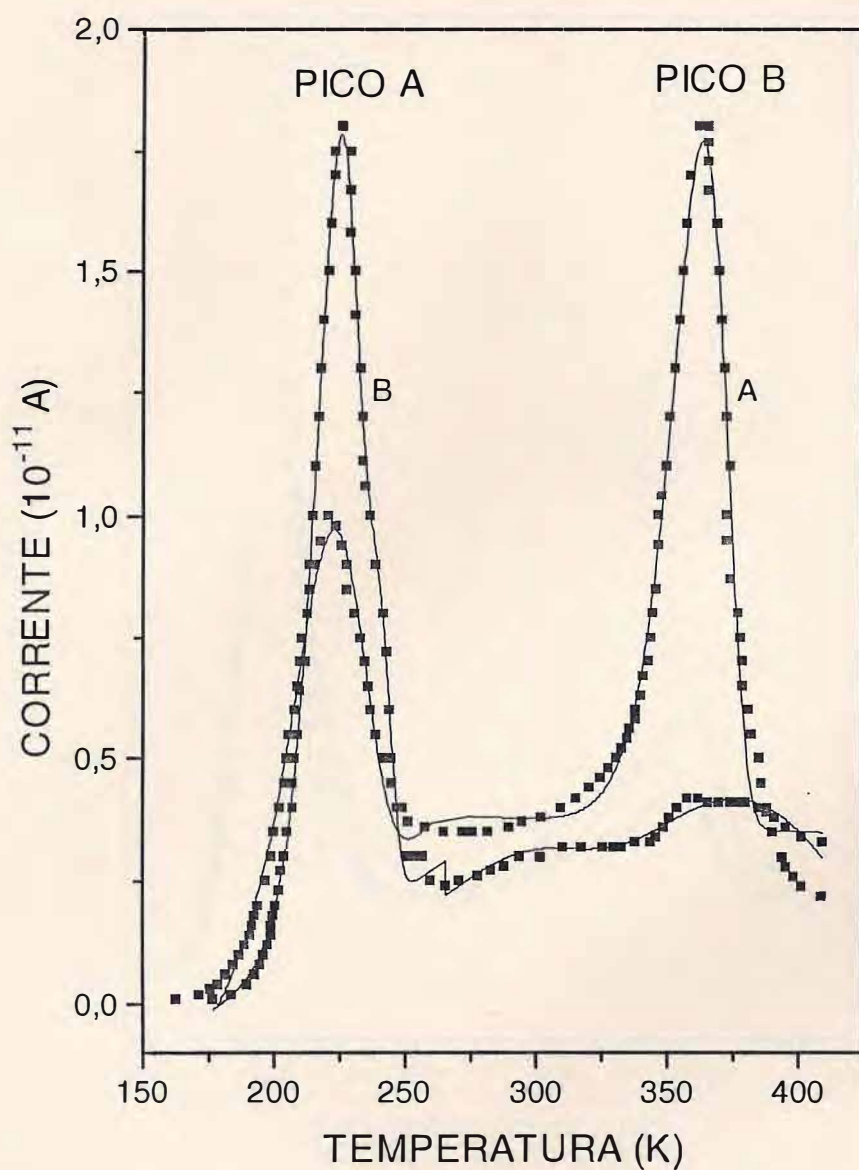


Figura 3.9: Amostra 2 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o tempo de polarização (t_p): A= 10 minutos e B= 30 minutos. Campo de polarização $E_p= 1100\text{ V/cm}$.

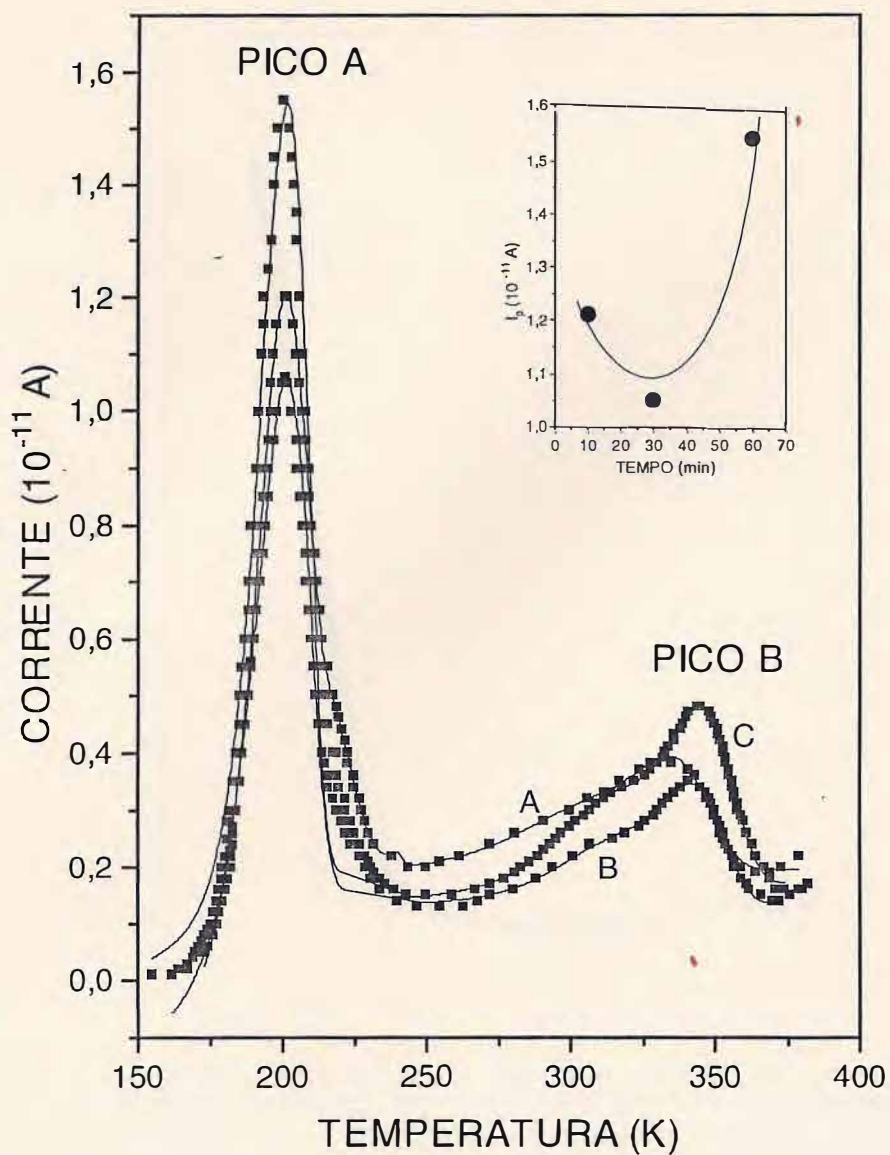


Figura 3.10: Amostra 3 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência dos picos de TSDC com o tempo de polarização (t_p): A= 10 minutos, B= 30 minutos e C= 60 minutos. Campo de polarização $E_p= 1000 \text{ V/cm}$.

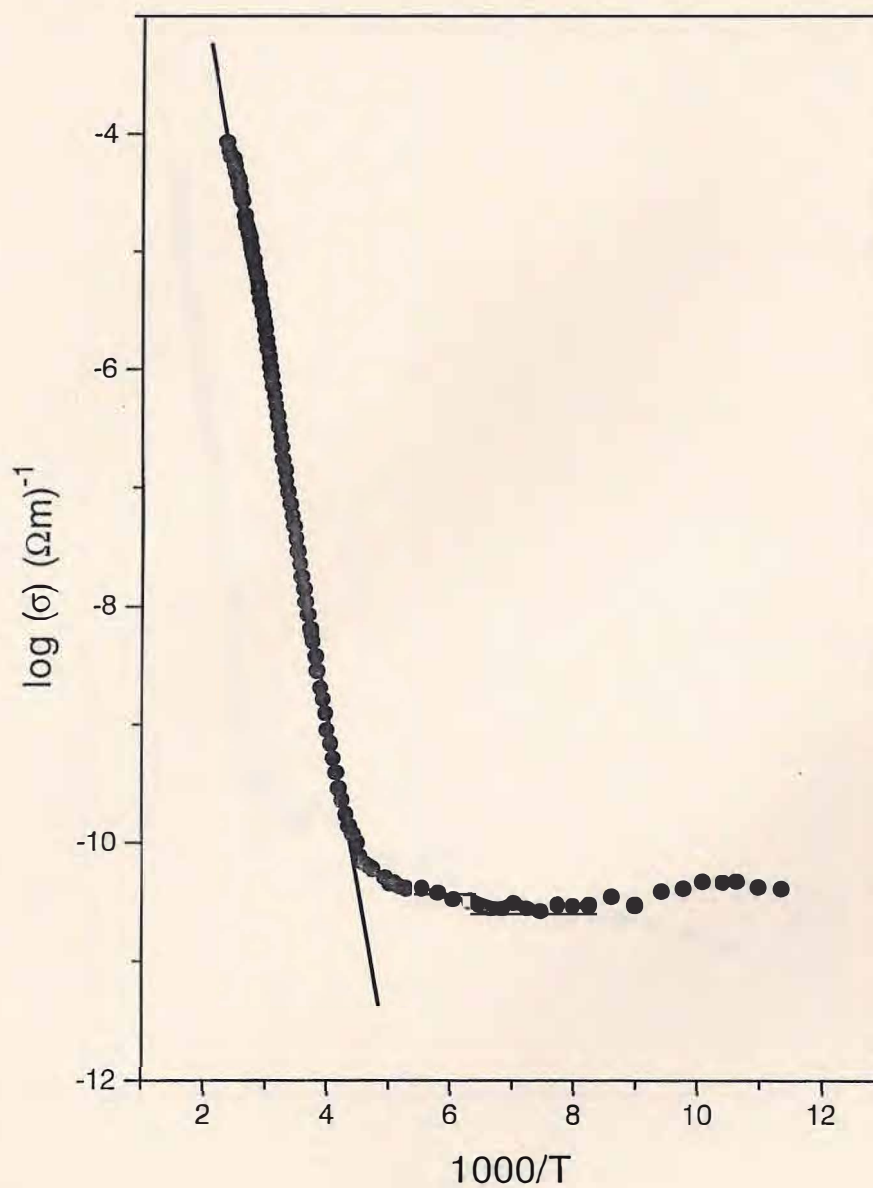


Figura 3.11: Amostra 1 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol\%})\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura no TSPC. Taxa de aquecimento $\beta = 6 \text{ K/min}$.

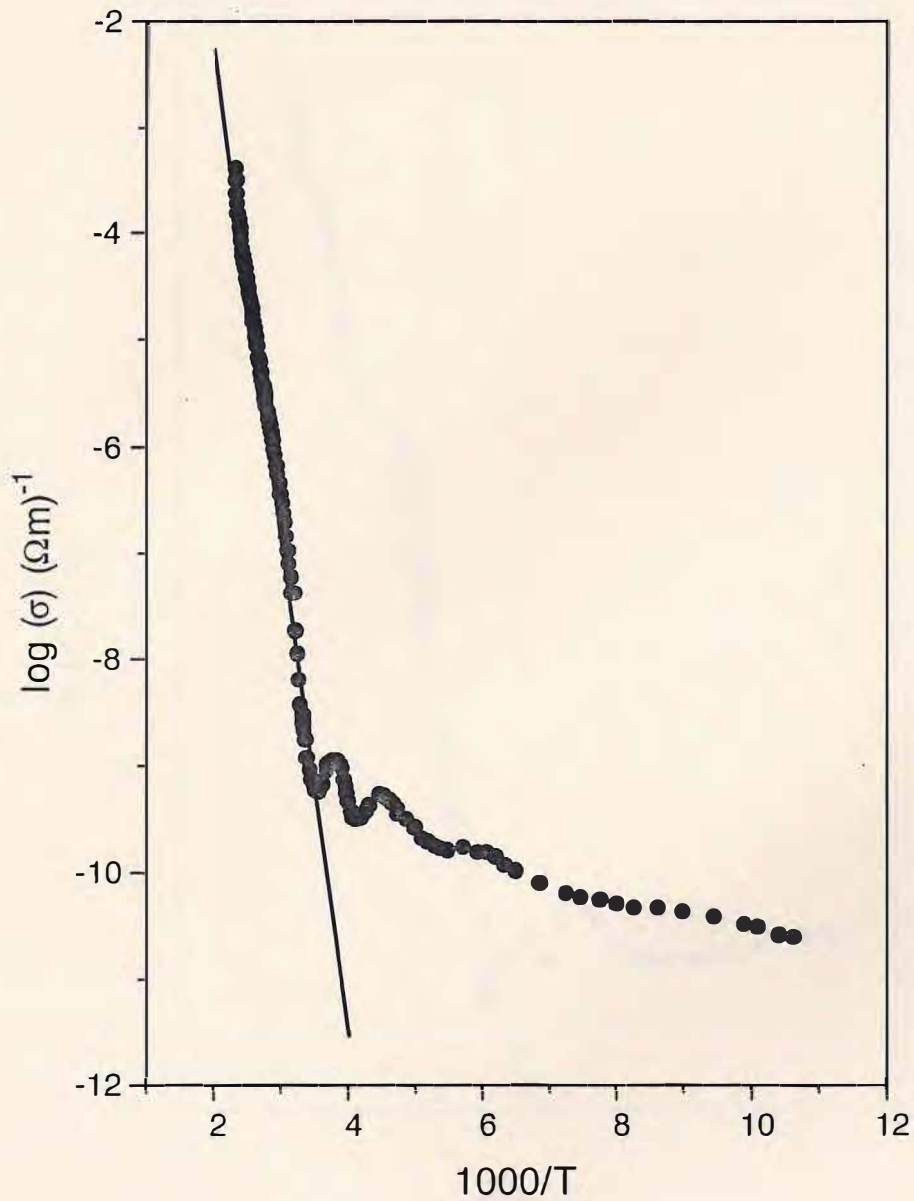


Figura 3.12: Amostra 2 ($0,5Li_2O:0,4P_2O_5:0,1Nb_2O_5:(2 \text{ mol}\%)Fe_2O_3$). Dependência do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura no TSPC. Taxa de aquecimento $\beta=6 \text{ K/min}$.

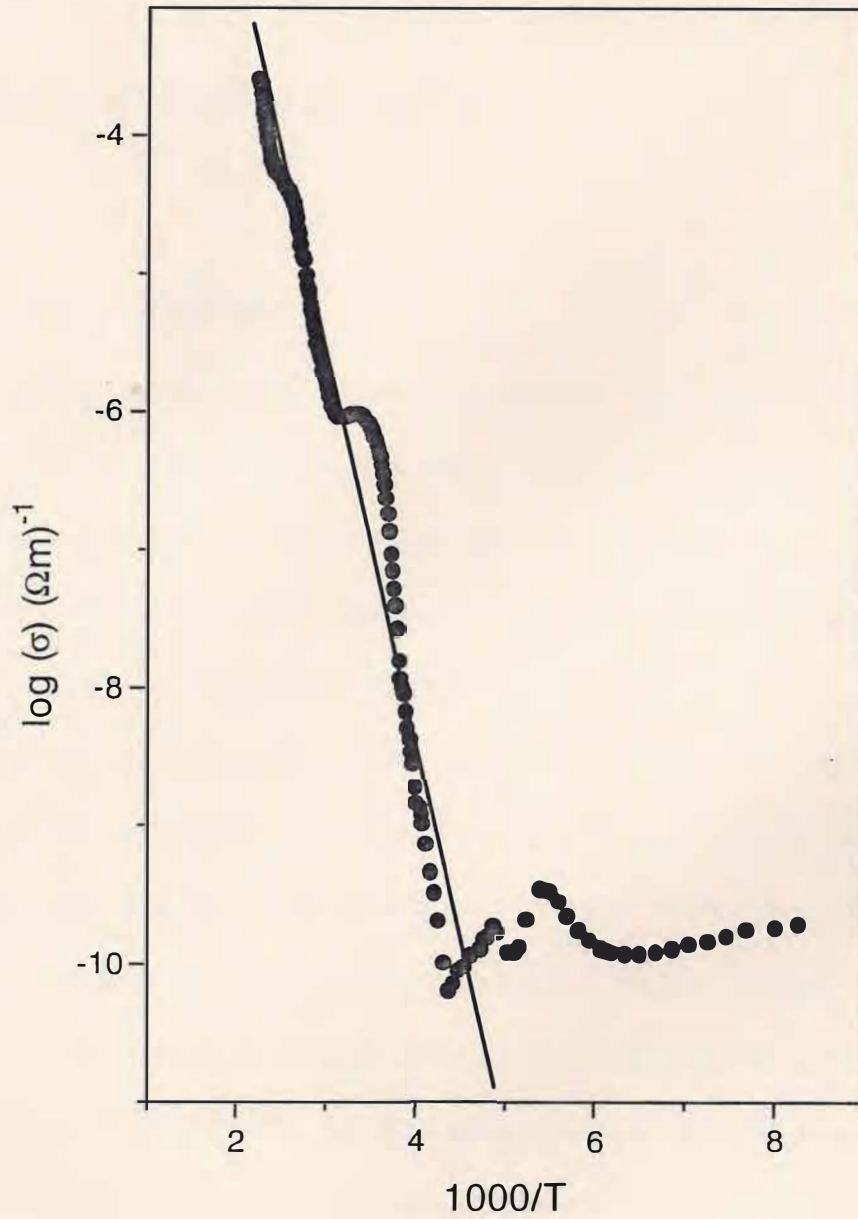


Figura 3.13: Amostra 3 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$). Dependência do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura no TSPC. Taxa de aquecimento $\beta=6 \text{ K/min}$.

CAPÍTULO 4

Espectroscopia infravermelho [30]

4.1 Considerações iniciais

O espectro infravermelho compreende o intervalo cujo comprimento de onda varia de 10^{-3} m a $7,8 \times 10^{-7}$ m. A região do infravermelho é subdividida em três partes: o infravermelho distante, para frequências compreendidas entre 10 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , o infravermelho médio, 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e o infravermelho próximo, cujo intervalo de frequências se estende de 4000 cm^{-1} até aproximadamente 12800 cm^{-1} .

O estudo da estrutura de um vidro requer uma abordagem que permita entender e conhecer porções de um todo, uma vez que essa estrutura não possui simetria de longo alcance, visto que está presente na estrutura vítrea grupos moleculares e cadeias de íons caoticamente distribuídos. Esses arranjos podem exibir momentos dipolares que são modificados quando absorvem ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda está na região do infravermelho. Com isso, uma vibração é ativa no infravermelho, ou seja, apresenta uma banda de absorção, se o momento dipolar é modificado com a interação. As informações então obtidas pelo infravermelho, referem-se às frequências de vibração obtidas por absorção.

Espectroscopicamente as moléculas são estudadas segundo operações de simetria. Uma operação de simetria reproduz a molécula nela própria. Os principais elementos de simetria são E , C_n , σ e S_n . Uma operação de rotação $2\pi/n$ reproduz uma configuração indis-

tingüível da original e essa operação é representada por C_n . Operações envolvendo reflexões em um plano são representadas por σ , que vem acompanhado do subscrito v, h ou d para designar o plano vertical, horizontal ou diagonal. Uma operação de rotação seguida de uma reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação é representada por S_n , enquanto E representa uma operação identidade.

No estudo de vibrações moleculares sabe-se que o movimento total de uma molécula resulta da combinação do movimento de translação, rotação e vibração. Em qualquer molécula, com N átomos, existem $3N$ graus de liberdade. Dessa forma: movimento de vibração = $3N - (\text{movimento de translação} + \text{rotação})$.

Os átomos pertencentes à molécula vibram em frequências características e para descrever esses movimentos as vibrações são classificadas em seis categorias. A vibração classificada como “stretching vibration” (ν) é devida a átomos que vibram provocando um estiramento na estrutura do grupo. O modo stretching pode ainda ser classificado como simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), como indica a figura 4.1.

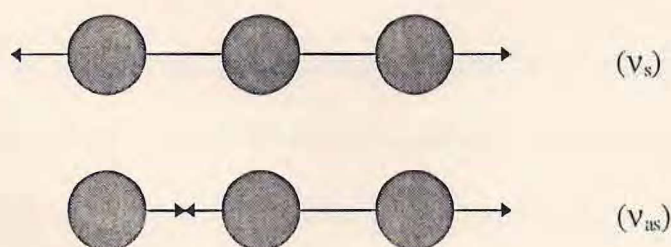


Figura 4.1

Outro modo de vibração ocorre quando há um pequeno deslocamento dos átomos externos de uma ligação enquanto, em decorrência disso, o átomo central desloca-se ao longo de um eixo em um dos sentidos, conforme o caso. Esse tipo de vibração, proveniente de

uma deformação, é classificada como “bending vibration” (δ). Uma ilustração desse modo de vibração é mostrado no figura 4.2.

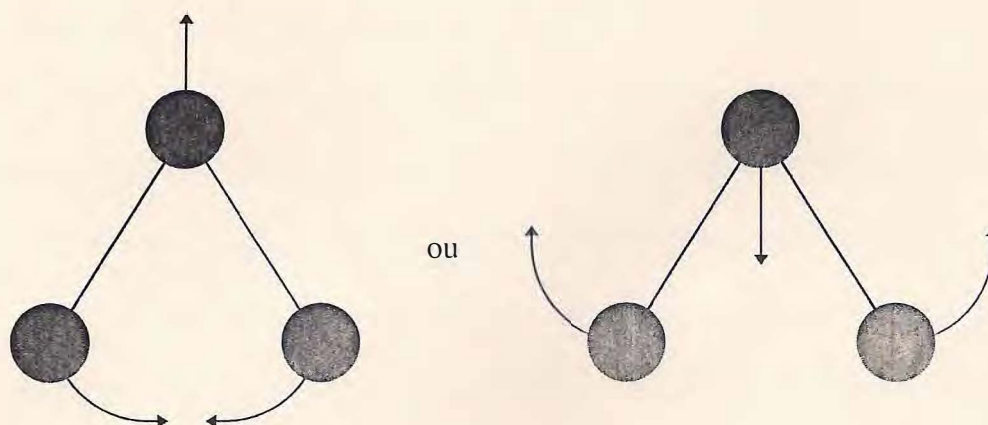


Figura 4.2.

Um caso particular da “bending vibration” é denominado “rocking vibration” (ρ), que é identificado nos casos em que a configuração mostrada na figura 4.2 esteja em equilíbrio ao longo de uma reta.

Há ainda vibrações que estão relacionadas à mudança do ângulo entre uma determinada ligação e um plano e à mudança do ângulo entre dois planos. O primeiro modo é classificado como “wagging vibrations” (ω) e o segundo como “twisting vibrations” (τ).

4.2 Procedimento experimental

Os espectros infravermelho foram obtidos com o auxílio de um espectrômetro Perkin Elmer, modelo 283-B, usando uma mistura de KBr com a amostra em estudo. Essa mistura

é comprimida de modo a formar uma fina pastilha, cuja espessura varia de 0,5 a 0,6 mm. Os espectros infravermelho foram gerados para a faixa de 1400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Inicialmente dividimos dois grupos, um para as amostras que se apresentaram como vidros em seu estado natural, e o outro para as amostras que apresentaram cristalização, conforme indicou a difração de raios-x. Com as amostras $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5$ (amostra 0), $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 1), $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 2) e $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 3), em seu estado natural, construímos a figura 4.3, onde nela figuram várias absorções. Com as amostras $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,2\text{P}_2\text{O}_5:0,3\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 4), $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,1\text{P}_2\text{O}_5:0,4\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 5) e $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{Nb}_2\text{O}_5:(2\text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (amostra 6), denominadas vitro-cerâmicas, construímos a figura 4.4, onde também figuram as principais absorções. Para efeito de comparação incluímos na figura 4.5 o espectro infravermelho do LiNbO_3 puro e Li_3PO_4 . A amostra 2 teve seu tempo de fusão variado de 1 hora a 5 horas. O comportamento do espectro infravermelho para essa condição podemos ver na figura 4.6.

Conforme mencionamos, após a fusão temos dois grupos distintos de amostras: o primeiro, onde fazem parte as amostras 0, 1, 2 e 3 (vidros), enquanto o segundo, constituídos pelas amostras 4, 5 e 6, apresenta uma fase cristalina em meio a uma fase amorfa (vitro-cerâmicas). Com o objetivo de estudar o mecanismo que envolve o processo de cristalização nos vidros, submetemos as referidas amostras a tratamentos térmicos variados de tal modo que por esse meio obtivéssemos uma vitro-cerâmica.

Todo tratamento térmico foi realizado em atmosfera oxidante e com um cuidado adicional, a temperatura de tratamento fora mantida abaixo de t_g , temperatura de transição vítrea [28].

A amostra 0 foi inicialmente submetida a um tratamento por duas horas a uma temperatura de 300°C. Os tratamentos subsequentes foram de quatro, nove e dezessete horas para a mesma temperatura, com o detalhe que cada um deles foi feito sobre o tratamento realizado anteriormente. Desse modo, o tratamento de quatro horas foi obtido tratando a amostra, que antes fora tratada por duas horas, por mais duas horas; o tratamento de nove horas, tratando por cinco horas a amostra anteriormente tratada por quatro horas, e assim por diante. A evolução do espectro infravermelho com essa seqüência de tratamento pode ser vista na figura 4.7 com as principais absorções.

Para a amostra 1 realizamos dois tratamentos, um de doze horas a 300°C e o seguinte de treze horas sobre as doze horas do tratamento anterior, totalizando trinta e cinco horas à mesma temperatura. O comportamento desse tratamento, confrontado com a amostra no estado natural, é a razão da figura 4.8.

4.3 Resultados obtidos

Para a interpretação dos espectros de infravermelho recorreremos à literatura e trabalhos correlatos [25,29,30,31]. De acordo com Muller [32], as absorções do grupo P=O se encontram entre 1282 cm^{-1} e 1205 cm^{-1} para cadeias poliméricas de fosfato. As vibrações stretching do P-O⁻, oxigênio não ponteante, estão presentes nas bandas 1150-1050 cm^{-1} e 950-925 cm^{-1} . Para as amostras estudadas, as absorções entre 800 cm^{-1} e 720 cm^{-1} são devidas à P-O-P, oxigênio ponteante. Absorções abaixo de 600 cm^{-1} são atribuídas ao modo bending do PO₄ nos vidros fosfatos. A tabela 4.1 faz um resumo das vibrações dos vidros, referentes à figura 4.3. Já a tabela 4.2 refere-se às vibrações nas vitro-cerâmicas, relacionadas na figura 4.4.

Absorções no infravermelho para os vidros fosfatos

Vibrações	Frequência (cm ⁻¹)			
	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
P-O-P ₁₂₅₁	770 520	720 480	740 570	não não
P-O ⁻ ₁₀₉₁	1090 880	1080 890	não 890	não não
P=O ₁₂₅₁	1250	1260	não	não
Grupo NbO ₆ ₁₃₃₁	não	não	não	610

não: Não observado.

Tabela 4.1

Vidro cerâmica: Absorções no infravermelho.

Vibrações	Frequências (cm ⁻¹)		
	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
PO ₄ ₁₃₄₁ (Tetraédrico)	1030	1030	não
NbO ₆ ₁₃₃₁ (Octaédrico)	590	600	700-610

não: Não observado.

Tabela 4.2

A figura 4.3 apresenta os espectros dos vidros em sua forma natural. Na figura 4.3A as bandas 1250 cm⁻¹ (P=O), 1090 cm⁻¹ e 880 cm⁻¹ (P-O⁻), 770 cm⁻¹ e 520 cm⁻¹ (P-O-P) se fazem presentes. Na figura 4.3B, onde há presença de Fe₂O₃ como impureza, não há mudança substancial nas absorções. Todavia, com o incremento do percentual de Nb₂O₅ em substituição ao P₂O₅, figura 4.3C e 4.3D, as absorções associadas à P=O (1260 cm⁻¹) desaparecem, o mesmo acontecendo com as absorções atribuídas ao P-O-P (740 cm⁻¹ e 570 cm⁻¹), enquanto surge uma nova ressonância em torno de 610 cm⁻¹ (figura 4.3D).

Com respeito à figura 4.4, onde tem-se uma fase cristalina na matriz vítrea, as principais ressonâncias estão em torno de 1090 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹ e 610 cm⁻¹. A absorção de 610

cm^{-1} está associada provavelmente à formação do NbO_6 octaédrico [33]. As absorções em 1090 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} estão associadas à vibração stretching antissimétrica ν_3 do tetraedro PO_4 . A literatura mostra que no cristal Li_3PO_4 a absorção $\nu_3 (\text{PO}_4)$ é representada por duas bandas de intensidades diferentes em 1093 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} enquanto a absorção $\nu_4 (\text{PO}_4)$ é representada pela ressonância 598 cm^{-1} [34] (figura 4.5.A). Na figura 4.4C, onde não mais temos a presença do óxido P_2O_5 na formação da amostra, estão presentes as absorções 700 cm^{-1} e 610 cm^{-1} , que antes fora relatado como sendo absorções do LiNbO_3 no estado vítreo [33]. Tanto a fase vítrea quanto a fase cristalina do LiNbO_3 exibem somente as absorções 700 cm^{-1} e 610 cm^{-1} . Essas vibrações são atribuídas ao modo ν_3 do NbO_6 octaédrico [33] (figura 4.5.B).

Com o objetivo de associar as absorções $\nu_3 (1090/1030 \text{ cm}^{-1})$ e $\nu_4 (600 \text{ cm}^{-1})$ ao Li_3PO_4 , tomamos a amostra 0 ($0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5$) no estado natural e conferimo-lhe o tratamento térmico já mencionado, com o que construímos a figura 4.7. Nessa figura vemos as absorções de um vidro fosfato. Com o tratamento surgem absorções 1030 cm^{-1} e $600/610 \text{ cm}^{-1}$ (figuras 4.7C e 4.7D). Para essa amostra, com respeito ao último tratamento (figura 4.7E), vemos definir as absorções $1090/1030 \text{ cm}^{-1}$ e desaparecer a absorção 610 cm^{-1} , enquanto definem as vibrações 820 cm^{-1} , 790 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , modos de vibração associados a unidades de PO_4 nos vidros de P_2O_5 [35].

Tomando o tratamento térmico da amostra 1 (figura 4.8) verificamos a definição das vibrações 775 cm^{-1} e 720 cm^{-1} para 35 horas a 300°C (figura 4.8C), vibrações essas também associadas a unidades de PO_4 . Ainda para esse tratamento vemos surgir duas vibrações de intensidades diferentes, 1285 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , na região de absorção devidas ao $\text{P}=\text{O}$.

Sobre o espectro da amostra 2 (figura 4.9) vemos que não há mudança substancial no mesmo, para 1 hora de tratamento a 500°C. Entretanto, para 1 hora a 700°C (figura 4.9C) temos definidas as absorções 1149 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 700 cm⁻¹ e 540 cm⁻¹. A ressonância 700 cm⁻¹ está associada ao P₂O₇⁴⁻ [31] enquanto as demais às unidades de PO₄.

Para o tratamento da amostra 3 (figura 4.10) vemos presentes as absorções atribuídas a unidades de PO₄ (figuras 4.10B e 4.10C) e absorções devidas ao octaédrico NbO₆, 720 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ (figura 4.10C).

4.4 Conclusão

A técnica infravermelho permitiu-nos observar os modos vibracionais nos vidros e vitro-cerâmicas e ainda estudar o mecanismo que envolve mudanças nessas estruturas quando submetidas a tratamento térmico. Como uma primeira conclusão verifica-se que não há mudança estrutural apreciável no infravermelho para a amostra com 10% de Nb₂O₅ no tocante ao tempo de fusão, conforme indica a figura 4.6.

Os modos de vibração característicos ao fósforo estão presentes em nossa amostra padrão (0,5Li₂O:0,5P₂O₅) e esses modos são pouco afetados quando se introduz o Fe₂O₃ como impureza. Por outro lado, ao substituir gradativamente o P₂O₅ por Nb₂O₅ na fase vítrea, os modos relativos ao fósforo desaparecem e são substituídos pelos modos relativos ao nióbio. Entretanto, os modos 1090 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹ surgem nas vitro-cerâmicas com 30% e 40% de Nb₂O₅. A existência dessas absorções na vitro-cerâmica indica a presença do Li₃PO₄ na fase cristalina. Para 40% de Nb₂O₅ há uma superposição das ressonâncias 700 cm⁻¹ e 610 cm⁻¹, devida ao NbO₆, com a de 590 cm⁻¹, devida ao PO₄. A banda 700-610

cm^{-1} é realçada quando a substituição do P_2O_5 pelo Nb_2O_5 é integral. Esta banda atesta a formação de cristais de LiNbO_3 no meio vítreo.

Com respeito ao tratamento térmico conferido às amostras, a tentativa de induzir a formação do Li_3PO_4 resultou na formação do LiPO_3 . Isso é razoável, uma vez que para as composições consideradas, o fósforo e o oxigênio podem agrupar-se em diferentes graus de complexidade de tal forma que um tetraedro isolado (PO_4^{3-}) constitui o ortofosfato Li_3PO_4 , dois tetraedros unidos para o pirofosfato $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e finalmente, longas cadeias do complexo PO_4^{3-} para o metafosfato LiPO_3 . Dessas três formas, a ligação mais frágil é do LiPO_3 , seguindo do $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e por último o Li_3PO_4 [36].

Nos tratamentos verificou-se a formação do LiPO_3 para 9 horas a 300°C . Todavia, um tratamento mais prolongado, 17 horas a 300°C , rompe a cadeia que forma o LiPO_3 . A presença da impureza (Fe_2O_3) na matriz vítrea inibe a cristalização do LiPO_3 , mesmo para um longo tratamento (35 horas a 300°C), fato atestado pela ausência das absorções características desse arranjo.

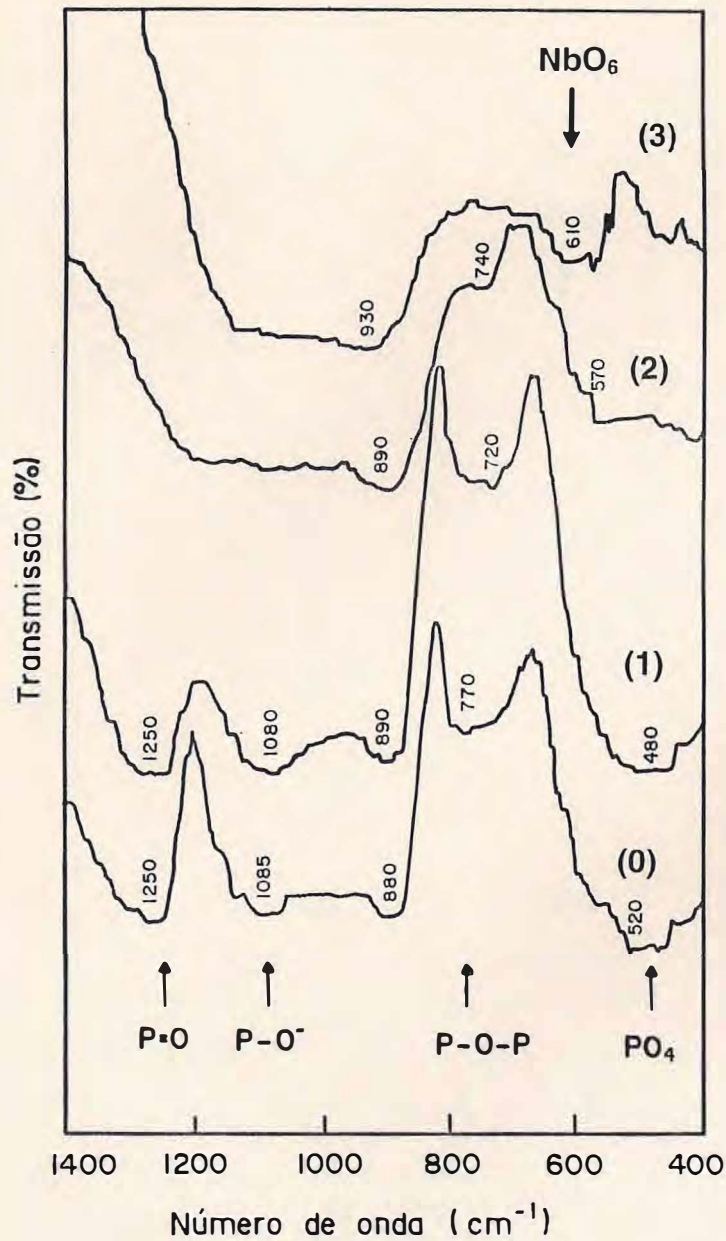


Figura 4.3: Vidro fosfatos: espectro infravermelho. (0)= 0,5Li₂O:0,5P₂O₅, (1)= 0,5Li₂O:0,5P₂O₅:(2 mol%)Fe₂O₃, (2)= 0,5Li₂O:0,4P₂O₅:0,1Nb₂O₅:(2 mol%)Fe₂O₃ e (3)= 0,5Li₂O:0,3P₂O₅:0,2Nb₂O₅:(2 mol%)Fe₂O₃.

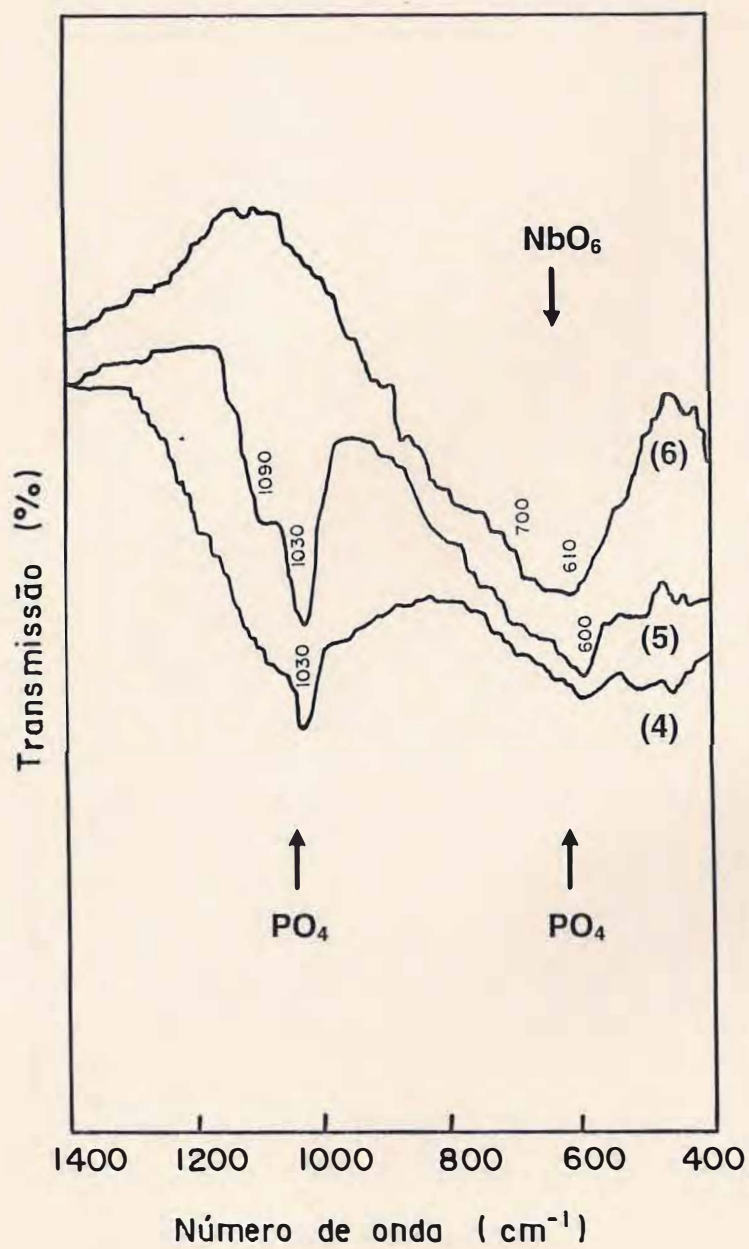


Figura 4.4: Vitro cerâmica: espectro infravermelho. (4)= 0,5Li₂O:0,2P₂O₅:0,3Nb₂O₅:(2 mol%) Fe₂O₃ e (5)= 0,5Li₂O:0,1P₂O₅:0,4Nb₂O₅:(2 mol%)Fe₂O₃ e (6)= 0,5Li₂O:0,5Nb₂O₅:(2 mol%) Fe₂O₃.

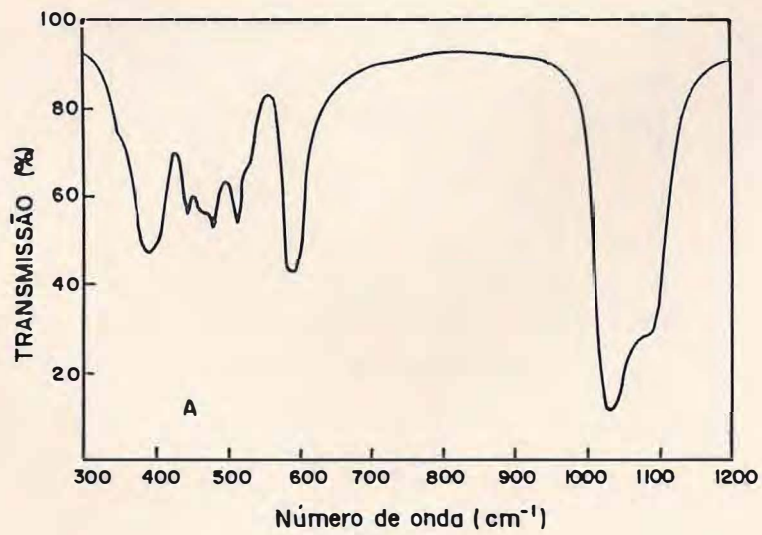
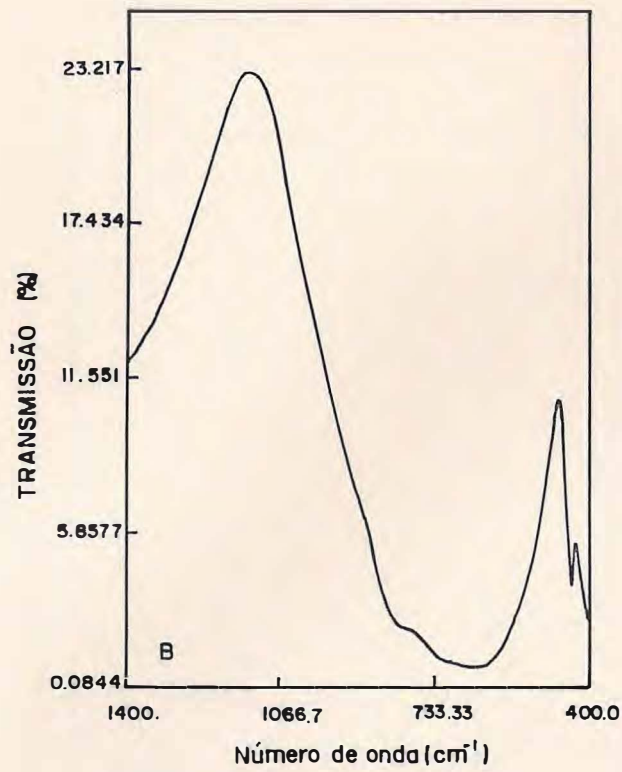


Figura 4.5: Espectros infravermelho do Li_3PO_4 (A) [35] e LiNbO_3 puro (B), obtidos a partir de amostras cristalinas.

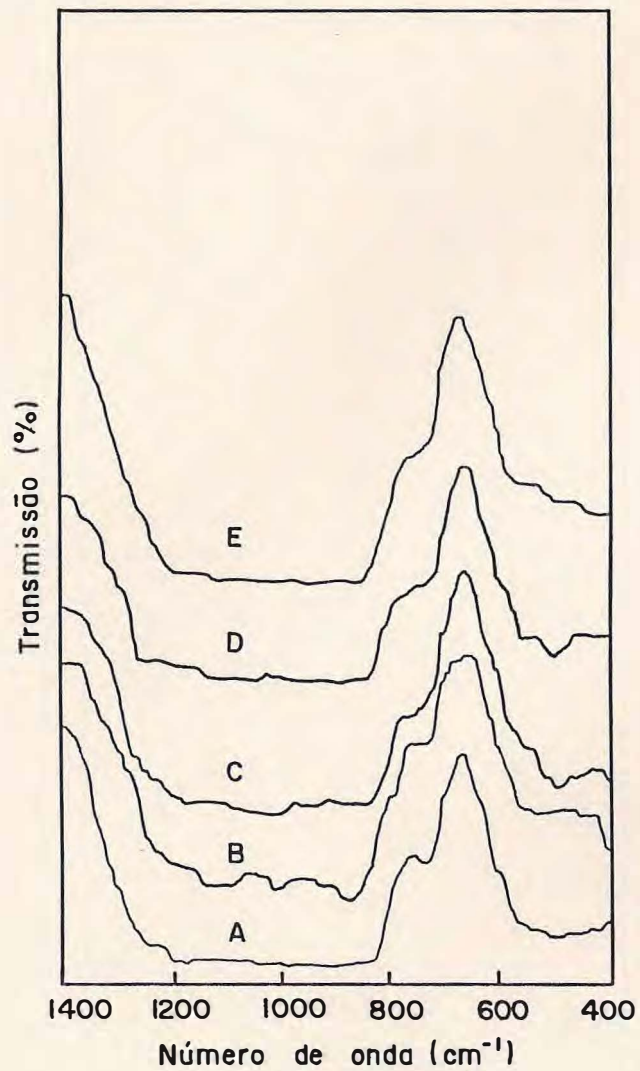


Figura 4.6: Espectro infravermelho para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)$ Fe_2O_3 para diferentes tempos de fusão. A= 1 hora, B= 2 horas, C= 3 horas, D= 4 horas e E= 5 horas.

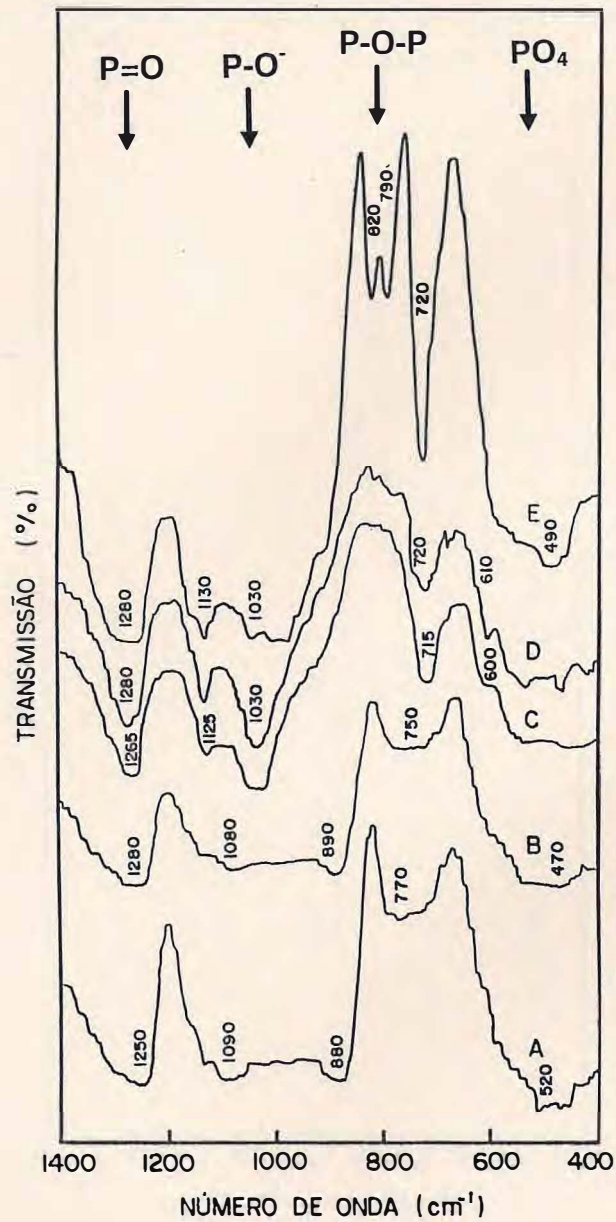


Figura 4.7: Espectro infravermelho para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5$ sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A= natural, B= 2 horas a 300°C , C= 4 horas a 300°C , D= 9 horas a 300°C e E= 17 horas a 300°C .

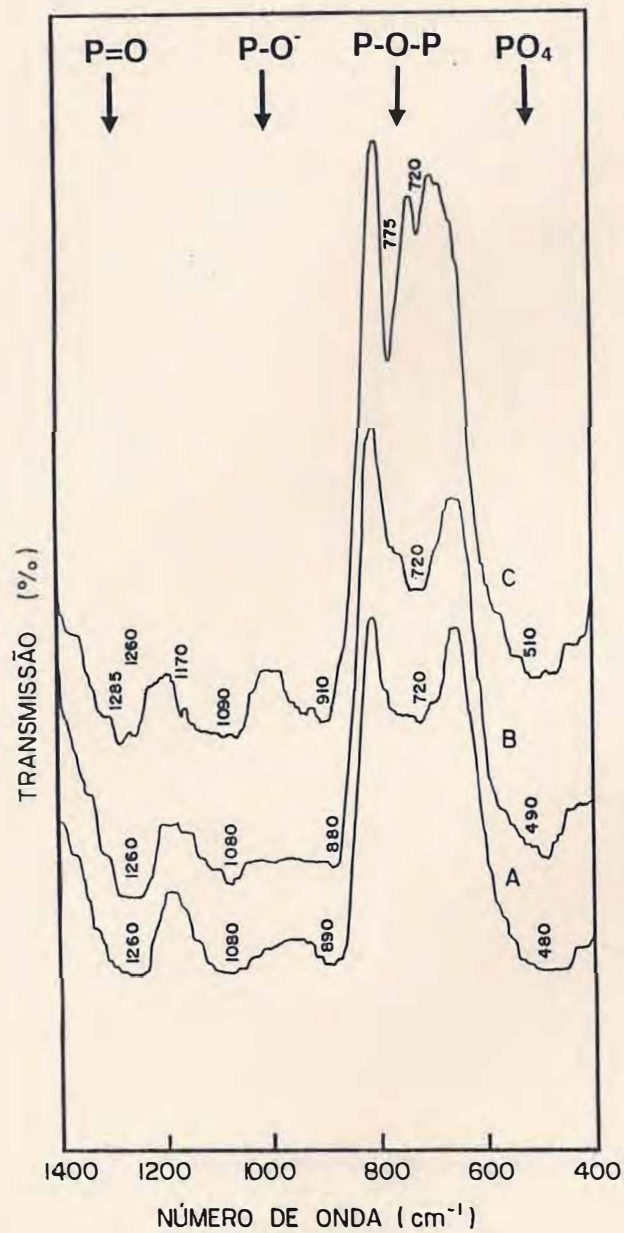


Figura 4.8: Espectro infravermelho para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,5\text{P}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A= natural, B= 12 horas a 300°C , C= 35 horas a 300°C .

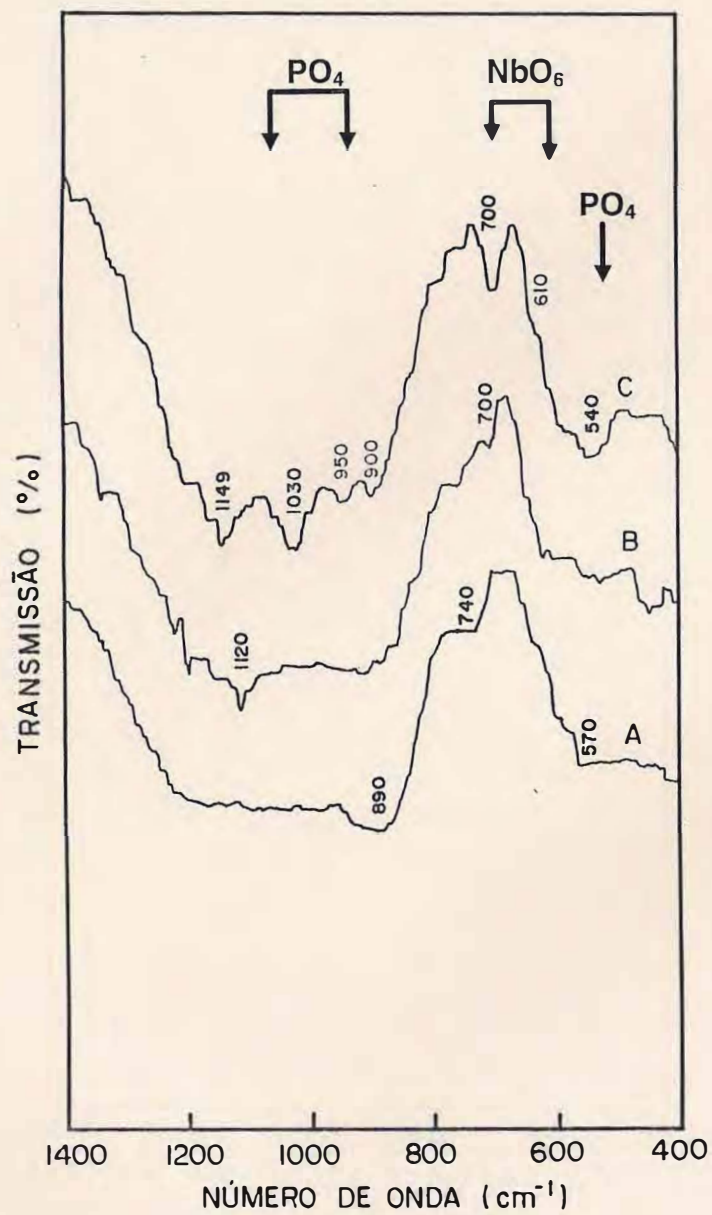


Figura 4.9: Espectro infravermelho para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,4\text{P}_2\text{O}_5:0,1\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3)$ sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A= natural, B= 1 hora a 500°C , C= 1 hora a 700°C .

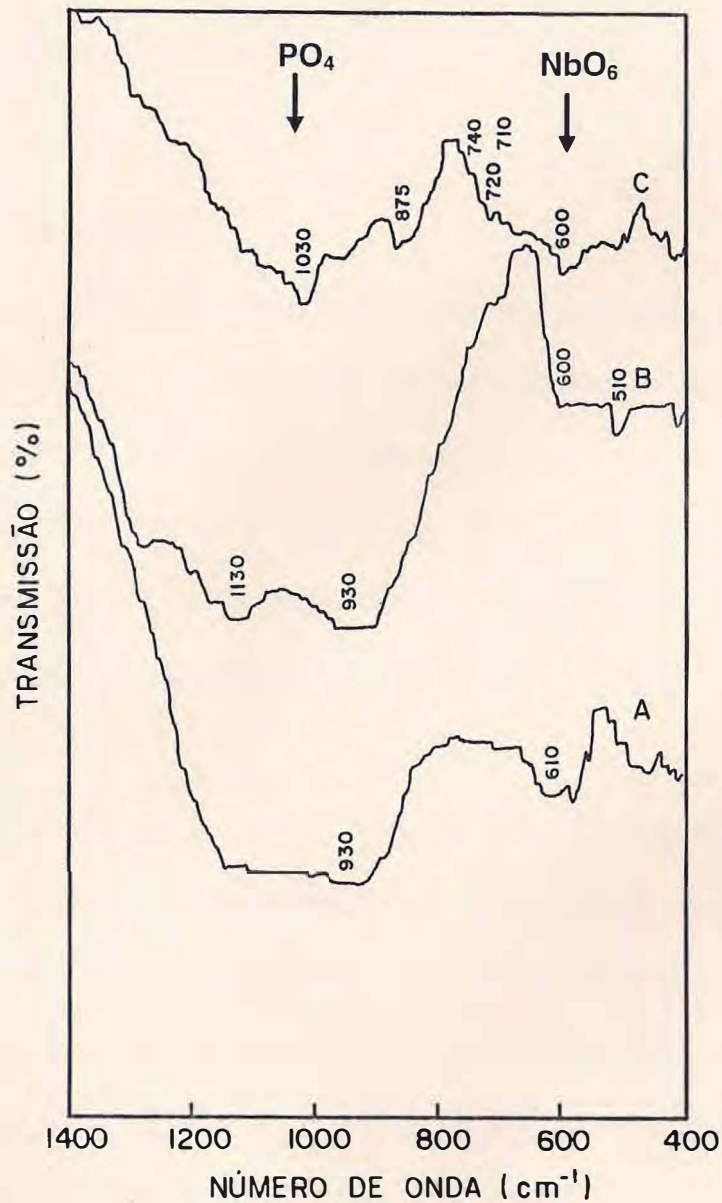


Figura 4.10: Espectro infravermelho para a amostra $0,5\text{Li}_2\text{O}:0,3\text{P}_2\text{O}_5:0,2\text{Nb}_2\text{O}_5:(2 \text{ mol}\%)\text{Fe}_2\text{O}_3$ sob tratamento térmico em atmosfera oxidante. A= natural, B= 1 hora a 500°C, C= 1 hora a 700°C.

CAPÍTULO 5

Espectroscopia Mössbauer [37]

5.1 Ressonância nuclear

Os fenômenos de ressonância estão amplamente difundidos no meio científico de modo que alguns tornaram-se verdadeiras ferramentas de estudo. Tal qual a espectroscopia infravermelho, onde estruturas vibrantes absorvem na região do infravermelho, os núcleos atômicos também podem absorver, sofrendo com isso transições nos seus níveis de energia. Enquanto a energia de absorção no infravermelho se dá por volta de 10^{-1} eV, absorções nucleares ocorrem com energia comparativamente alta, entre 10^4 e 10^5 eV, região essa correspondente à radiação γ .

O processo de absorção em um átomo se dá quando este passa do estado fundamental para o estado excitado, onde a transição sofrida corresponde a energia da radiação absorvida. A emissão de radiação se dá por um processo inverso onde a energia do fóton emitido corresponde a transição do estado excitado para o estado fundamental, como pode ser visto na figura 5.1.

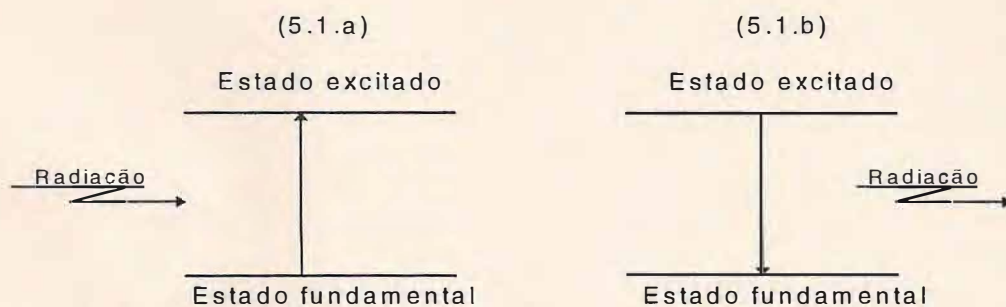


Figura 5.1: Representação dos processos de emissão e absorção. (5.1.a) absorvedor e (5.1.b) emissor (fonte).

O estado excitado possui um *tempo de vida* (τ) finito, e assim sendo, sua energia não pode ser determinada com precisão. O contrário ocorre com estado fundamental, onde o tempo de vida é infinito e, por assim ser, possui uma energia definida. A energia do estado excitado é dada então pela relação de incerteza de Heisenberg $\Gamma = \hbar/\tau$. Γ é chamado de *largura natural de linha*, definida como a largura da linha na meia altura de maior intensidade. Torna-se adequado referir-se à energia do estado excitado como uma distribuição em torno de E_0 , o valor mais provável de energia para esse estado. A distribuição de energia, tanto no processo de emissão quanto absorção, é dada pela fórmula de Breit-Wigner [37], equação 5.1,

$$W(E) = \frac{(\Gamma / 2)^2}{(E - E_0) + (\Gamma / 2)^2} \quad (\text{Equação 5.1})$$

que possui a forma de uma lorentziana, figura 5.2.

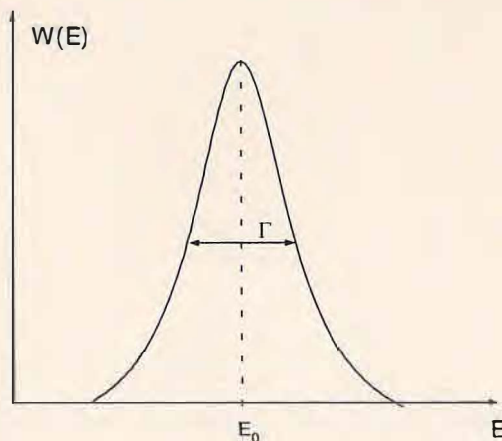


Figura 5.2: Representação da distribuição de energia de transição.

Na emissão ou absorção de radiação, para um átomo livre que sofra uma dada transição, a energia do fóton emitido ou absorvido, não será a mesma da transição. Parte dessa energia estará associada ao recuo do átomo de modo que, pela conservação do momento, a energia de recuo E_R será dada por [38]:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde E_γ é a energia do fóton. A energia do fóton emitido será tal que $E_\gamma = E_0 - E_R$. Para uma situação análoga a descrita anteriormente, um fóton somente será absorvido se tiver energia $E_\gamma = E_0 + E_R$. Verifica-se então que há uma diferença de $2E_R$ entre a energia do fóton emitido e a necessária para que ocorra uma absorção ressonante, como pode ser visto na figura 5.3. Como não há superposição entre as curvas, é excluída a possibilidade de ressonância.

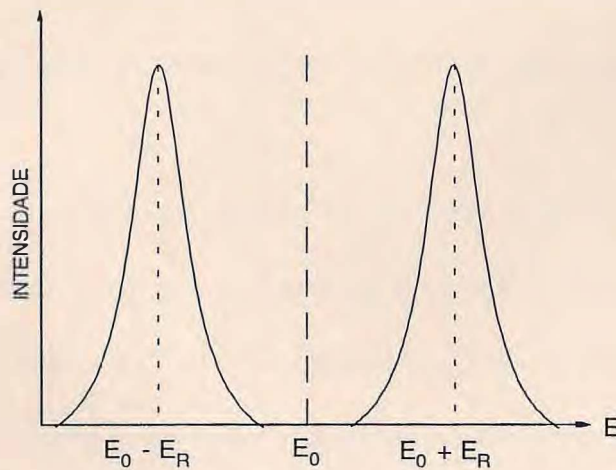


Figura 5.3: Emissão e absorção nuclear comparado à largura de linha natural.

Para o átomo livre a largura natural de linha Γ pode ser modificada se alguns fatores são levados em conta. Átomos livres possuem movimento comparado ao de um gás ideal. Dessa forma, se por ocasião de uma emissão o átomo estiver movimentando na direção do fóton, haverá uma compensação na energia deste por efeito Doppler. Essa compensação implica no aumento da largura de linha Γ , como indica a figura 5.4. A superposição parcial das linhas é um fator que favorece a ressonância nuclear.

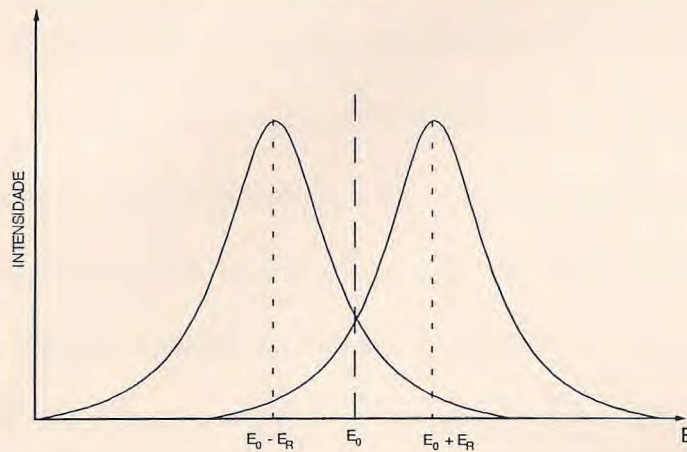


Figura 5.4: Alargamento da linha de emissão e absorção por efeito Doppler.

Existem vários métodos capazes de aumentar a região superposta das curvas de emissão e absorção. A razão pela qual procura-se aumentar a superposição das linhas reside em compensar a energia perdida com o recuo. Até meados de 1950 dois métodos para compensar essa energia eram empregados, o primeiro por efeito Doppler e o segundo por variação térmica. Essencialmente emprega-se hoje o efeito Doppler, movimentando-se o emissor ou o absorvedor.

5.2 O efeito Mössbauer

As considerações anteriores foram feitas para átomos livres. Todavia, em um sólido amorfo ou cristalino os átomos estão ligados uns aos outros de tal forma que os graus de liberdade são muito menores, comparados a um gás ideal. Quando um átomo nessas circunstâncias absorve radiação a energia de recuo é transferida ao sólido como um todo, onde para a aproximação $E_\gamma \approx E_0$ a ressonância será favorecida. Há ainda um aspecto a ser considerado. Mesmo ligados rigidamente a uma estrutura os átomos vibram em torno de uma posição de equilíbrio. A teoria quântica prevê que esses átomos possuem energias discretas iguais a $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, onde $n = 0, 1, 2, \dots$, o que corresponde a dizer que a estrutura só pode ser excitada para determinados valores de energia. Caso a energia de recuo tenha algum desses valores a estrutura terá seu estado de vibração modificado, o que ocasiona uma separação entre as linhas de emissão e absorção, inibindo a ressonância. Entretanto, para valores de energia de recuo menores do que a energia de transição entre dois níveis consecutivos de vibração, ou seja $E_R < \hbar\omega$, o fóton emitido (ou absorvido) terá a mesma energia da transição, e assim sendo, o processo ocorrerá desprovido de recuo. Em síntese, o efeito Mössbauer é uma absorção nuclear livre de recuo.

5.3 Propriedades nucleares do ^{57}Fe

Para a espectroscopia Mössbauer se faz necessário a utilização de uma fonte de radiação, um material de estudo que constitua o absorvedor e um detetor. A fonte normalmente utilizada é o ^{57}Fe , resultante do decaimento do ^{57}Co radioativo, como mostra a figura 5.5.

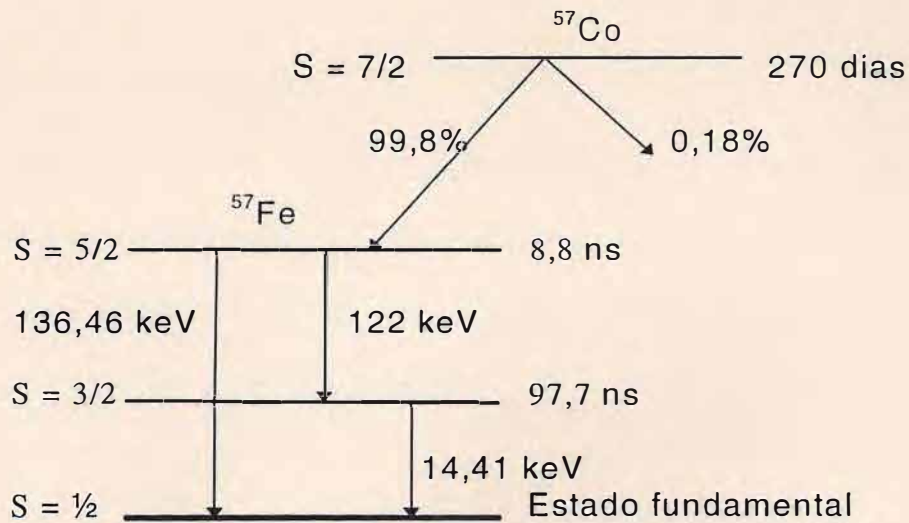


Figura 5.5: Esquema de decaimento do ^{57}Co indicando as transições 14,41 e 136,46 keV para esse isótopo [37].

A radiação proveniente da fonte consiste de raios- γ ressonantes e não ressonantes, radiações de outras transições e radiações secundárias, principalmente raios-x. A transição de interesse é a de 14,41 keV, responsável pela ressonância, uma vez que essa transição possui uma pequena energia de recuo, algo em torno de 0,002 eV para o núcleo livre [39]. A relativa longa vida-média do estado (0,1 μ s) significa que a largura de linha Γ é relativamente estreita ($4,6 \times 10^{-9}$ eV), o que implica em uma grande vantagem na detecção de pequenas variações de energia [39].

5.4 Parâmetros Mössbauer

Os principais parâmetros na espectroscopia Mössbauer são: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar, desdobramento magnético e largura de linha. Como o material em estudo nesse trabalho não apresenta propriedades magnéticas fica subtraído o estudo de parâmetros que envolvam aspectos magnéticos.

5.4.1 Deslocamento isomérico (δ)

O deslocamento isomérico resulta da interação coulombiana entre a carga eletrônica e a carga nuclear produzindo uma mudança nos níveis de energia do núcleo. O fato é que, em muitos sistemas o emissor e o absorvedor apresentam vizinhanças diferenciadas, e isso acarreta 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 do centróide do espectro Mössbauer, conforme a figura 5.5.

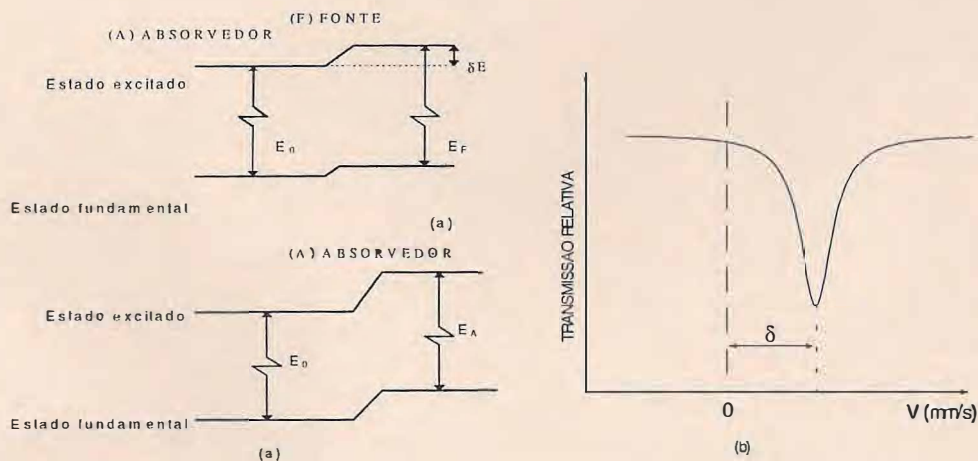


Figura 5.6: Representação esquemática do deslocamento isomérico. (a) Deslocamento dos níveis de energia do emissor e absorvedor. (b) Resultado no espectro Mössbauer.

A mudança na energia pode ser determinada [38] usando a equação 5.1:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 [R_{\text{ex}}^2 - R_{\text{fd}}^2] [|\Psi^{\text{a}}(0)|^2 - |\Psi^{\text{f}}(0)|^2], \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde Ze é a carga nuclear, $|\Psi^{\text{a}}(0)|^2$ e $|\Psi^{\text{f}}(0)|^2$ as densidades de probabilidade dos elétrons no núcleo, e R_{ex} e R_{fd} são os raios nucleares do estado excitado e fundamental, respectivamente.

5.4.2 Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q)

O desdobramento quadrupolar observado na espectroscopia Mössbauer resulta da 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 íons. Essa interação causa uma mudança na linha de ressonância, seja desdobrando-a ou deformando-a.

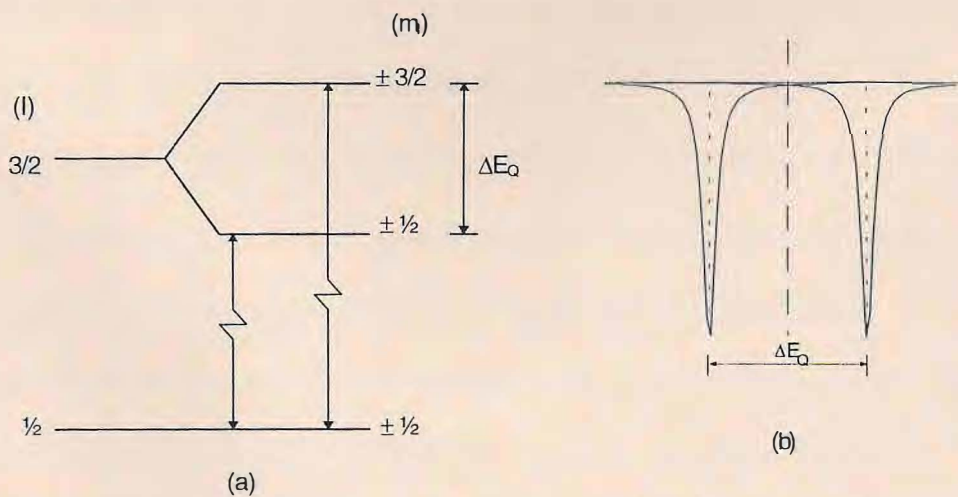


Figura 5.7: Desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe . (a) Níveis de energia. (b) Representação esquemática.

Os núcleos com spin 0 e $\frac{1}{2}$ possuem uma simetria esférica e tal qual não exibem o desdobramento quadrupolar. Porém, núcleos com spin maior do que $\frac{1}{2}$ podem apresentar o desdobramento quadrupolar, como por exemplo o ^{57}Fe , que para o primeiro estado excitado apresenta spin $3/2$. Este estado na presença de um gradiente de campo elétrico tem a degenerescência parcialmente removida. Assim sendo, a separação entre essas duas transições determina o desdobramento quadrupolar ΔE_Q , conforme ilustra a figura 5.7.

Quando observado o deslocamento quadrupolar no espectro Mössbauer do ^{57}Fe o deslocamento isomérico é medido do ponto de referência do material (zero) até o ponto médio dos dois picos.

5.5 Resultados experimentais e discussões

Todos os parâmetros referentes ao efeito Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente. O equipamento empregado para a aquisição de dados consiste em um transdutor MWE (MR250), um gerador de funções Elscint (MFG-3A), um multicanal CMCA 2000 e um analisador Elscint (SCA-N-3). A fonte utilizada foi de ^{57}Co em matriz de Rh. O contador empregado foi o Reuter Stokes, utilizado como detetor de radiação- γ . Todas as medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó. Uma representação em blocos de todo aparato empregado no laboratório Mössbauer-UFC pode ser visto na figura 5.8.

A figura 5.9 mostra os espectros Mössbauer das amostras 1 a 6 (0% a 50% de Nb_2O_5). A presença de íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} pode ser verificada em todas as amostras.

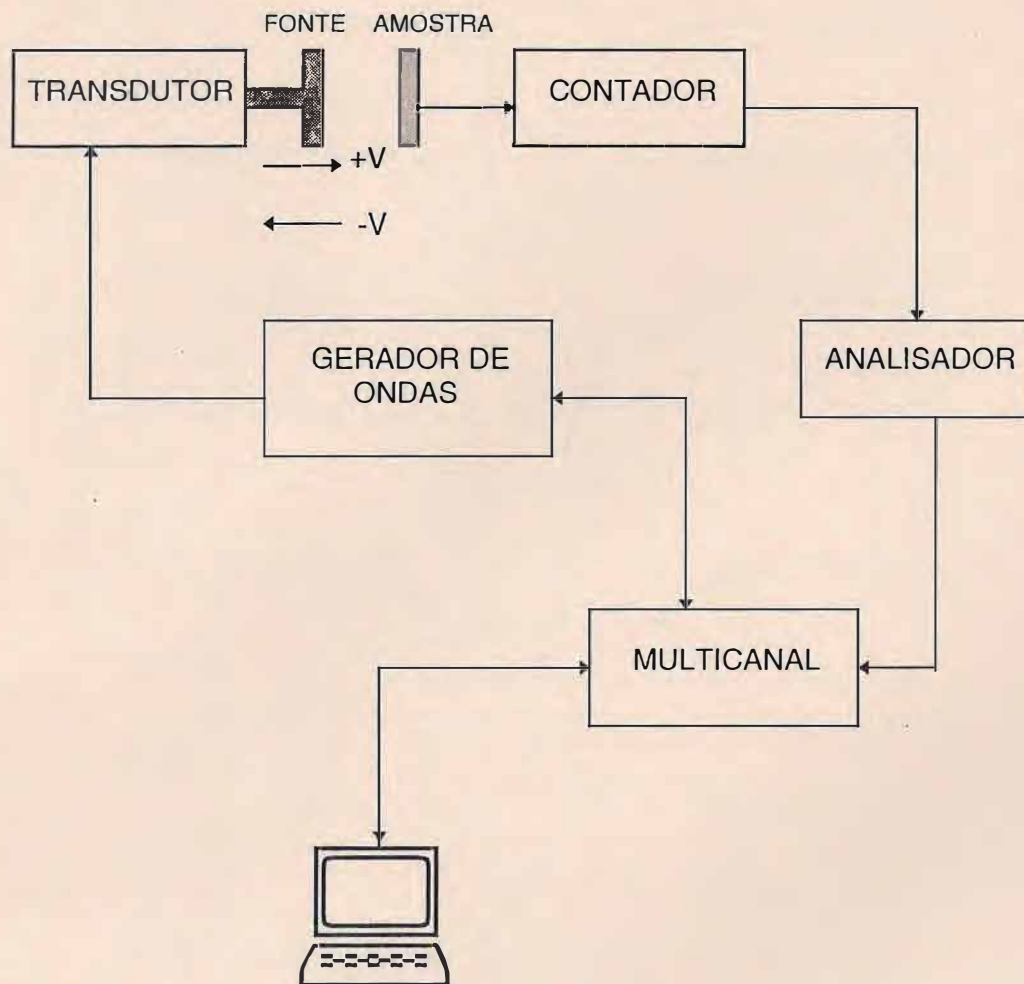


Figura 5.8: Diagrama esquemático do espectrômetro Mössbauer.

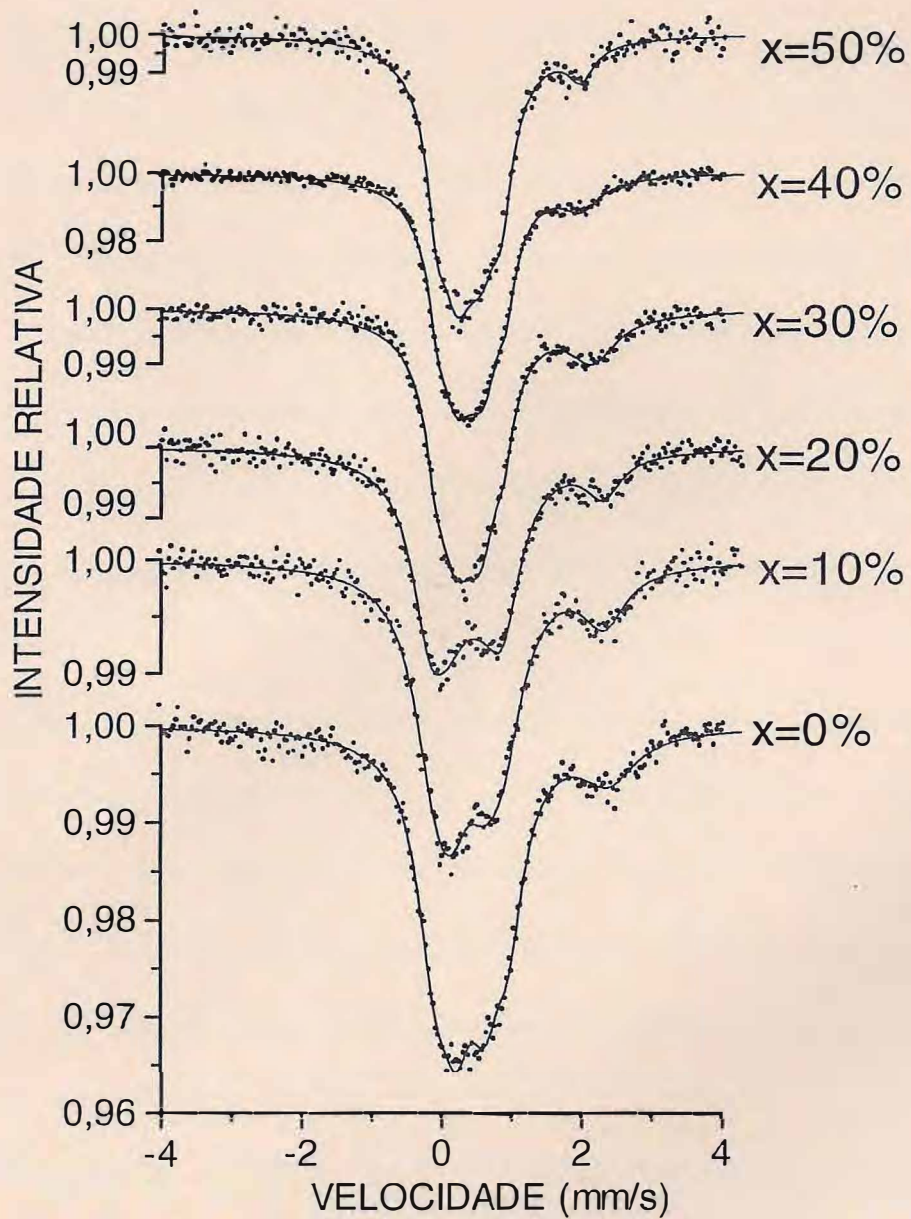


Figura 5.9: Espectros Mössbauer para amostras $0,5\text{Li}_2\text{O}:(0,5-x)\text{P}_2\text{O}_5:(x)\text{Nb}_2\text{O}_5:(y)\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Assumindo inicialmente que os íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} apresentam diferentes coordenações, empregou-se três pares de curvas lorentzianas no ajuste de cada espectro. Por ser o sítio tetraédrico menos simétrico do que o octaédrico, íons de Fe^{+3} com valores relativamente grandes de desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) supostamente estão, em média, em uma simetria tetraédrica. Por outro lado, íons de Fe^{+3} com valores relativamente pequenos de ΔE_Q são atribuídos à coordenação octaédrica média. Já íons de Fe^{+2} com grandes valores de ΔE_Q são atribuídos à coordenação octaédrica enquanto aqueles com pequenos valores de ΔE_Q estão associados à coordenação tetraédrica, em conformidade com Montenero [40] e Zhangshen [41].

A tabela 5.1 apresenta os valores dos parâmetros Mössbauer para os ajustes dos dados experimentais. Nessa tabela a amostra 1 (0% Nb_2O_5) apresenta os íons de Fe^{+3} nas coordenações octaédrica e tetraédrica, com $\Delta E_Q = 0,4$ e $1,06$ mm/s, respectivamente. Os íons de Fe^{+2} , para a mesma amostra está em uma coordenação octaédrica com $\Delta E_Q = 2,35$ e $\delta = 1,21$ mm/s. Esses parâmetros estão em concordância com resultados já divulgados na literatura para vidros niobiofosfatos [42].

Nas amostras 1 e 2, 0% e 10% de Nb_2O_5 respectivamente, a população de Fe^{+3} ($A = 80\%$) predomina em comparação ao Fe^{+2} ($A = 20\%$). Para a concentração de 20% de Nb_2O_5 (amostra 3), a população de Fe^{+2} cai para 15%. Na mesma região, $0\% \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 20\%$, observa-se ainda o decréscimo do deslocamento isomérico (δ) com o incremento da concentração de Nb_2O_5 .

Também na tabela 5.1 observamos um aumento na largura de linha do Fe^{+3} na coordenação octaédrica para concentrações de Nb_2O_5 que variam de 0% a 20%. Para concentrações de Nb_2O_5 maiores do que 20%, a largura de linha Γ não sofre mudanças apreciáveis

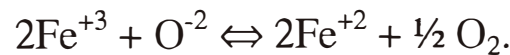
para o Fe^{+3} no sítio octaédrico, enquanto para o Fe^{+3} no sítio tetraédrico as mudanças são consideráveis.

Nb_2O_5	Fe^{+3} (Octaédrico)				Fe^{+3} (Tetraédrico)				Fe^{+2} (Octaédrico)				Fe^{+2} (Tetraédrico)			
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
0	0,42	0,40	0,57	44	0,43	1,06	0,57	36	1,21	2,35	0,95	20				
10	0,36	0,46	0,65	34	0,38	1,00	0,70	46	1,27	2,09	0,73	20				
20	0,37	0,39	0,86	37	0,35	1,05	0,61	48	1,18	2,24	0,60	15				
30	0,36	0,42	0,65	66	0,40	0,98	0,32	11					1,25	1,80	0,80	23
40	0,39	0,43	0,64	75	0,42	0,98	0,29	11					1,16	1,63	0,65	14
50	0,37	0,42	0,67	74	0,38	0,94	0,31	16					1,10	1,69	0,46	10

Tabela 5.1: Parâmetros Mössbauer para os vidros de lítio niobiofosfatos. δ (mm/s) é o deslocamento isomérico, ΔE_Q (mm/s) o desdobramento quadrupolar, Γ (mm/s) a largura de linha e A (%) é a população relativa. Todos os parâmetros apresentam um erro estimado em $\pm 0,01$ mm/s.

5.6 Conclusões

O estudo dos dados obtidos na espectroscopia Mössbauer permite-nos chegar a algumas conclusões. O fato da população de Fe^{+2} decrescer com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , de 0% a 20% sugere um aumento do número de vacâncias presentes no vidro [19,43] de acordo com a equação:



Estes resultados estão em concordância com as medidas de condutividade elétrica realizada nestes materiais. Observa-se pois, que o decréscimo da população de Fe^{+2} leva ao aumento do número de O^{-2} , que vem a contribuir para o aumento da condutividade de à temperatura ambiente.

Ainda com respeito a concentrações de 0% a 20% de Nb_2O_5 o aumento da largura de linha Γ do Fe^{+3} na coordenação octaédrica permite concluir que o íons de nióbio influenciam de alguma forma os íons de ferro no sítio octaédrico. O decréscimo do deslocamento isomérico (0% a 20% de Nb_2O_5) sugere um incremento no número de oxigênio não ponteante. O oxigênio não ponteante, quando comparado com o oxigênio ponteante, está mais próximo do íon de ferro, o que acarreta um aumento na interação coulombiana. A consequência disso é que grande parte do orbital 2p do oxigênio sobrepõe-se ao orbital 4s do ferro. Isso faz com que haja um aumento de densidade dos elétrons no núcleo do ferro, ocasionando portanto um decréscimo em δ , como verificado.

Para as amostras cuja concentração seja maior que 20% de Nb₂O₅, verificou-se que Γ não sofre grandes mudanças para o Fe⁺³ no sítio octaédrico enquanto que para o Fe⁺³ no sítio tetraédrico Γ é substancialmente modificado. Isso significa que o sítio tetraédrico é mais uniforme quimicamente e isso se deve provavelmente à formação de fases cristalinas.

CAPÍTULO 6

Conclusões

O estudo da família de vidros $0,5\text{Li}_2\text{O}:(0,5-x)\text{P}_2\text{O}_5:x\text{Nb}_2\text{O}_5:y\text{Fe}_2\text{O}_3$ por várias técnicas mostrou-se efetivo na compreensão da estrutura e sua evolução com os tratamentos térmicos. Uma técnica isoladamente revela aspectos intrínsecos do material que quando confrontados com outros, revelados por outra técnica, atestam ou complementam-se mutuamente.

A difração de raios-x nos deu valiosas informações sobre a estrutura do material. A primeira refere-se à identificação de materiais cristalinos ou não, enquanto a segunda permite identificar, ou pelo menos estimar, as possíveis estruturas cristalinas que eventualmente surgirem no meio amorfo. Assim sendo, uma análise prévia permitiu-nos classificar dois tipos de materiais: os vidros e as vitro-cerâmicas. No estado natural os vidros são aquelas amostras cujo percentual de Nb_2O_5 está entre 0 e 20%, enquanto para concentrações maiores do que 20% temos as vitro-cerâmicas. Nessas últimas, a medida que a concentração de Nb_2O_5 cresce, em substituição ao P_2O_5 , diminui a competição entre o fósforo e o nióbio de tal forma que aumenta com a concentração a possibilidade de formação de cristais de LiNbO_3 , como pode ser comprovado pela análise de difração de raios-x [44,45].

Apesar de haver essa distinção entre vidro e vitro-cerâmica, em princípio todas podem figurar como vitro-cerâmica, desde que para isso receba um tratamento térmico ade-

quado. O processo de cristalização envolvendo grupos de fósforo e oxigênio assume diferentes graus de complexidade como o LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e Li_3PO_4 , conforme discutido.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer e infravermelho sugerem ainda que os sítios de simetria octaédrica para o nióbio, e conseqüente formação do ferroelétrico LiNbO_3 está relacionada ao incremento da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$.

Com respeito às medidas elétricas, dois picos de TSDC foram observados com pelo menos dois mecanismos de polarização e uma forte dependência da concentração de Nb_2O_5 . O primeiro provavelmente está associado à relaxação dipolar enquanto o segundo à relaxação interfacial. Com o aumento da concentração de Nb_2O_5 a conversão $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$ durante esse processo desempenha um importante papel na condutividade dos vidros. As técnicas TSDC, TSPC e Mössbauer se completam e indicam que para a família de vidros estudada a população de Fe^{+2} está diretamente ligada à condutividade dc para a temperatura ambiente, como observado por outros autores em materias contendo ferro [20].

O estudo de vidros niobatos contendo cristais ferroelétricos é de extrema importância na optoeletrônica e ótica não linear, bem como suas aplicações em dispositivos. Nesse trabalho temos duas amostras de particular interesse, a primeira com 10% de Nb_2O_5 , tratada termicamente, e a segunda com 50% de Nb_2O_5 , natural. A primeira é uma vitro-cerâmica transparente e a segunda opaca.

O estudo das propriedades físicas de vidros contendo microcristais de material ferroelétrico, como o niobato de lítio, para aplicações em opto-eletrônica, tem despertado grande interesse de muitos cientistas nos últimos anos [46]. Uma proposta para a continuidade deste trabalho experimental seria o estudo de todo o processo envolvido na obtenção destas vitro-cerâmicas especiais.

REFERÊNCIAS

- [1] E.M. Vogel; J. Am. Ceramic Soc. 72 (1989) 79.
- [2] E.M. Vogel, S.G. Kosinski, D.M. Krol, J.L. Jackel, S.R. Friberg, M. Oliver, J.D. Powers; Journal of Non-Crystalline Solids 107 (1989) 244.
- [3] A.S.B. Sombra; Solid State Comm. 88 (1993) 305.
- [4] A.S.B. Sombra; Opt. and Quantum Elect. 22 (1990) 335.
- [5] A.S.B. Sombra; Braz. Journal of Phys. 24 (1994) 480.
- [6] 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 (1991) 54.
- [8] R.H. Doremus; Glass Science; John Wiley & Sons, Inc, New York, 1973.
- [9] J. Zarzycki; Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press Cambridge, 1982.
- [10] B.V.R. Choudari, K.L. Tan, W.T.Chia, Gopalakrishnan, Journal of Non-Crystalline Solids 128 (1991) 18.
- [11] C. Kittel; Introdução à física do estado sólido, Guanabara dois, 1978.
- [12] I. Avramov, et all; Physics and Chemistry of Glasses, vol. 20, n° 4 (1979).
- [13] R.S. Weis and T.K. Gaylord, Applied Phys. A 37 (1985) 191-203.
- [14] J.A.C. de Paiva, **E.B. de Araújo** e A.S.B. Sombra; “Kilohertz Relaxation Process in LiNbO_3 :Fe Single Crystals”, Phys. Stat. Solid (a) 147,585 (1995).
- [15] S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein; J. Chem. Phys. Solids 27 (1966) 1013.

- [16] J. Zemann, Acta Crystallogr. 13 (1960)863.
- [17] J. Vanderschueren and J. Gasiot; Thermally stimulated relaxation in solids, editado por B. Braunlich, Springer, Berlin, cap. 4, 1979.
- [18] C. Bucci, R. Fieschi; Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 16.
- [19] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; “Characterization of Lithium Niobophosphate Glasses by Thermally Stimulated and Mössbauer Spectroscopy”, submetido ao Journal of Non-Crystalline Solids (1995).
- [20] B. Dutta and D. Day; Journal of Non-Crystalline Solids 48 (1982) 345.
- [21] F.H.G. Correia; tese de mestrado, Departamento de Física, UFC (1981).
- [22] N.F. Mott; Journal of Non-Crystalline Solids 1 (1968) 1.
- [23] C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi; Physical Review 148 (1966) 816.
- [24] R.A. street and N.F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35(1975)1293.
- [25] A Mogus-Milankovic and D.E. Day; Journal of Non-Crystalline Solids 162 (1993) 275.
- [26] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; “Structure and Properties of $Nb_2O_5:P_2O_5:Fe_2O_3$ glasses prepared by melt-quenching”, Proc. of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-95), Rimini, Italy (1995).
- [27] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; “Study of Lithium Niobophosphate by Termally Stimulated Currents and Mössbauer Spectroscopy”, Proc. of the XVII International Congress on Glass, Beijing, China (1995).
- [28] A. el Jazouli et all; Ann. Chim. Fr. 7 (1982) 285.

- [29] L.C. Thomas; Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds, Heyden, London, 1974.
- [30] N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley; Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, New York, 1975.
- [31] R.A. Nyquist and R.O. Kagel; Infrared of inorganic compounds, Academic Press, San Diego, 1971.
- [32] K.P. Muller; Glastechn. Ber 42 (3) (1969) 83.
- [33] M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka; Journal of Non-Crystalline Solids 56 (1983) 423.
- [34] P. Tarte; J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 915.
- [35] Wen-Bing Chang, Zhun-Zhi Jin and Xian-Wu Zou; Physics Letters A 159 (1991) 361.
- [36] A.F. Banishev, Yu.K. Voron'ko, V.V. Osiko and A.A. Sobol; Sov. Phys. Dokl. 29(1), January 1984.
- [37] U. Gonser; Topics in Applied Physics, Mössbauer spectroscopy, volume 5, Springer-Verlag, Berlin (1975).
- [38] H.A. Maia; Tese de Doutorado, CBPF (1985).
- [39] H. Lustig; The Mössbauer effect, Am. Journal of Physics, vol 29, nº 1 (1961) 1-18.

- [40] A. Montenero, M. Friggeri, D.C. Giori, N. Belkhiria and L.D. Pye, *Journal of Non-Crystalline Solids* 84 (1986) 45.
- [41] Z. Zhongshen, Y. Yisong, H.U. Zhimin, L. Rongchuan, X. Yuanfu, W. Shuxin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84 (1986) 34.
- [42] C.J. de Oliveira, J.A.C. de Paiva, P.C. Barbosa, J.M. Filho, J.C.P. de Oliveira, A.S.B. Sombra, N. Aranha, L.C. Barbosa and O.L. Alves, *J. Mat. Science* 28 (1993) 4305.
- [43] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; “Structure and Optical Properties of Lithium Niobophosphate Glasses and Glass-ceramics”, submetido ao *Journal of Non-Crystalline Solids* (1995).
- [44] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araújo e A. Sérgio B. Sombra; “Crystalization of Ferroelectric LiNbO_3 in Niobophosphate Glasses”, aceito para publicação em 30 de maio de 1995 pelo *Physica Scripta*.
- [45] **E.B. de Araújo**, J.A.C. de Paiva e A. Sérgio B. Sombra; : “Properties and crystalization of LiNbO_3 in lithium niobophosphate glasses”, submetido ao *Journal Physics Condensed Matter* (1995).
- [46] Hyun Gyu Kim, Takayuki Komatsu, Ryuji Sato and Kazumasa Matusita; *Journal of Non-Crystalline Solids* 162 (1993) 201-204.

Crystallization of Ferroelectric LiNbO₃ in Niobophosphate Glasses

E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araújo and A. Sergio Bezerra Sombra

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

Received March 15, 1995; accepted May 30, 1995

Abstract

Niobophosphate glasses [(xNb₂O₅(0.5 - x)P₂O₅)0.5Li₂O] : yFe₂O₃ were prepared by the melt-quenching method and analysed by means of infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction. LiNbO₃ crystals were detected for high niobium contents samples. The use of both techniques gives new information about the structure of niobium-phosphate glasses and glass-ceramics.

1. Introduction

In recent years, optical glasses have been of great interest to scientists due to their use as nonlinear photonic materials [1, 2]. A large number of studies have been trying to quantify the nonlinear properties such as nonlinear n₂ coefficients. In silicate glasses the participation of Nb₂O₅ contributes to the development of new materials with higher optical susceptibilities [3] and laser glasses of high stimulated emission parameters [4].

Recently, Komatsu [5] proposed the use of glasses containing ferroelectric crystals as a new type of non-linear optical glasses. Lithium niobate, LiNbO₃ (LBN), is a ferroelectric material (Curie temperature of 1210°C) with high efficiency for second harmonic generation and is widely used as optoelectronic device like in planar waveguides [6, 7]. Glass *et al.* [8] reported that vitreous LiNbO₃ and LiTaO₃ were prepared by roller quenching of their liquids and the transparent glasses exhibited dielectric anomalies. The preparation procedure and optical properties of niobophosphate glasses containing LiNbO₃ are, therefore, of interest. A series of lithium niobophosphate glasses [(xNb₂O₅(0.5 - x)P₂O₅)0.5Li₂O] : yFe₂O₃, was prepared by the melt quenching technique and studied using infrared spectroscopy (IS) and X-ray powder diffraction (XRD) with the aim to understand the function of the niobium ions in the physical properties of this system. We found that LiNbO₃ crystals were formed in the niobophosphate glass and this will be a step to produce transparent niobophosphate glasses containing ferroelectric LiNbO₃ microcrystallites.

2. Experimental procedure

2.1. Glass preparation

Starting compositions of the studied samples are given in Table I. Samples of 15g each were prepared from reagent grade, ammonium phosphate (NH₄H₂PO₄), lithium carbonate (Li₂CO₃), niobium oxide (Nb₂O₅) and iron oxide (Fe₂O₃), 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 conse-

quent loss, water and ammonia in NH₄H₂PO₄ was removed by heating the mixture to 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 glasses are [(xNb₂O₅(0.5 - x)P₂O₅)0.5Li₂O] : yFe₂O₃ with 0 ≤ x ≤ 0.5 (mol.%) and y = 0.02 (mol.%) see Table I. The mould and plates were pre-heated at 300°C. According to the XRD, samples with x ranging between 0-0.2 show only an amorphous phase, whereas samples with x > 0.2 show, besides the amorphous phase, a crystalline phase.

2.2. Infrared spectroscopy

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 0.5-0.6 mm. The IR spectra were measured from 1400-400 cm⁻¹ with a Perkin-Elmer 283-B spectrometer.

3. Results and discussion

In the present work we will use the results of the literature [9, 10] to interpret the IR spectra of the phosphate glasses.

According to Muller [10], the absorption of the P=O group is around 1282-1205 cm⁻¹ in polymeric phosphate chains. The stretching bands of P-O (NBO - Non-bridging oxygen) are around 1150/1050 and 950 925 cm⁻¹. Absorptions at 800/720 cm⁻¹ are due to P-O-P vibrations (BO - Bridging oxygen). The bands below 600 cm⁻¹ are due to the bending mode of the PO₄ units in phosphate glasses.

Figure 1(A) shows the IR spectra of the basic lithium niobophosphate glasses. The bands at 1250 cm⁻¹ (P=O), 1085 cm⁻¹ and 890 cm⁻¹ (P-O⁻), 770 cm⁻¹ and 480 cm⁻¹ (P-O-P) are present. The presence of iron as an impurity does not change the phosphorus absorptions much (Fig. 1(B)).

Table I. [(xNb₂O₅(0.5 - x)P₂O₅)0.5Li₂O] : yFe₂O₃ glass system compositions with 'x' and 'y' in mol.% (0 ≤ x ≤ 0.5 and y = 0.02)

Sample	Li ₂ O	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
A	50	50		
B	50	50		2
C	50	40	10	2
D	50	30	20	
E	50	20	30	2
F	50	10	40	2
G	50		50	2

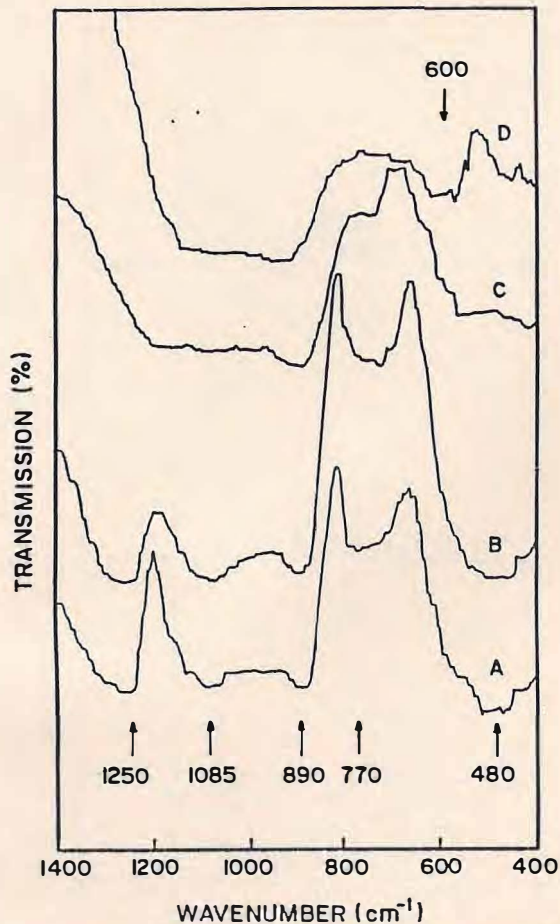


Fig. 1. Infrared spectra of the samples A, B, C and D (see Table I). The transmission scales have been displaced vertically for clarity.

However, with the substitution of P_2O_5 by Nb_2O_5 [Figs 1(C) and 1(D)] strong changes can be found. The resonances associated to the bridging oxygen (P—O—P) around 770 cm^{-1} and 480 cm^{-1} disappear and a new resonance around 600 cm^{-1} appears [Fig. 1(D)].

The absence of an infrared absorption band near 1250 cm^{-1} in the glasses C and D indicates the absence of the P=O double bond. The resonances associated with the non bridging oxygen (P—O⁻) also decrease with the presence of Nb_2O_5 .

According to Mössbauer results reported in the literature, the niobium ion occupies an octahedral site in the glass network [13]. This is in good agreement with the IR data reported in the literature [11], 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 Fig. 1(D).

In Fig. 2 we have the infrared spectra of the samples E, F, G which are glasses with the presence of a crystalline phase. In this situation, the IR spectra are strongly modified. In spectra E and F where we have the presence of P_2O_5 and Nb_2O_5 one has three major absorptions around 1030 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} and 600 cm^{-1} . The last one is probably associ-

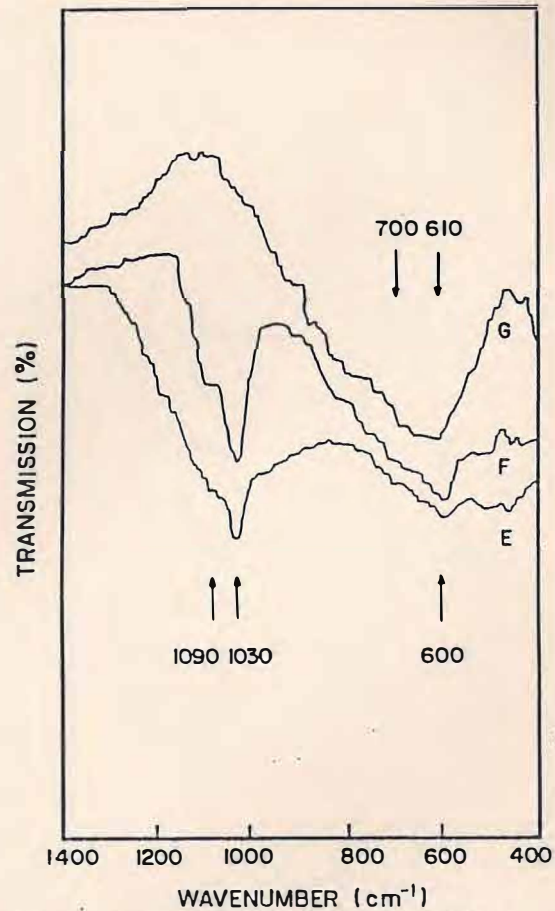


Fig. 2. Infrared spectra of the glass-ceramics E, F and G (see Table I).

ated to the formation NbO_6 octahedra. The absorptions around 1030 cm^{-1} and 1090 cm^{-1} are associated to the ν_3 antisymmetric stretching vibration of the PO_4 tetrahedra. Results reported in the literature show that in the crystal Li_3PO_4 this absorption (ν_3) is represented by 2 bands of unequal intensity around 1093 cm^{-1} and 1038 cm^{-1} and ν_4 is around 600 cm^{-1} [12]. 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 Li_3PO_4 .

In Fig. 2(G), where we do not have P_2O_5 , the absorptions associated to the PO_4 tetrahedra disappear completely. The absorptions around 700 cm^{-1} and 610 cm^{-1} in spectrum G is in good agreement with the IR spectra of glass-ceramic of LiNbO_3 reported in the literature [11]. These reported results show that both glassy and crystalline LiNbO_3 exhibit only two absorptions bands at 700 and $610/620\text{ cm}^{-1}$ [11]. These bands have been assigned to the ν_3 mode in the corner-shared NbO_6 octahedron [11].

In Fig. 3 one has the XRD of samples E, F and G. In Fig. 3(E) one can identify the presence of Li_3PO_4 . If one increases the niobium concentration to $x = 0.4$ the LBN crystalline phase increases. In Fig. 3(G) the Lithium niobate

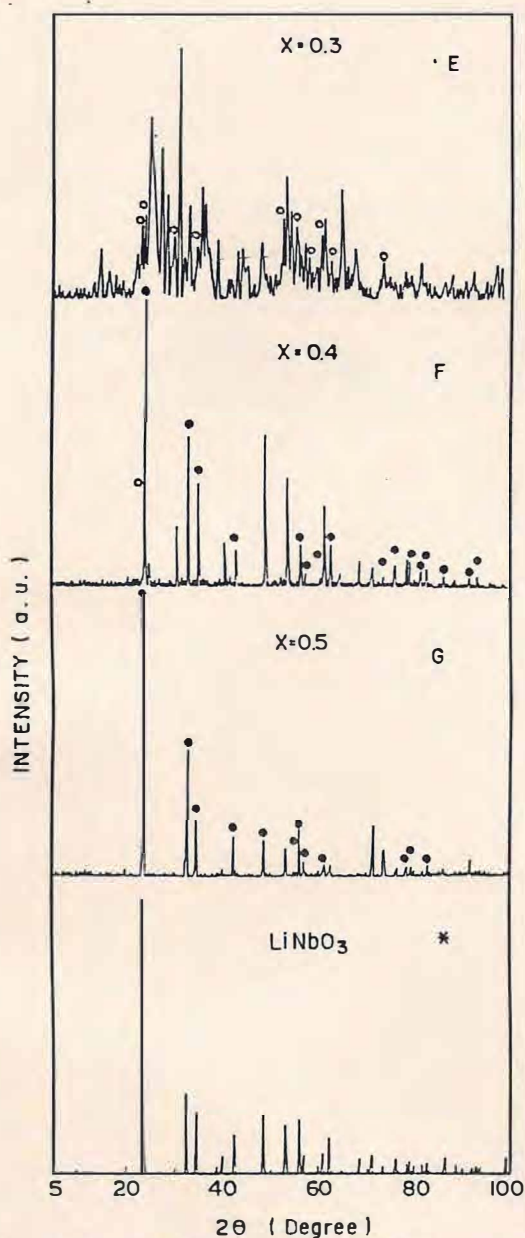


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns at room temperature for the glasses $(x\text{Nb}_2\text{O}_5(0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5)0.5\text{Li}_2\text{O} : y\text{Fe}_2\text{O}_3$ (see Table II). (E) $x = 0.3$, (F) $x = 0.4$, (G) $x = 0.5$. (*) Crystalline LiNbO_3 . ● LiNbO_3 , ○ Li_3PO_4 .

is easily identified if one compares with Fig. 3(*) which is the XRD of a powder from a crystalline LBN reference sample.

To have an extra confirmation of the nature of the absorptions ν_3 (1030/1090 cm^{-1}) and ν_4 (600 cm^{-1}) of Li_3PO_4 , we start from the glass A (0.5 Li_2O - 0.5 P_2O_5), non heat treated sample, and subsequently a heat treatment is given to produce crystallization. Figure 4 shows IR spectra of glass A [Fig. 4(A)] and of heat treated glasses for different preset periods of time to obtain a glass-ceramic. We have spectra A1, A2, A3 which are spectra for heat

Physica Scripta (00)

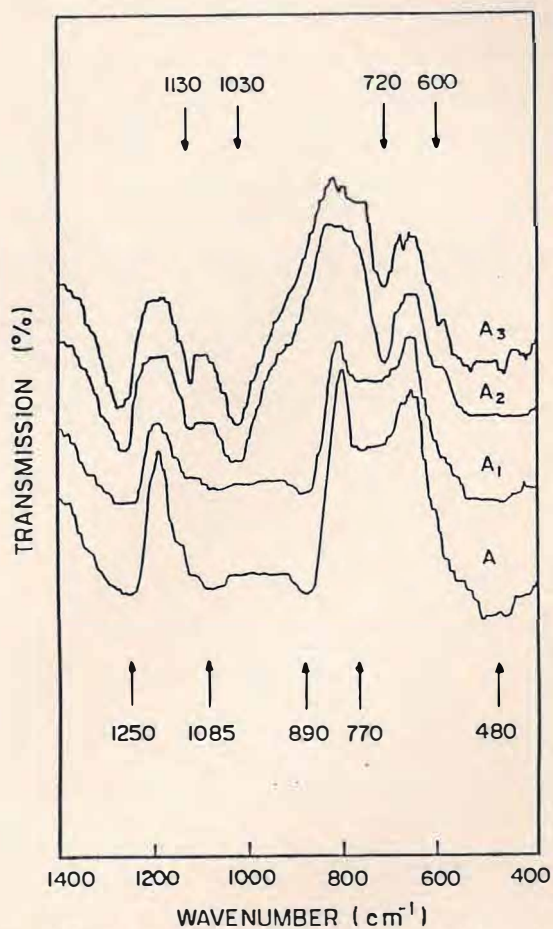


Fig. 4. Infrared spectra of the glass A, and samples A1, A2 and A3 which are glass A heat treated (in air) for 2 h, 4 h and 9 h, respectively.

treated samples at 300 C in air for 2 h, 4 h and 9 h respectively. In Fig. 4(A) one can see the basic absorptions of the phosphate glass. In the process of crystallization the absorptions change only in shape and intensities. However, new absorptions appear around 1030 cm^{-1} and 600 cm^{-1} , see Fig. 4(A3). This is a clear indication that in the glass-ceramic phase (samples E and F) we have a structure of lithium phosphate like Li_3PO_4 with the phosphorus in a tetragonal geometry (PO_4).

The next step of this work is to fabricate transparent niobophosphate glass ceramic composed essentially of ferroelectric LBN crystals through the controlled heat treatment of the niobate glass. We expect that in this process we will have a good control of the particle size of the crystals.

4. Conclusion

In conclusion, lithium niobophosphate glasses $[(x\text{Nb}_2\text{O}_5(0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5)0.5\text{Li}_2\text{O}] : y\text{Fe}_2\text{O}_3$ 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

niobophosphate glass containing ferroelectric LiNbO_3 is very important in view of recent optoelectronic and non-linear optical applications.

Acknowledgements

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

References

1. Vogel, E. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 719 (1989); Vogel, E. M. *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 244 (1989).
2. Sombra, A. S. B., *Solid State Commun.* **88**, 305 (1993); *Opt. Quantum Electr.* **22**, 335 (1990); *Braz. J. Phys.* **24**, 480 (1994).
3. Livshic, V., Marcuk, E. and Korolev, I., *Fiz. Khim. Stekla* **14**, 626 (1988).
4. Samuneva, B., Kvalchev, St. and Dimitrov, V., *J. Non-Cryst. Solids* **129**, 54 (1991).
5. Komatsu, T., Tawarayama, H., Mohri, H. and Matusita, K., *J. Non-Cryst. Solids* **135**, 105 (1991).
6. Ahouelleil, M. M. and Leonberger, F. J., *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1311 (1989).
7. de Paiva, J. A. C. *et al.*, *Opt. Mater.* **1**, 59 (1992).
8. Glass, A. M., Elines, M., Nassau, K. and Shiver, J. W., *Appl. Phys. Lett.* **31**, 249 (1977).
9. Mogus-Milankovic, A. and Day, D. E., *J. Non-Cryst. Solids* **162**, 275 (1993); Corbridge, D. E. C. and Lowe, E. J., *J. Chem. Soc. Part I*, 493 (1954).
10. Muller, K. P., *Glastechn. Ber.* **42**, 83 (1969).
11. Tatsumisago, M., Hamada, A., Minami, T. and Tanaka, M., *J. Non-Cryst. Solids* **56**, 423 (1983).
12. Tarte, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 915 (1967).
13. de Oliveira, C. J. *et al.*, *J. Mater. Science* **28**, 4305 (1993).

phys. stat. sol. (a) **147**, 585 (1995)

Subject classification: 77.22; S11.1

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza¹) (a) and Instituto de Física e Química de São Carlos²) (b)

Kilohertz Relaxation Process in LiNbO₃:Fe Single Crystals

By

J. A. C. DE PAIVA (a), E. B. DE ARAUJO (a), A. C. HERNANDES (b), and
A. S. B. SOMBRA (a)

The study of the complex dielectric function of LiNbO₃:Fe (LBN:Fe) single crystals reveals 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 few years there has been considerable interest in the storage of holograms in LiNbO₃:Fe owing to the potential for volume holographic storage, that could lead to rapid parallel access memories [1 to 3]. Such holograms are important for use in image correlators, optical networks, and optical dynamic random access memories.

The storage of holograms in LiNbO₃:Fe is associated to photoexcitation of electrons out of occupied traps and their subsequent recapture by empty traps. The Fe²⁺ ions provide the occupied traps and Fe³⁺ 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 works [6 to 8] it was demonstrated that the ratio Fe²⁺/Fe³⁺ could be changed by oxidation or reduction of the crystals during heat treatments.

In this paper we describe the study of the complex dielectric function of a family of samples of LiNbO₃:Fe with different iron concentrations as a function of ac external frequency and temperature.

2. Experimental

The present paper studies the complex dielectric function dependence on frequency and temperature of single crystals of LiNbO₃ with 0 to 0.29% mol% Fe.

The crystals were grown by the Czochralski method in air in platinum crucibles [9]. 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 × 10 × 1 mm³. The dielectric measurements were carried out using a General Radio model 1615-A capacitance

¹) CP 6030, 60451-970 Fortaleza (Ceará), Brazil.

²) São Carlos (São Paulo), Brazil.

bridge in conjunction with an EG & G model 5208 lock-in amplifier and a measuring field strength of 25 V/cm. Low-temperature measurements were done in a Supravitemp-Cryostat system with a temperature controller in which the temperature could be maintained constant within 0.1 K.

All the measurements were done with the capacitor plates perpendicular to the *c*-axis of the crystal. Silver and nickel pastes were used to make the capacitor plates yielding essentially the same results.

3. Results and Discussion

In Fig. 1, the imaginary dielectric function ϵ'' (Fig. 1 a) and real dielectric function ϵ' (Fig. 1 b) of the $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ (0.29 mol% Fe) are shown. Two main resonance frequencies were observed. The first one around 56.6 kHz and the second around 96 kHz.

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 relaxation.

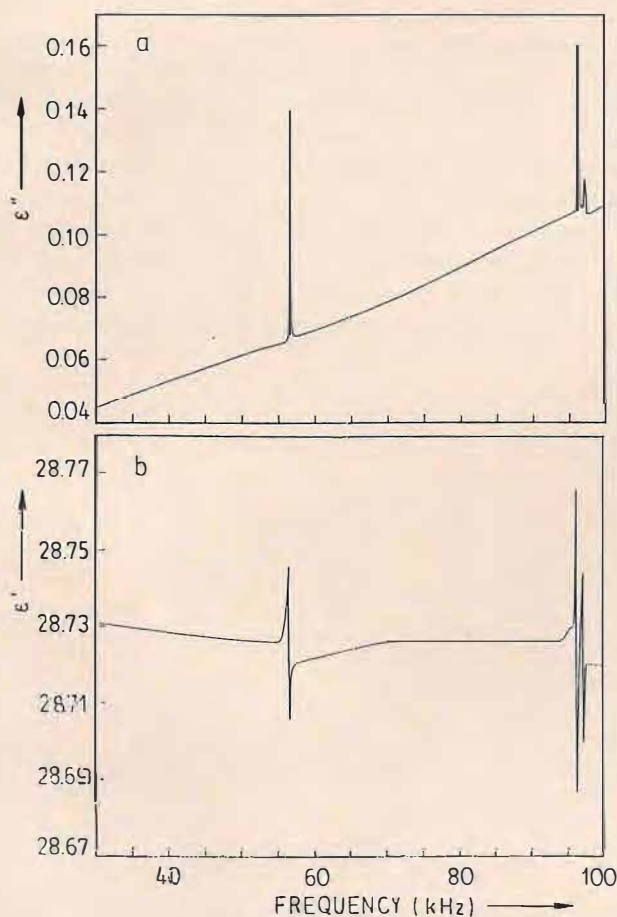


Fig. 1. a) Imaginary and b) real parts of the dielectric function of LBN with $x = 0.29$ mol% Fe as a function of frequency

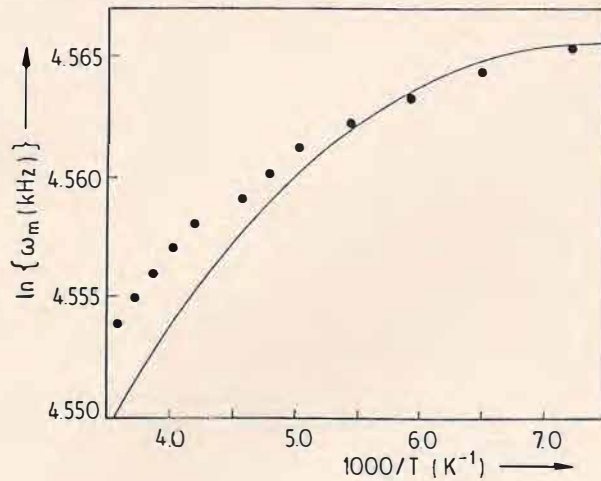


Fig. 2. Temperature dependence of the high-frequency resonance in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ($x = 0.29$ mol% Fe), (\bullet) experimental points, continuous line is a fitting of the theoretical function (1) in normalized units with $B = \omega_0 = 1$, $a = 0.7$, $W/k = 1000$ (see text)

The frequencies of these resonances are strongly dependent on sample temperature. In Fig. 2, we have the shift with temperature of the 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 measured 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 96 kHz the loss tangent shows a maximum around $T = 158$ K, and the real dielectric function shows an anomaly around the same temperature (Fig. 4), which is characteristic of a dielectric relaxation. This strong effect in the loss tangent

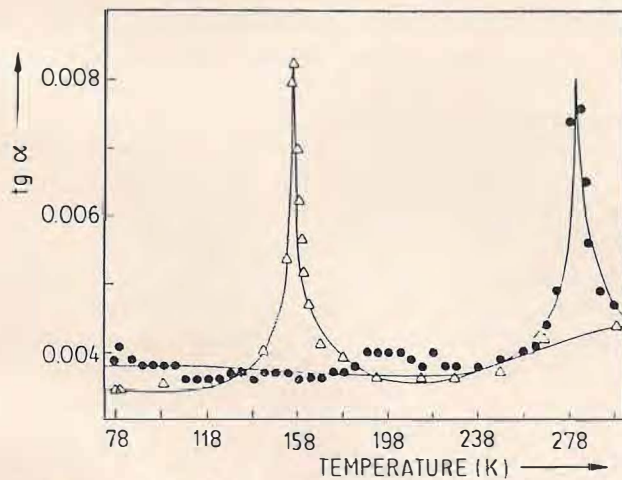


Fig. 3. Loss tangent as a function of temperature in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ($x = 0.29$ mol% Fe), (Δ) at external frequency of 96 kHz, (\bullet) at external frequency of 95 kHz

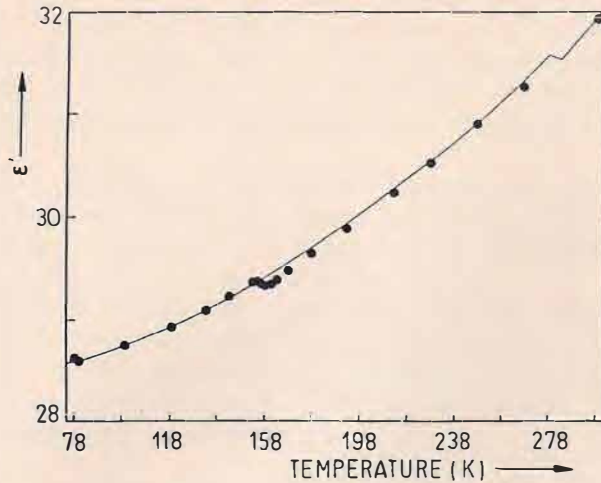


Fig. 4. Real dielectric function of LBN:Fe ($x = 0.29$ mol% Fe) associated with Fig. 3, (●) $\omega = 96$ kHz. continuous line is associated to 95 kHz

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 Fig. 3 we present the same measurement for 95 kHz. It is quite clear that the relaxation process is very dependent with temperature, leading to a variation of 120 K for a frequency variation of 1 kHz.

This is an indication that in the ferroelectric phase of LBN, the iron ion leads to the formation of dipole structures that relax with the ac external field. The low frequencies of the resonances and the long-time relaxation ($1/\Delta\omega \approx 5$ ms) suggest 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 crystal. Recent experiments, where these samples were submitted to heat treatments, found that these resonances disappear after a proper heat treatment. This is strong support to the idea of cluster formation. After the heat treatment [8], the iron ions in the cluster population are distributed homogeneously over the crystal and the resonances disappear.

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. In trying to understand the relaxation process the classical theory of dielectric relaxation [10] was used. In this model we consider two types of power loss that could occur in dielectrics: a) loss due to displacement of charges bound elastically to an equilibrium position. These charges have a resonance frequency ω_0 , and the loss tangent (and ϵ'') will have a maximum near this frequency; b) loss due to transitions of charges or dipoles between equilibrium positions separated by a potential barrier. In this case we have a relaxation time τ and the power loss will have a maximum near $1/(2\pi\tau)$. In this case the frequency is temperature dependent.

For this situation, at constant temperature, ϵ'' as a function of frequency has a maximum when $\omega = \omega_m$ [10].

$$\omega_m = \frac{\sqrt{1 + \omega_0^2 \tau^2}}{\tau} \quad (1)$$

where $\tau = BT^a \exp(W/kT)$, W is a constant associated with the energy of the activation process, k the Boltzmann constant, and T the temperature. The pre-exponential factor is a phenomenological factor that could change by orders of magnitude depending on the characteristics of the system [10]. For polymers this model was used successfully in many cases.

In Fig. 2 we have a plot of the peak frequencies of ϵ'' as a function of temperature from (1) together with the experimental results. In this case the phenomenological pre-exponential factor gave a reasonable general behaviour. The agreement is better for low temperatures, but for high temperatures the dispersion is higher.

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 LiNbO₃:Fe and the function of the ions Fe²⁺ and Fe³⁺ in the system, a more realistic microscopic theoretical model is necessary.

4. Conclusions

Measurements of the complex dielectric constant of LiNbO₃:Fe single crystals revealed for the first time the presence of well-defined low-frequency relaxation processes.

The frequencies 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 LiNbO₃: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), both Brazilian agencies.

References

- [1] D. PSALTIS, D. BRADY, and K. WAGNER, *Appl. Optics* **27**, 1752 (1988).
- [2] J. J. AMADEI, W. PHILIPS, and D. L. STAEBLER, *Appl. Optics* **11**, 390 (1972).
- [3] S. TAO, D. R. SELVIAH, and J. E. MIDWINTER, *Optics Letter* **18**, 912 (1993).
- [4] G. E. PETERSON, A. M. GLASS, A. CARNEVALE and P. M. BRIEDENBAUGH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, 278 (1973).
- [5] F. JERMANN and J. OTTEN, *J. Opt. Soc. Amer.* **B10**, 2085 (1993).
- [6] W. PHILIPS, J. J. AMADEI, and D. L. STAEBLER, *RCA Rev.* **33**, 94 (1972).
- [7] W. PHILIPS and D. L. STAEBLER, *J. electronic Mater.* **3**, 601 (1974).
- [8] J. A. C. DE PAIVA, P. C. BARBOSA, J. E. MOREIRA, F. A. GERMANO, A. C. HERNANDES, and A. S. B. SOMBRA, *Opt. Mater.* **1**, 59 (1992).
- [9] R. C. BAYIR, J. F. YOUNG, and R. S. TIGELSON, *J. appl. Phys.* **41**, 2320 (1970).
- [10] V. V. DANIEL, *Dielectric Relaxation*, Academic Press, London/New York 1967 (p. 65).

(Received July 4, 1994)