

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE TRANSPORTE DE
VIDROS MOLIBDATOS**

Autor: Rinaldo e Silva de Oliveira

Orientador: Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra

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

Dezembro de 1996.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE TRANSPORTE DE VIDROS MOLIBDATOS

Rinaldo e Silva de Oliveira

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

Comissão Julgadora:

Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra (UFC)

Orientador

Dr. Frederico Cavalcanti Montenegro (UFPE)

Dr. Miguel Antônio Borges de Araújo (UFC)

Aprovado em 18 de dezembro de 1996.

Dedicatória

Dedico este trabalho à:

Meus pais Tarcísio e Angela,
meus irmãos Daniel e Juliana,
e a Aninha.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao prof. Antonio Sergio Bezerra Sombra, pela sua dedicação e paciência e orientação no decorrer deste trabalho, e ao prof. Miguel Borges de Araujo pelo empenho e dedicação nas discussões dos resultados.

Agradeço também ao prof. José Airton pelo auxílio e amadurecimento em laboratório, e ao prof. Reginaldo pela ajuda e auxílio computacional., e ao prof. Alexander V. Ghiner pelas sugestões teóricas no trabalho.

Agradeço aos profs. Carlos Alberto e Siqueira, pela incansável disposição e auxílio neste trabalho, como em toda a minha formação acadêmica.

Agradeço ao corpo da pós-graduação nas pessoas do prof. Josué Mendes Filho, pelo freqüente incentivo a conclusão do trabalho, à Ana Cleide, Rejane, e ao Almiram pelos serviços prestados.

Agradeço aos profs. Arimatéia e Sasaki pelo auxílio e uso dos equipamentos de Raios-X.

Agradeço ao prof. Everardo Matos pela atenção e ajuda no decorrer do trabalho.

Agradeço aos demais professores que contribuíram para a minha formação.

Ao profs. Sergio Melo e Italo, pela utilização do equipamento de infravermelho, e a Tereza pela realização das medidas.

À Valéria e Creusa pelos serviços prestados e à Vera e Benício pelos serviços da biblioteca. À Joana pelo auxílio e acesso ao equipamento.

Agradeço ao Sales, Pial, Ismael, Vezamar e Batata pelos serviços prestados em benefício deste trabalho, e ao setor de materiais da NUTEC, nas pessoas de Ieda, Ana e Solange, pelo auxílio na confecção das amostras.

Agradeço ao Alfredo ao Eudes e ao Emerson, pela companhia e ajuda no decorrer do trabalho, ao Wilson pelos ajustes dos dados da espectroscopia Mössbauer, e a todos os meus colegas do curso.

Aos professores da UNIFOR, 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), pelo uso do forno no qual foram fundidas as amostras.

Aos meus colegas professores e alunos da Faculdade de Ciências e Letras do Sertão Central (FECLESC), pela compreensão das dificuldades na realização deste trabalho.

A minha família e amigos.

Resumo

O sistema vítreo $0.4\text{Li}_2\text{O}:\text{xMoO}_3:(0.6-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5;\text{yFe}_2\text{O}_3$ com $0 \leq \text{x} \leq 0.6$ e $\text{y}=0.03$ (mol %) foi estudado usando-se correntes Estimuladas de Polarização e Despolarização (TSDC/TSPC), Difração de raios-X em pó, Espectroscopia Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer. O uso destas técnicas proporcionou novas informações sobre a estrutura e propriedades de transporte de vidros e vitro-cerâmicas de fosforo-molibdênio. Observamos que o aumento da concentração de MoO_3 (x), leva ao crescimento da condutividade A.C. e D.C. a temperatura ambiente, e ao decréscimo da energia de ativação D.C. do sistema.

Foi ainda observado que a condutividade D.C. do sistema está diretamente associada a razão entre as populações de Fe^{+2} e Fe^{+3} presentes nas amostras.

Abstract

The glass system $0.4\text{Li}_2\text{O}:x\text{MoO}_3:(0.6-x)\text{P}_2\text{O}_5:y\text{Fe}_2\text{O}_3$ with $0 \leq x \leq 0.6$ and $y=0.03$ (mol %) were studied using Thermally Stimulated Depolarization and Polarization currents (TSDC/TSPC), X-ray Powder Diffraction, Infrared Spectroscopy and Mössbauer Spectroscopy. The use of these techniques gives new information about the structure and transport properties of phosphomolybdate glasses and glass-ceramics. It was observed that the increase of MoO_3 concentration (x), leads to the increase of the A.C. and D.C. conductivity at room temperature, and to the decrease of the D.C. activation energy of the system.

It was also observed that the D.C. conductivity is directly associated to the population $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ of the samples.

Índice

Capítulo 1: Introdução 1

- 1.1 Considerações iniciais 1
- 1.2 A estrutura do vidro 2
- 1.3 Definição de um vidro 3
- 1.4 A transição vítrea 4
- 1.5 A composição do vidro 6
- 1.6 Referências 8

Capítulo 2: Preparação e caracterização 10

- 2.1 Introdução 10
- 2.2 Preparação das amostras 11
- 2.3 Difrração de raios-x 12
 - 2.3.1 Considerações iniciais 12
 - 2.3.2 Lei de Bragg 14
 - 2.3.3 Procedimento experimental 15
 - 2.3.4 Resultados e discussões 16
- 2.4 Espectroscopia Infravermelho 16
 - 2.4.1 Considerações iniciais 16
 - 2.4.2 Procedimento experimental 18

2.4.3 Resultados obtidos 18

2.5 Conclusões 20

2.6 Referências 24

Capítulo 3: Espectroscopia Mössbauer 26

3.1 Fluorescência de ressonância nuclear 26

3.2 O efeito Mössbauer 29

3.3 O espectro Mössbauer 30

3.4 Interações Hiperfinas 33

3.4.1 Deslocamento Isomérico 33

3.4.2 Desdobramento Quadrupolar 35

3.5 Procedimento experimental 36

3.6 Resultados e discussões 38

3.7 Conclusões 41

3.8 Referências 44

Capítulo 4: Correntes termicamente estimuladas 45

4.1 Considerações iniciais 45

4.2 TSDC 46

4.3 Modelo dipolar 46

4.3.1 Considerações iniciais 46

4.3.2 Polarização e despolarização 48

4.4 Procedimento experimental 56

4.5 Resultados e discussões 59

4.6 Conclusões 61

4.7 Referências 75

Capítulo 5: Condutividade D.C. e A.C. 77

5.1 Considerações iniciais 77

5.2 Condutividade D.C. 78

5.3 Condutividade A.C. 82

5.3.1 Modelo do duplo poço de potencial assimétrico 86

5.4 Procedimento experimental 93

5.5 Resultados e discussões 94

5.6 Conclusões 98

5.7 Referências 113

Capítulo 6: Conclusões 114

Capítulo 1

1.1 Considerações iniciais

O estudo das propriedades e características dos vidros, tem alcançado nos últimos anos grande interesse devido a suas aplicações tecnológicas.

Vidros contendo íons de condução rápida, tem sido investigados tendo em vista suas aplicações em dispositivos eletroquímicos [1]. Numerosos estudos tem sido realizados em torno do íon Li^+ em vidros, no interesse de desenvolver baterias com altas densidades de energias.

Atualmente tem-se combinado diversos compostos com o interesse de desenvolver um vidro com alta condutividade elétrica e melhor estabilidade térmica. [2-5]. O estudo de sistemas como $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, que apresentam o Li^+ , sendo este um íon de condução rápida, tem despertado grande interesse na literatura[6]. A inclusão de íons de metais pesados como o MoO_3 e Nb_2O_5 podem proporcionar um aumento da condutividade do material [7-13].

B.V.R.Chowdari et al [14] e A.Mansingh et al [15] prepararam vidro de fósforo e molibdênio, e averiguaram que a condutividade D.C. aumenta com o acréscimo de molibdênio.

Com o intuito de obtermos informações estruturais adicionais a respeito dos vidros molibdatos, foi preparada uma família de vidros contendo molibdênio, lítio e fósforo dopadas com ferro. Desenvolvemos um estudo utilizando as técnicas de

Raios-X, espectroscopia infravermelho, espectroscopia Mössbauer, TSDC e medidas de condutividade D.C. e A.C.

1.2 A estrutura do vidro

Desde a antigüidade o homem conhece a manufatura do vidro, mas sobre sua estrutura e propriedades ainda restam muitas dúvidas.

Vidro é um sólido não-cristalino (amorfo), é sólido pôr não fluir sobre tensões moderadas e amorfo pôr não ter simetria de longo alcance.

O vidro pode ser representado como um líquido de alta viscosidade, na sua estrutura existe simetria ao alcance molecular (curto alcance) mas não existe um padrão de agrupamento destas moléculas a longo alcance. Se compararmos duas redes de um mesmo material a uma dada temperatura, sendo uma vítrea e outra cristalina, verifica-se uma maior compactação na rede cristalina ao passo que na vítrea o desarranjo permite as moléculas um maior grau de liberdade, como visto na figura 1.1[16].

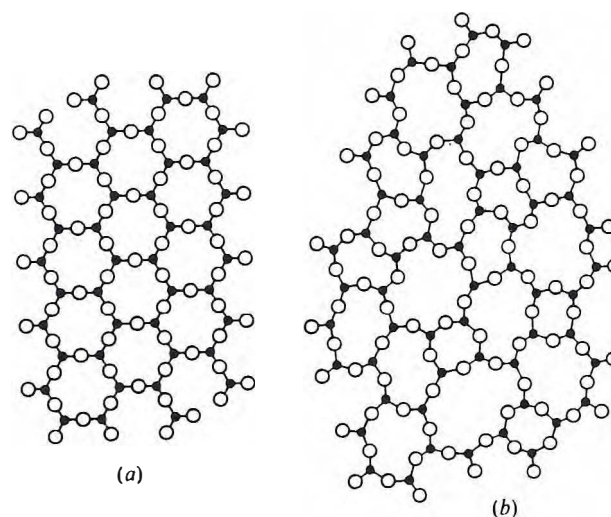


Figura 1.1: Representação bidimensional de estruturas hipotéticas: a)cristal, b)vidro.

1.3 Definição de um vidro

O vidro pode ser definido de duas formas:

- Vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização.
- Vidro é um sólido não cristalino [16].

A primeira é uma definição operacional, está ligada a forma de preparar o material, ao passo que a segunda é uma definição estrutural, está relacionada com a estrutura interna do vidro.

A necessidade de duas definições reside no fato de podermos encontrar materiais não-cristalinos que não são vidros, como é o caso do gel, e podemos obter vidros por outros processos que não seja pelo resfriamento de um líquido, por outro lado podemos ter uma estrutura não-cristalina permeada de micro grãos cristalinos, onde dependendo do tamanho destes grãos, fica difícil de diferenciar de uma estrutura não-cristalina pura, tais materiais são ditas vitro-cerâmicas. Após estas considerações verificamos que as duas definições apesar de bem aceitas não são completamente satisfatórias.

Podemos pensar no vidro como um material que tem uma instabilidade interna em sua estrutura, estando esta instabilidade associada a um excesso de energia presente na rede. Podemos dizer então que os vidros correspondem a um estado metaestável ou estado de não equilíbrio da matéria.

Na tentativa de uma definição mais abrangente, podemos definir vidro como: "Vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno da transição vítrea"[16].

1.4 A transição vítrea

Ao estudarmos a solidificação de um determinado material em um gráfico de volume específico versus temperatura, verificamos que se na fase líquida baixarmos a temperatura, ocorre a diminuição do volume específico a uma determinada taxa. Em uma determinada temperatura fixa denominada temperatura de fusão, ocorre uma descontinuidade no volume específico ΔV (uma contração), as moléculas do material se rearranjam em uma estrutura compacta e ordenada com menos graus de liberdade, o material cristalizou. Se continuarmos a diminuir a temperatura, o volume específico diminui a uma taxa menor que a anterior.

Considere agora o mesmo material na fase líquida sendo resfriado bruscamente, de forma que suas moléculas não tenham tempo de se organizarem e ele cristalizar, temos aqui um líquido dito super-resfriado. Com a continuação do decréscimo da temperatura, ocorre o aumento da viscosidade do material, até que em determinada temperatura o material adquire grande rigidez, passa a ter características de um sólido, tal temperatura é definida como "temperatura de transição vítrea" (T_g). Abaixo desta temperatura o material é um vidro.

A forma descrita acima é uma das mais clássicas para obtermos um vidro, onde dependendo da taxa de resfriamento teremos dois caminhos para o mesmo material, conforme a figura 1.2.

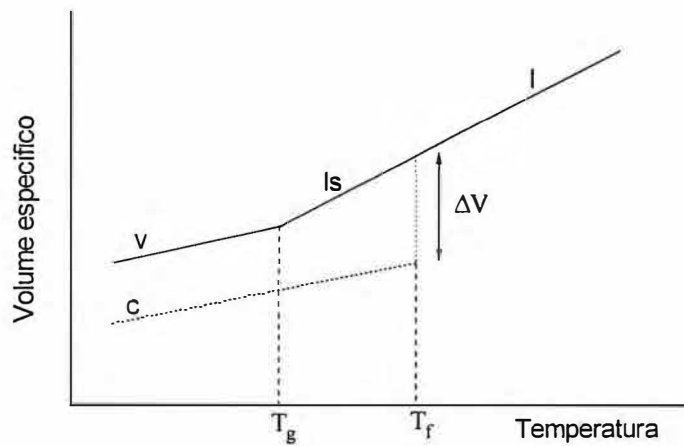


Figura 1.2: Definição da temperatura de transição vítrea, esquematizando os dois caminhos possíveis para um dado material. T_f = temperatura de fusão, T_g = temperatura de transição vítrea, l= estado líquido, ls= líquido super-resfriado, v= vidro, c= cristal.

Ao contrário de T_f , que é fixo para um dado material a uma pressão constante, o valor de T_g depende da taxa de resfriamento do material, alterando a taxa, alteramos o T_g . Quanto mais rapidamente resfriarmos o material a transição ocorrerá em uma maior temperatura, por esta razão vamos considerar o intervalo de transição [T_g] quando nos referirmos a transição vítrea de um dado material, ver figura 1.3.

De uma forma geral podemos identificar a transição vítrea pelo gráfico do comportamento de várias grandezas físicas com a temperatura, como: volume específico, índice de refração, densidade, condutividade térmica e.t.c. Quando o material cristaliza existe uma descontinuidade na derivada da curva (variação brusca) a uma temperatura fixa T_f (fusão).

Mas se vitrificar, a curva é indiferente em T_f , mas ao passar por T_g ocorre uma mudança no seu comportamento, sem variações bruscas.

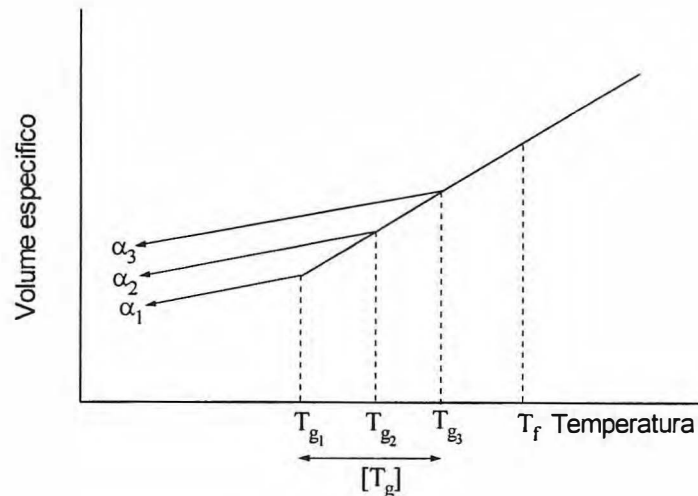


Figura 1.3: Influência da taxa de resfriamento no valor de T_g , para a taxa de resfriamento α , temos: $\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1$. Onde $[T_g]$ é o intervalo de transição vítrea.

1.5 A composição do vidro

É importante salientar que nem todos os componentes tem condições de vitrificar, por maior que seja a taxa de resfriamento.

Usualmente tem-se trabalhado com óxidos no preparo de vidros, e foram criadas regras empíricas para determinar quais os óxidos de determinados componentes teriam condições de vitrificar. Tais substâncias são denominadas de "formadores de rede", mas até hoje não existe uma regra geral, para determinarmos quais seriam estas substâncias.

Atualmente trabalha-se com vários óxidos na composição dos vidros, podemos ter compostos que sozinhos não teriam condições de vitrificar, mas junto com um formador conseguem gerar um vidro, tais substâncias são os "deformadores de rede"

Se um óxido de determinado elemento é formador de rede tal elemento pertence a rede vítrea, (o formador gera a rede), existe o chamado oxigênio ponteante que liga tais elementos. Já se um óxido é deformador, o elemento de tal óxido entra quebrando as ligações dos oxigênios ponteantes da rede, gerando outras ligações. Tal elemento não participa diretamente da rede, tornando-se responsável pela neutralidade elétrica das cargas, conforme figura 1.4, [17].

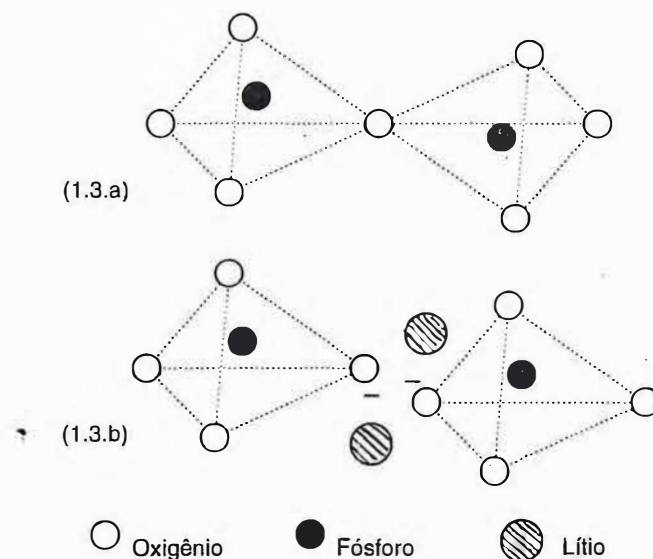


figura 1.4: Representação bidimensional de um vidro $P_2O_5:Li_2O$, onde vemos a ação do deformador Li_2O na rede do P_2O_5 .

1.6 Referências:

- [1] J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 28-30, (1988), 693;
- [2] T. Tsuchiya and T. Moriya, *J. Non.-Cryst. Solids*, 38-39, (1980), 323;
- [3] A. Magistris, G. Chiodelle and M. Villa, *J. Power Sources*, 14, (1985), 87;
- [4] M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 95&96, (1987), 857;
- [5] B. V. R. Chowdari, R. Gopalakrishnan, S. H. Tang and M. H. Kuok, *Solid State Ionics*, 28-30, (1988), 704;
- [6] S. W. Martin and C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, (1986), 185;
- [7] U. Selvaraj and K. J. Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, 72, (1985), 315;
- [8] B. Bridge and N. D. Patel, *J. Non-Cryst. Solids*, 91 (1987), 27;
- [9] R. Jordanova, V. Dimitrovi, Y. Dimitriev and D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 180, (1994), 58;
- [10] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, *Jornal of Physics Condensed Matter.*, 7, (1995), 9723;
- [11] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo and A. S. B. Sombra, *Physica Scripta*, 53, (1996), 104;
- [12] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo and A. S. B. Sombra, *Physics Status Solid, (B)*, 197, (1996), 231;
- [13] E. B. de Araujo, J. A. M. de Abreu, R. S. de Oliveira, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, *submetido Can. J. Phys.*, (1996);

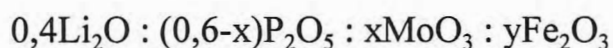
- [14] B. V. Chowdari, K. L. Tan, W. T. Chia and R. Gopalakrishnan,. J. Non-Cryst. Solids, 128, (1991), 18;
- [15] A. Mansingh, J. K. Vaid and R. P. Tandon , J. Phys. C: Solids State Phys., 10 (1997), 4061
- [16] J. Zarzycki; Glasses and Vitreous States, Cambridge University Press, Cambridge, (1982).
- [17] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. J. Tyagaraju, M. Salagram and A. S. R. K. Murthy, Jornal of Materials Science, 31, (1996), 1945;

Capítulo 2

Preparação e caracterização

2.1 Introdução

A família de vidros estudada neste trabalho, são formadas por óxidos de lítio, fósforo, molibdênio e ferro, é importante salientar que usamos o ferro apenas como um dopante. Preparamos 8 amostras variando o molibdênio e o fósforo, conforme a tabela 2.1. As amostras apresentam a seguinte proporção em mol %.



sendo $0 \leq x \leq 0,6$ (mol %) e $y=0,03$ (mol %).

Na tabela 2.1 temos a composição dos óxidos por amostra.

Amostra	Li ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	MoO ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
1	40	60	0	0
2	40	60	0	3
3	40	50	10	3
4	40	40	20	3
5	40	30	30	3
6	40	20	40	3
7	40	10	50	3
8	40	0	60	3

Tabela 2.1: Composição dos óxidos por amostras.

2.2 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas com o fosfato de amônio monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), o carbonato de lítio (Li_2CO_3), o óxido de molibdênio (MoO_3) e como impureza o óxido de ferro (Fe_2O_3). Os compostos são pesados, misturados e macerados, seguindo as proporções da tabela 2.1, depois são postas em cadinhos de platina.

Inicialmente as amostras são pré-aquecidas a 400°C por um período de duas horas, para liberarem água, amônia e gás carbônico segundo as equações:



Em seguida as amostras foram fundidas em atmosfera oxidante, a 1000°C por 1 hora e foram vitrificadas pelo processo de "melt-quenching"[1], que consiste em resfriar a amostra entre duas placas de aço inoxidável já pré-aquecido a 300°C . As amostras foram posteriormente guardadas à vácuo.

O primeiro estudo feito nas amostras foi sua caracterização, usamos a espectroscopia infravermelho e a difração de raios-x.

Realizamos um estudo de perdas nas amostras, que apresentou valores de perdas para o Li_2O e P_2O_5 em torno de 1% e 0.5% respectivamente, tal perda é discutida na literatura para vidros fosfatos [2]. Como a perda foi muito pequena, consideraremos no nosso estudo, os valores mostrados na tabela 2.1.

2.3 Difração de raios-x

2.3.1 Considerações iniciais

Em um material dito cristalino, temos simetria de curto e longo alcance, ou seja, ocorre a repetição infinita da mesma estrutura elementar. Tal estrutura pode ser descrita em termos de uma rede, onde cada átomo do material localiza-se em um ponto da rede, onde esta estrutura formada por um grupo de átomos, pode ser transformada nela mesma por operações de simetria como translações e rotações. A estrutura elementar é denominada de célula unitária e a rede formada pela sua repetição é denominada de rede cristalina.

A célula unitária pode ser descrita em termos dos três eixos cristalinos "a", "b", "c", que são denominados parâmetros da rede, e os respectivos ângulos entre eles " α ", " β ", " γ ", conforme visto na figura 2.1.

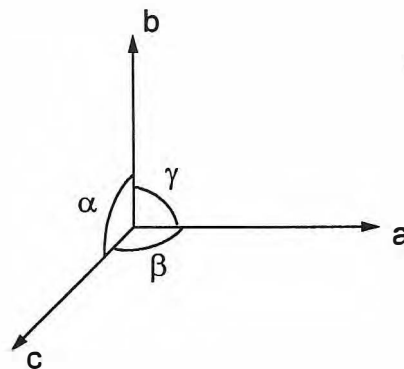


figura 2.1: Eixos cristalinos

As possíveis redes cristalinas tridimensionais podem ser formadas por 14 tipos de células unitárias que são convenientemente agrupados em sete sistemas cristalinos dependendo dos seus parâmetros e ângulos, são eles: triclinico, monoclinico,

ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Tais redes assim formadas são denominadas redes de Bravais [3], conforme pode ser visto na figura 2.2.

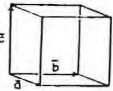
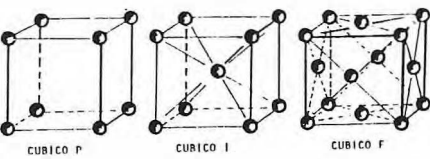
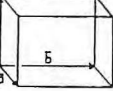
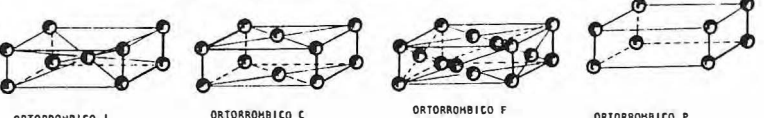
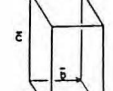
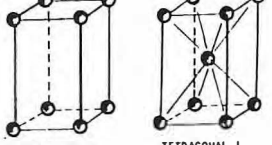
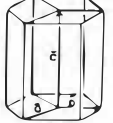
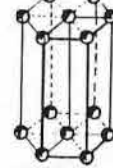
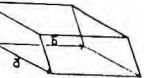
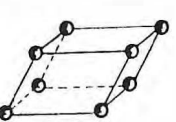
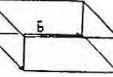
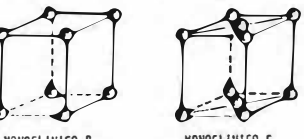
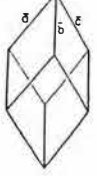
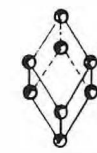
 <p>cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>CUBICO P CUBICO I CUBICO F</p>
 <p>ortorrômbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>ORTORRÔMBICO I ORTORRÔMBICO C ORTORRÔMBICO F ORTORRÔMBICO P</p>
 <p>tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	 <p>TETRAGONAL P TETRAGONAL I</p>
 <p>hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$</p>	 <p>HEXAGONAL P</p>
 <p>triclinico $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$</p>	 <p>TRICLINICO P</p>
 <p>monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$</p>	 <p>MONOCLÍNICO P MONOCLÍNICO C</p>
 <p>trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	 <p>TRIGONAL R</p>

figura 2.2: Tipos de redes de Bravais, onde os símbolos da rede significam. P = primitiva, I = corpo centrado, R = romboédrico simples, F = face centrada e C = base centrada.

2.3.2 Lei de Bragg

Em uma rede cristalina podemos verificar que existem planos de átomos paralelos que se repetem por toda a estrutura, tais planos são separados por uma distância "d".

Quando um feixe de raios-x incide em uma estrutura cristalina, por este ser uma onda eletromagnética de comprimento de onda da ordem da distância interplanar da rede, ocorrerá difração. Observa-se difração quando reflexões provenientes dos planos de átomos paralelos da rede produzem interferência construtiva. Tal interferência ocorre quando a diferença de caminho entre dois feixes que refletiram nos planos, é um número inteiro de comprimentos de onda do feixe incidente, conforme pode ser visto na figura 2.2.

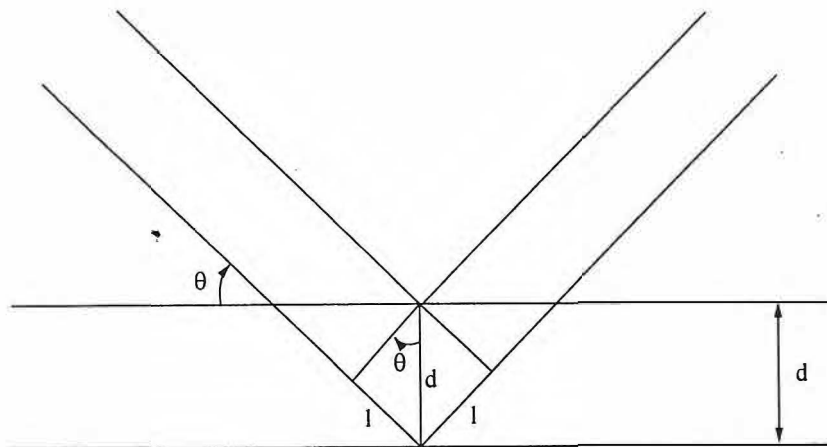


figura 2.2: Reflexão do feixe de raios-x incidindo nos planos da rede cristalina.

onde a diferença de caminho entre os dois feixes é $2l$, sendo $l = d \sin \theta$. Chegamos então na lei de Bragg, na equação 2.1.

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda$$

(2.1)

Podemos assim determinar para qual ângulo θ , temos interferência construtiva na reflexão entre planos paralelos equidistantes de d .

2.3.3 Procedimento experimental

Os raios-x podem ser produzidos tanto pela desaceleração de elétrons ao se chocarem com um alvo metálico, quanto pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo. O primeiro processo fornece um espectro contínuo e largo onde sua intensidade depende da energia dos elétrons incidentes, ao passo que o segundo fornece linhas acentuadas que dependem do tipo de material do alvo. Geralmente emprega-se o cobre como alvo, que possui uma linha forte $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

O método experimental de difração utilizado foi o método do pó (Debye-Scherrer) [4], que consiste em comprimir uma determinada quantidade de pó da amostra em uma placa de vidro, que por sua vez é levado a câmara de difração de raios-x. A câmara está ligada ao goniômetro que gira a amostra onde forma um ângulo θ com o feixe incidente. Os raios serão difratados pelo material satisfazendo a lei de Bragg.

O aparelho registra os ângulos onde ocorreu picos de intensidade, devido a interferência construtiva. De posse destes ângulos e do comprimento de onda do feixe incidente (monocromático), usando a lei de Bragg, saberemos as distâncias entre os planos da rede.

A difração de raios-x foi obtida em um Rigaku com um tubo Cu-K α a 40 kV, a temperatura de 300 K, a uma taxa de veredura de 1°/min.. Tal equipamento controla o goniômetro, adquire os dados da difração e fornece como resultados o ângulo θ e a distância interplanar d para cada difração específica.

2.3.4 Resultados e discursões

Na figura 2.3 temos o difratogramas das amostras 6, 7 e 8, que correspondem a 40%,50% e 60% de MoO₃ respectivamente. Podemos verificar que a amostra 6 está no estado vítreo, o mesmo foi observado nos difratogramas das amostras de 1 a 5, que correspondem às menores concentrações de MoO₃ . A amostra 7 consiste em uma vitro-cerâmica [5], uma matriz vítrea permeada de microcristais. A amostra 8 é uma cerâmica, onde identificamos no difratograma a presença de Li₂MoO₄ (cristalino).

2.4 Espectroscopia Infravermelho

2.4.1 Considerações iniciais

Na espectroscopia infravermelho, utilizamos uma fonte de radiação cujo comprimento de onda está no intervalo do espectro eletromagnético entre 10⁻¹ cm e 7,8.10⁻⁵ cm [6]. Adotamos aqui o número de onda “n” no lugar do comprimento de onda, sendo:

$$n = \frac{1}{\lambda}$$

onde λ é o comprimento de onda.

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria, e sofrer uma absorção ressonante na faixa do infravermelho, devido as vibrações e rotações das moléculas do material.

O número de graus de liberdade de uma molécula, ou seja todos os seus movimentos possíveis consiste na soma dos movimentos de translação, rotação e vibração, assim em uma molécula de N átomos, temos $3N$ graus de liberdade.

Em sólidos podemos descartar os movimentos de translação e rotação. Temos então três graus de liberdade equivalentes a translação da molécula como um todo nos três eixos coordenados, e mais três equivalentes a rotação da molécula nos eixos coordenados. Resultando assim em $3N-6$ graus de liberdade para vibrações, ou $3N-6$ modos normais de vibração.

Tais vibrações que ocorrem nos átomos das moléculas, para pequenas amplitudes tem um potencial do tipo oscilador harmônico simples. Se um grupo de átomos tem um momento de dipolo elétrico que ao interagir com o campo eletromagnético sofre uma ressonância, e absorve em um dado modo normal de vibração, dizemos que tal modo é ativo no infravermelho.

Existem dois tipos básicos de vibrações nas moléculas, a vibração do tipo “stretching”, que provoca estiramentos e compressões nas ligações da molécula, e a vibração do tipo “bending”, geram apenas deformações nas ligações da moléculas.

As frequências dos modos normais de vibrações da molécula não estão associados apenas aos tipos de átomos vibrantes, mas sim ao tipo de ligação e a estrutura geral da

molécula, isto torna a espectroscopia infravermelho de grande importância na investigação de grupos moleculares e compostos químicos.

2.4.2 Procedimento experimental

Para obtermos os espectros de infravermelho, misturamos as amostras com um diluente inerte de baixa absorção KBr e a comprimimos em uma película de espessura em torno de 0,5 mm.

Os espectrômetro utilizado foi o Nicolet 5ZDX FT-IR. Foi feita uma varredura na faixa de 1470 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e verificamos a curva de transmissão do feixe, podendo verificar assim onde houve absorção.

2.4.3 Resultados obtidos:

Na interpretação dos resultados dividimos as amostras em dois grupos. No primeiro figuram as amostras de 1 a 6, (conforme figura 2.4), tais amostras apresentam fases amorfas. No segundo temos as amostras 7 e 8, (conforme figura 2.5), tais amostras apresentaram fase cristalina.

Nos espectros de infravermelho das amostras de 1 a 6, que apresentaram fase amorfa, (ver figura 2.4), identificamos o grupamento PO_4 em estrutura tetraédrica, que consiste em longas cadeias ou anéis de PO_4 [7]. Para isto utilizamos os resultados da literatura [8-13], para interpretar nossos resultados. Muller [10], observou que as absorções do grupo P=O se encontram entre 1282 cm^{-1} e 1205 cm^{-1} para cadeias poliméricas de fosfato.

As bandas de vibração do tipo stretching do P-O⁻ (oxigênio não ponteante), estão em torno de 1150-1050 cm⁻¹ e 950-900 cm⁻¹.

As absorções do grupo P-O-P (oxigênio ponteante) encontram-se na faixa de 800-720 cm⁻¹. As bandas de vibrações abaixo de 600 cm⁻¹ correspondem ao modo bending do PO₄ em vidros fosfatos.

Na figura 2.4, identificamos as seguintes absorções na amostra 1. A absorção de 1300 cm⁻¹ para o grupo P=O, a de 1105 cm⁻¹ e 925 cm⁻¹ para o P-O⁻, a de 760 cm⁻¹ relativa ao P-O-P e a de 475 cm⁻¹ para o PO₄ (vítreo).

A amostra 2 sendo equivalente a amostra 1, exceto pela dopagem de 3 % de Fe₂O₃, não notamos mudança significativa no espectro, mas quando vamos aumentando a concentração de MoO₃, verificamos o desaparecimento das absorções equivalentes ao P=O e ao PO₄, fato que pode ser verificado a partir da amostra 5.

Nas amostras 5 e 6, notamos o surgimento de duas novas absorções, em 570 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹, tais absorções estão associadas provavelmente a formação de MoO₂, podemos verificar isto na figura 2.5, onde temos o espectro do MoO₂, obtidos na literatura[14].

Na figura 2.5 temos os espectros das amostras 7 e 8, e dos cristais de Li₂MoO₄, obtidos a partir do pó de Li₂MoO₄, e MoO₂ [14]. Identificamos na amostra 8 as absorções de 425,465 e 845 cm⁻¹ como absorções equivalentes ao Li₂MoO₄, temos também as absorções de 570 e 650 cm⁻¹ equivalentes a formação de MoO₂. O mesmo é visto na amostra 7 onde temos as ressonâncias em 570 e 650 cm⁻¹ do MoO₂. Verificamos também na amostra 7 a absorção em 1045 cm⁻¹ devido provavelmente a vibração do grupo PO₄ cristalino.[15].

2.5 Conclusões:

Na análise dos difratogramas de raios-x, podemos concluir que ocorrem mudanças na estrutura das amostras quando variamos as concentrações de MoO_3 com P_2O_5 . As amostras de número 1 a 6 (concentração de MoO_3 de 0% a 40%), estão no estado vítreo, a amostra 7 com concentração de 50% de MoO_3 é uma vitro cerâmica e a amostra 8 (60% de MoO_3) é uma cerâmica. Na amostra 8 notamos a formação de Li_2MoO_4 .

Os resultados da espectroscopia infravermelho, mostram que nas amostras vítreas temos os modos característicos dos complexos de fosforo e oxigênio. A introdução de Fe_2O_3 como impureza, não alterou estes modos, entretanto quando substituímos gradativamente o P_2O_5 por MoO_3 , os modos do fosforo dão lugar aos modos do molibdênio.

Nas amostras de 30% e 40% de MoO_3 (5 e 6), verificamos a provável formação de MoO_2 , o mesmo é verificado nas amostras de 50% e 60% de MoO_3 (7 e 8). Já na amostra 8 (60% de MoO_3) identificamos a presença do Li_2MoO_4 , fato este confirmado pela difração de raios-x.

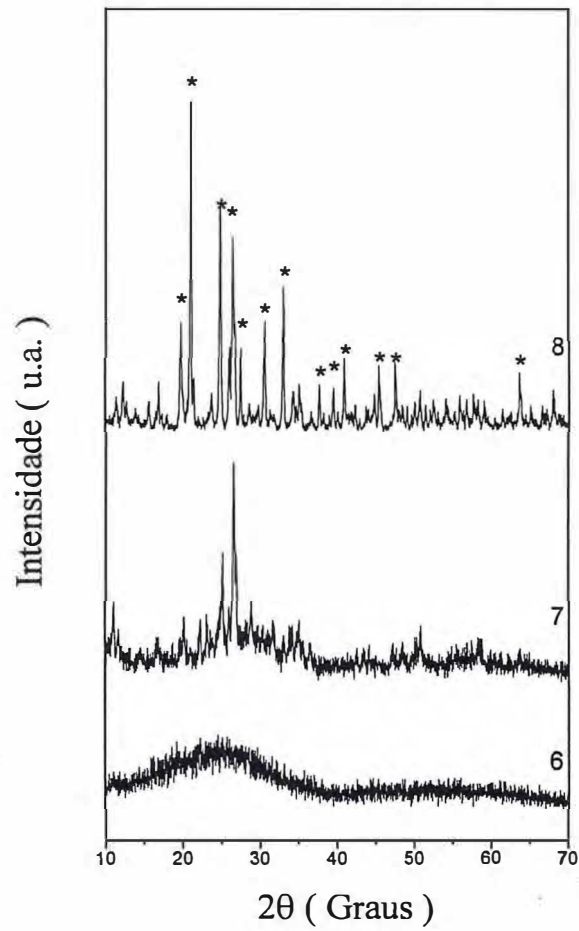


figura 2.3: Difratoograma de raios-x. Cristalização das amostras segundo a composição do óxido de molibdênio:

6 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0,2\text{P}_2\text{O}_5:0.4\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$

7 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0,1\text{P}_2\text{O}_5:0.5\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$

8 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.6\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$

* $\Rightarrow \text{Li}_2\text{MoO}_4$

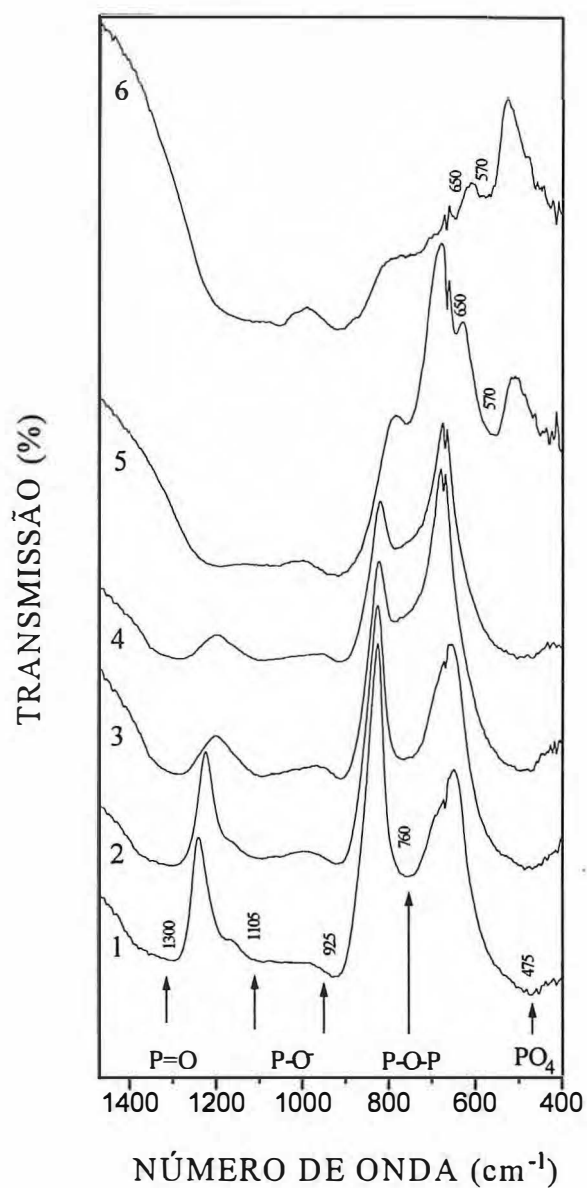


figura 2.4: Espectros de infravermelho das amostras de 1 a 6.

1 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.6\text{P}_2\text{O}_5$; 2 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.6\text{P}_2\text{O}_5:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$; 3 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.5\text{P}_2\text{O}_5:0.1\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$;

4 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.4\text{P}_2\text{O}_5:0.2\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$; 5 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.3\text{P}_2\text{O}_5:0.3\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$;

6 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.2\text{P}_2\text{O}_5:0.4\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$.

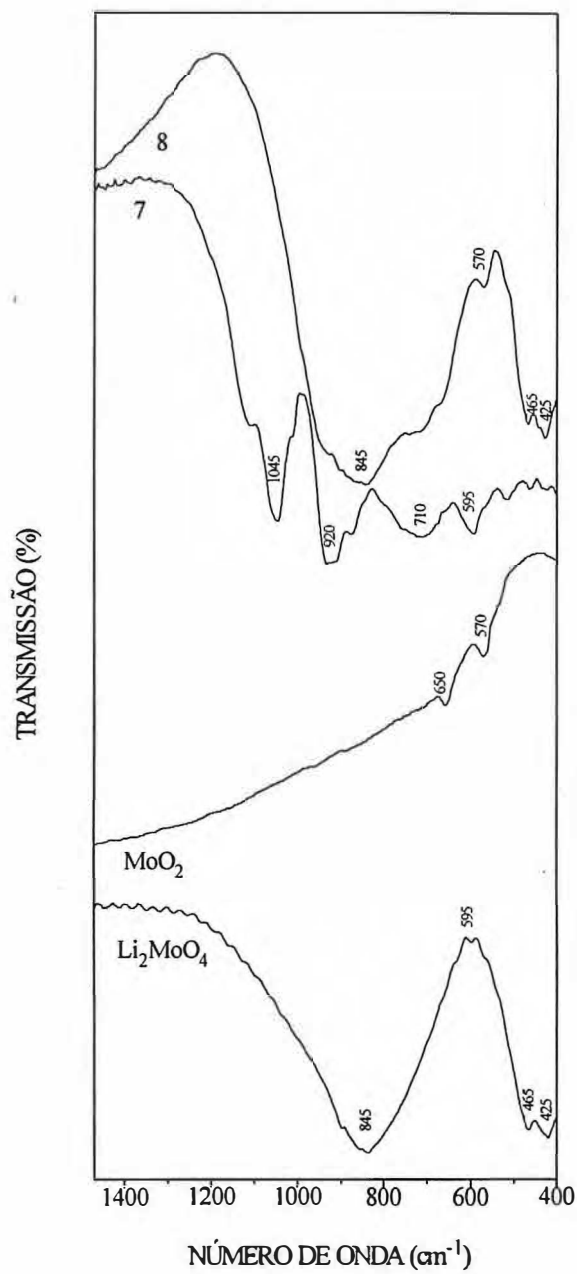


figura 2.5: Espectros infravermelho do Li_2MoO_4 e MoO_2 . E das amostras:

7 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.1\text{P}_2\text{O}_5:0.5\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$; 8 - $0.4\text{Li}_2\text{O}:0.6\text{MoO}_3:0.03\text{Fe}_2\text{O}_3$.

2.6 Referências:

- [1] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, *Jornal of Physics Condensed Matter*, 7, (1995), 9723;
- [2] B. V. R. Choudari, K. L. Tan, W. T. Chia and R. Gopalakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 128, (1991), 18;
- [3] C. Kittel; *Introdução a física do estado sólido*; Guanabara dois; (1978);
- [4] Borges Sodré; *Elementos de cristalografia*; Fundação Calouste Gulbenkian; (1982);
- [5] M. C. Weinberg, D. R. Uhlmann and E. D. Zanotto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, (1989), 2054;
- [6] *Infrared Radiations*, H. L. Hackforth, Mc Gran-Hill, Book Company, (1960);
- [7] C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. J. Tyagaraju, M. Salagram and A. S. R. K. Murthy, *Jornal of Materials Science*, 31, (1996), 1945;
- [8] A. Mogus-MilanKovic, D. E. Day, *Jornal of Non-Cryist. Solids*, 162, (1993), 275;
- [9] D. E. C. Corbridge and Lowe, *J. Chem. Soc. (London) part I*, (1954), 493;
- [10] K. P. Muller; *Glastechn.*, Ber. 42, (3), (1969), 83;
- [11] L. C. Thomas; *Interpretacion of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compouds*, Heiden, London (1974);
- [12] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo and A. S. B. Sombra, *Physica Scripta*, 53, (1996), 104;

- [13] E. B. de Araujo, J. A. M. de Abreu, R. S. de Oliveira, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, submetido *Can. J. Phys.*, (1996);
- [14] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Infrared of inorganics compouds*, Academic Press, San Diego, (1971);
- [15] E. B. Araujo, Tese de Mestrado, UFC, (1995);

Capítulo 3

Espectroscopia Mössbauer

3.1 Fluorescência de ressonância nuclear

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria de diversas formas. Se um fóton de energia alta, da ordem de 10^4 - 10^5 eV (radiação- γ) for absorvido pôr núcleos atômicos, induzindo transições entre níveis nucleares discretos presentes numa rede sólida, sem o recuo destes núcleos, temos aqui o efeito Mössbauer.

Um núcleo fixo decaindo de um estado excitado E_e para um estado fundamental E_f , emite um raio gama de energia $E_\gamma = E_e - E_f$. Um núcleo idêntico que se encontre inicialmente no estado fundamental passará, ao absorver este gama, para o estado excitado. Decorrido um certo tempo, após a absorção, o núcleo poderá decair para o estado fundamental pela transferência direta de energia E_γ às camadas eletrônicas que o envolvem ou pela emissão de um raio gama. O segundo processo chamamos de ressonância nuclear

O estado excitado não tem energia bem definida, pois tal estado tem um tempo de vida τ finito, pelo princípio de incerteza de Heisenberg, isto acarreta em uma indefinição na energia do estado, da ordem de $\Gamma \approx \hbar/\tau$. Já o estado fundamental é estável, tem um tempo de vida longo e portanto uma energia bem definida. Assim estatisticamente num grande número de transições, tem-se uma distribuição de probabilidade de energia em torno da energia média E_0 .

Essa distribuição em ambos os processos de emissão e absorção é dada pela fórmula da Breit-Wigner, ver equação 3.1 [1]:

$$W(E) = \frac{(\Gamma / 2)^2}{(E - E_0) + (\Gamma / 2)^2} \quad (3.1)$$

Cuja curva tem a forma de uma lorentziana, onde Γ é a largura natural de linha na metade de sua intensidade máxima, como vemos na figura 3.1.

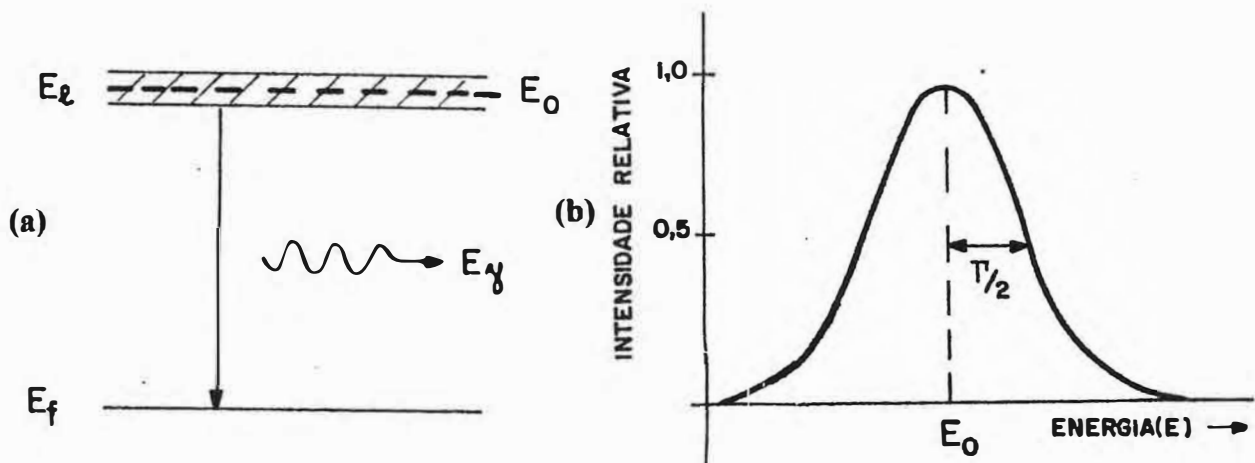


figura 3.1: a) Núcleo decaindo do estado excitado, de energia média E_0 , para o fundamental. b) Distribuição de probabilidade de energia do gama emitido.

Estas transições podem ocorrer entre os mesmos níveis de energia considerando núcleos idênticos fixos e isolados, onde o decaimento com a emissão de um fóton de radiação gama é chamado de fluorescência de ressonância nuclear, ver figura 3.2:

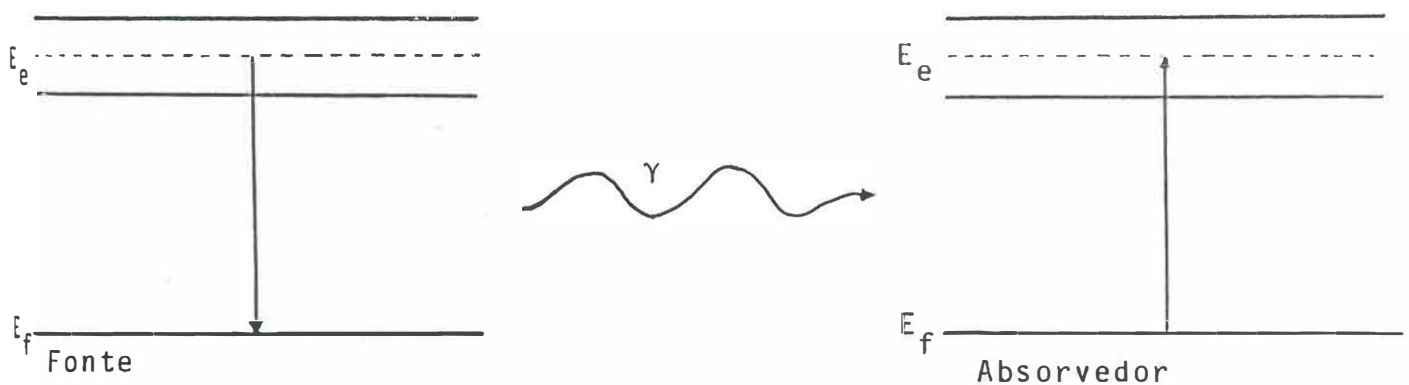


figura 3.2: Representação esquemática dos processos de emissão e absorção.

Consideremos agora a emissão de um raio gama pelo decaimento de um núcleo livre e em repouso de massa “m”, ao emitir o fóton o núcleo recuará para conservar seu momento linear. Pelas leis da conservação da energia e do momento linear, temos [2]:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (3.2)$$

onde $E_0 = E_R + E_\gamma$, sendo E_R a energia de recuo do átomo, vemos que parte da energia da transição é perdida no recuo.

Se considerarmos que o núcleo absorvedor é idêntico ao emissor, está livre e em repouso, ao absorver um fóton de raio gama ele também recuará, pôr isso a energia do fóton para que ocorra a transição deverá ser de $E_\gamma = E_0 + E_R$. Existe portanto uma diferença de $2E_R$ entre a energia da radiação emitida e a energia necessária para que ocorra a absorção ressonante.

Para o caso do ^{57}Fe , onde $E_0=14.4 \text{ KeV}$, encontra-se pela equação 3.2 que $E_R=0,002 \text{ eV}$ e o tempo de vida neste estado é da ordem de $9,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, conseqüentemente o valor de Γ é em torno de $5 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$. Nota-se que $2E_R \gg \Gamma$, impossibilitando assim que ocorra a ressonância entre núcleos livres idênticos, conforme figura 3.3.

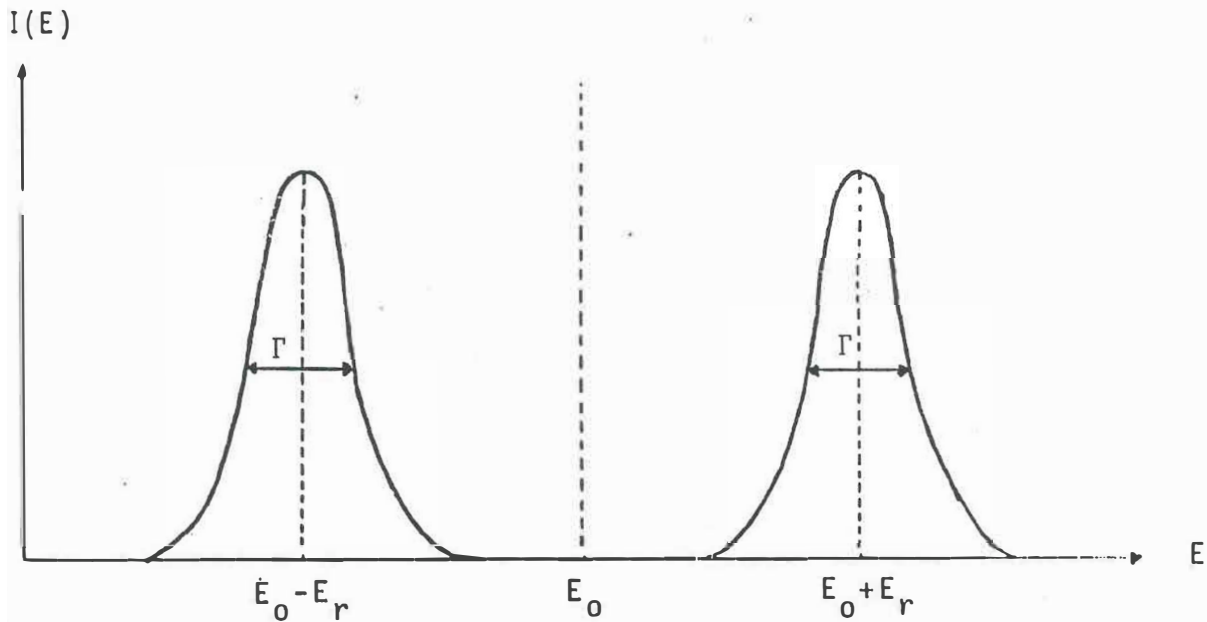


figura 3.3: Curvas de emissão e absorção para núcleos livres.

3.2 O Efeito Mössbauer

Se considerarmos agora átomos fixos, ligados em um sólido amorfo ou cristalino, a energia de recuo na emissão ou absorção não pode ser absorvida de forma arbitrária pela rede, pois do ponto de vista quântico o estado de vibração da rede muda apenas se absorver valores discretos de energia.

Se a energia de recuo (que deve ser menor que a de ligação química), coincidir com um dos modos de vibração da rede, ocorrerá a propagação de fônons, caso contrário o momento é transferido para a rede como um todo, sendo, portanto desprezível a energia de recuo, pois a massa da rede para fins práticos é infinita e relação a do átomo. Temos então a emissão e absorção de gama livre de recuo, o que consiste no efeito Mössbauer, a análise é idêntica aquela feita para núcleos fixos, ver figura 3.2.

3.3 O Espectro Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer requer basicamente de uma fonte de radiação, um absorvedor e um detetor. Consideremos uma fonte sólida, fixa, constituída de átomos excitados emissores de radiação gama, onde os raios- γ carregam a própria energia de desexcitação (emissão sem recuo). Se considerarmos um material absorvedor com átomos idênticos aos da fonte e fixos na mesma matriz, mas no estado fundamental, a radiação incidente pode ser absorvida sem recuo. Temos aqui o efeito Mössbauer espontâneo, pois a ressonância ocorre espontaneamente.

Mas se os átomos emissores e absorvedores estão em ambientes físicos diferentes, ocorrerá alterações nos níveis de energia nucleares devido a esta vizinhança, nestes átomos, de forma que a energia de transição entre os mesmos níveis dos átomos emissores e absorvedores serão agora diferentes, conforme figura 3.4.

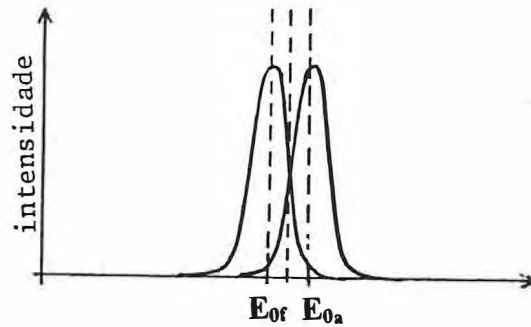


figura 3.4: Distribuições de energia de transição entre os mesmos níveis para átomos emissores e absorvedores idênticos mas em vizinhanças diferentes. E_{0f} =energia de transição dos átomos emissores, E_{0a} =energia de transição dos átomos absorvedores.

Para compensar isto colocamos a fonte para vibrar dentro de certos limites de velocidades, de forma que a energia da radiação emitida sofrerá um deslocamento por efeito Doppler de primeira ordem dado por:

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_{\gamma}$$

(3.3)

Temos então que a energia $E_{\gamma}v/c$ restaura a absorção ressonante para núcleos idênticos com vizinhanças diferentes. Fazemos então uma varredura na velocidade da fonte onde os raios gama que tiverem a energia de transição dos átomos absorvedores serão absorvidos.

Podemos então montar um espectro de absorção em termos da velocidade da fonte, como é visto na figura 3.5.

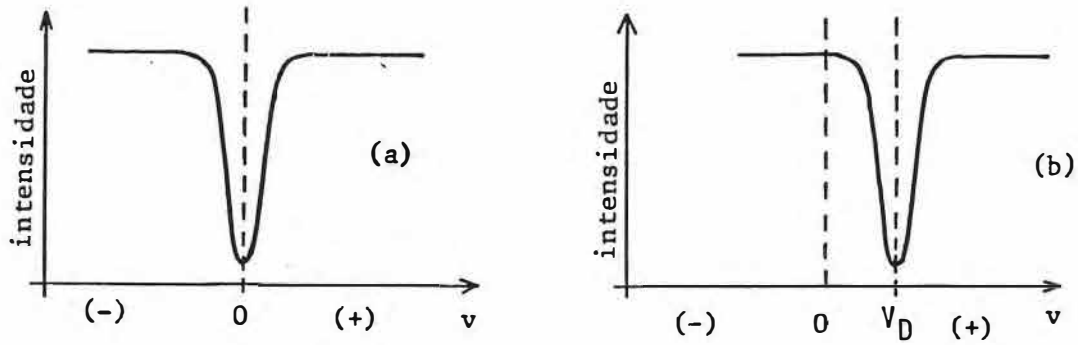


figura 3.5: Espectros de absorção ressonante. a) Átomos emissores e absorvedores em vizinhanças idênticas. b) Átomos em vizinhanças diferentes.

No nosso caso utilizamos uma fonte de ^{57}Fe , proveniente do ^{57}Co radioativo onde temos seu decaimento mostrado na figura 3.6, tomamos apenas a transição de 14.4 KeV para a ressonância devidos as suas características de baixa energia de recuo e pequena largura de linha [3].

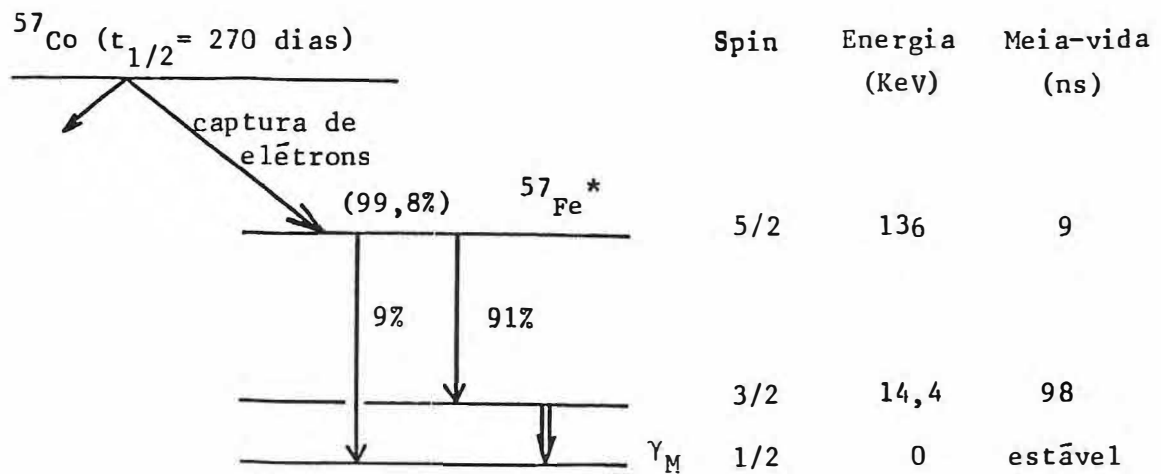


figura 3.6: esquema do decaimento de ^{57}Co radioativo [1].

3.4 Interações Hiperfinas

Já mencionamos que o ambiente físico nas vizinhanças de um átomo em um sólido modifica os níveis de energia do núcleo atômico. Isto resulta de interações de campos elétricos e magnéticos existentes na região do átomo, com o núcleo atômico. Abaixo definiremos as interações estudadas.

3.4.1 Deslocamento Isomérico (δ)

A interação colombiana entre os elétrons do sítio nuclear e o núcleo (considerando-o como uma esfera uniformemente carregada), alteram os níveis de energia do núcleo, isto ocorre porque existe uma probabilidade finita dos elétrons estarem na região do núcleo. Esta alteração é diferente para os estados fundamental e excitado,

pois a distribuição de carga nuclear é diferente nestes dois estados, e também difere para núcleos situados em materiais diferentes (vizinhança), ver figura 3.7. O deslocamento isomérico (δ) é a diferença de energia entre as transições dos núcleos emissor e absorvedor, e pode ser estimado na equação 3.4 [4]:

$$\delta = E_0^a - E_0^f = \left(\frac{2\pi}{5}\right) 2e^2 (R_{ex}^2 - R_{fu}^2) \left(|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_f^2 \right) \quad (3.4)$$

onde R_{ex} e R_{fu} correspondem aos raios nucleares nos estados excitados e fundamental respectivamente, e $|\Psi(0)|_a^2$ e $|\Psi(0)|_f^2$ correspondem a densidade de probabilidade esféricamente simétrica de elétrons nos núcleos absorvedores e emissores respectivamente.

Como o deslocamento isomérico depende da matriz que o isótopo Mössbauer está difundido, expressamos seu valor em relação ao centro do espectro do ferro metálico. Podemos então verifica-lo experimentalmente pelo deslocamento do centróide do espectro mössbauer, conforme figura 3.7.

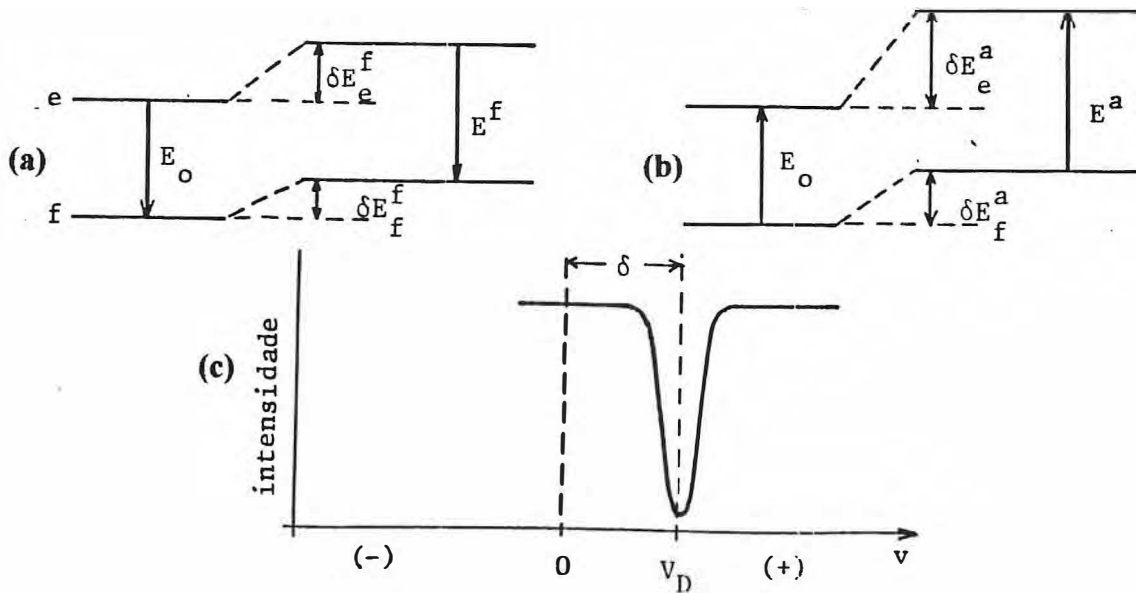


figura 3.7: Alteração nos níveis de energia nuclear devido a presença de elétrons no núcleo. a) emissor, b) absorvedor, c) deslocamento isomérico.

3.4.2 Desdobramento Quadrupolar (Δ)

Se considerarmos agora que a carga do núcleo não tem mais simetria esférica, como é o caso de spin nuclear $I > 1/2$, o que implica em contribuições de momento de quadrupolo.

A interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico no núcleo, ocasionará um desdobramento ou distorção dos níveis nucleares. O gradiente de campo elétrico é devido aos elétrons do próprio átomo ou a cargas externas ao átomo.

No ^{57}Fe o estado excitado $I=3/2$ tem momento de quadrupolo não nulo e é desdobrado em dois níveis, com $m = \pm 3/2$ e $m = \pm 1/2$. O espectro mössbauer consiste em duas linhas separadas de ΔE_q , duplete quadrupolar, com seu centro deslocado de “ δ ” em relação ao zero de velocidade, conforme pode ser visto na figura 3.8 [5].

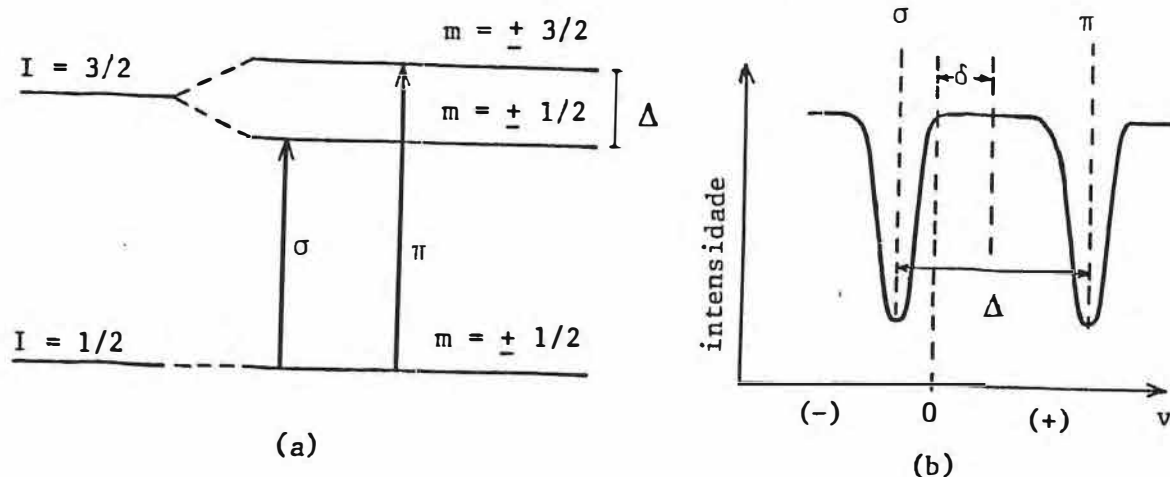


figura 3.8: Desdobramento quadrupolar. a) Níveis de energia, b) Linhas de absorção ressonantes no espectro mössbauer.

3.5 Procedimento experimental

Todos os parâmetros relativos ao efeito mössbauer foram obtidos com o uso de equipamentos em geometria de transmissão. As medidas foram feitas a temperatura ambiente e na forma de pó, onde cada amostra continha 2 mg de Fe/cm². Para a obtenção dos parâmetros Mössbauer, foi utilizado o programa (Normos) de ajuste das distribuições de probabilidades, este programa utiliza uma série de dubletos Lorentzianos para o desdobramento quadrupolar com largura de linha e deslocamento isomérico fixos, e calcula a contribuição de cada curva para o espectro de absorção utilizando o método dos mínimos quadrados. Todos os deslocamentos isoméricos são dados relativamente ao ferro metálico (α -Fe). Um diagrama de blocos representando o equipamento utilizado é mostrado na figura 3.9.

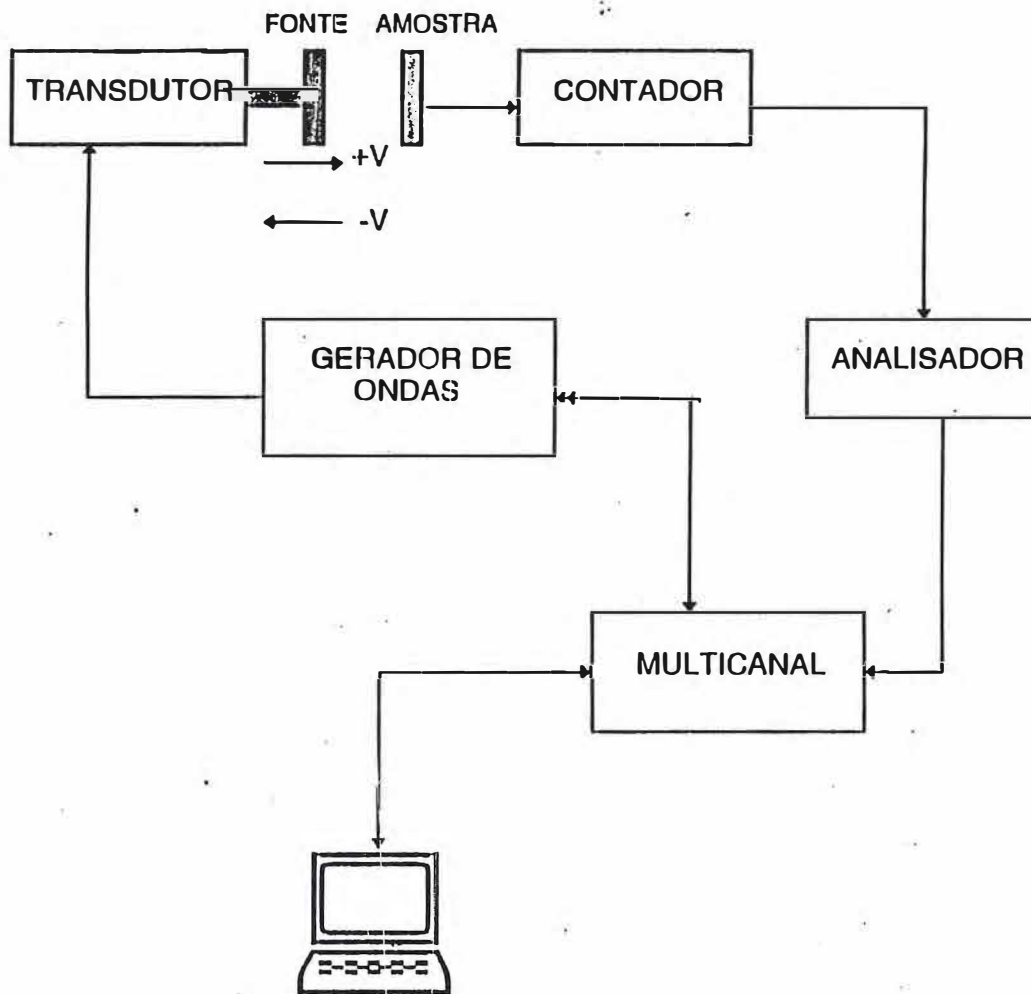


figura 3.9: Diagrama em blocos representando o equipamento Mössbauer.

3.6 Resultados e discussões

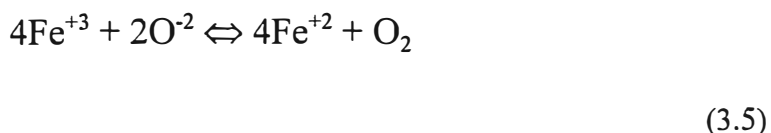
Na figura 3.10 vemos os espectros Mössbauer e suas respectivas distribuições de desdobramentos quadrupolares para as amostras de 2 a 8, (concentração de MoO_3 variando de 0% a 60%, todas com Fe_2O_3). Os espectros podem ser interpretados como a superposição de dois dupletos largos. Na figura 3.10 podemos observar a presença de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} em todas as amostras (tabela 3.1)[6]. Foram usados um conjunto de 60 dubletos lorentzianos no ajuste, 15 para ajustar a contribuição devida ao Fe^{+3} e 45 devida ao Fe^{+2} . A largura média das lorentzianas foi fixada em 0.22 mm/s (FWH), típica do ferro padrão.

Na tabela 3.1 estão os parâmetros Mössbauer, deslocamento isomérico (δ), o valor mais provável do desdobramento quadrupolar ($\Delta_{\text{máx}}$) e a população relativa obtida no ajuste, nas amostras de 2 a 8. De acordo com Dyar [7] os íons Fe^{+3} que apresentam os parâmetros Mössbauer de deslocamento isomérico (δ) com valores entre 0.35 e 0.55 mm/s, relativos ao ferro metálico, estão em uma coordenação octaédrica, ao passo que se δ está entre 0.20 e 0.30 mm/s os íons estão em uma coordenação tetraédrica. Já os íons de Fe^{+2} com δ acima de 1 mm/s estão em coordenação octaédrica, se δ estiver abaixo de 1 mm/s os íons estarão numa coordenação tetraédrica.

O parâmetro Mössbauer desdobramento quadrupolar (Δ) também avalia a coordenação dos íons, de acordo com Montenero [8] e Zhongshen [9], entretanto é observado [20] que a coordenação precisa ser primariamente determinada através dos valores de δ . [7,10-11]

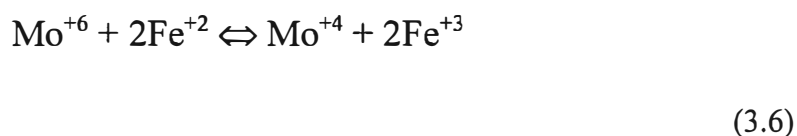
Na figura 3.10, temos as distribuições de probabilidade dos dubletos lorentzianos versus os desdobramentos quadrupolares dos íons Fe^{+3} e Fe^{+2} nas amostras de 2 a 8.

Baseados nos valores da tabela 3.1 e nos espectros da figura 3.10, verificamos que na amostra 2 notamos a presença de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , como é esperado em vidros fosfatos dopados com ferro de acordo com E. Day [12] e E.B. de Araujo [10]. Vemos que ambos estão em uma simetria octaédrica, com uma distribuição quadrupolar bem larga (fig.3.10), indicando que o sítio é bastante deformado (vidro). Levando em consideração que o formador de estrutura é o fósforo, que se encontra em simetria tetraédrica, então o ferro está entrando fora da estrutura, fazendo o papel de deformador. O surgimento do íon de Fe^{+2} provavelmente deve-se ao equilíbrio redox entre Fe^{+2} e Fe^{+3} no processo de fusão (vide equação 3.5).



Ao acrescentarmos molibdênio amostra 3, a população do íon Fe^{+2} diminui acentuadamente, provavelmente pelo fato de que o molibdênio que inicialmente estava no estado de oxidação +6 (MoO_3), reduz-se provavelmente para Mo^{+3} , Mo^{+4} ou Mo^{+5} , que são reportados na literatura como possíveis estados de oxidação [13].

No nosso material conseguimos detectar a provável presença de MoO_2 , que representa o Mo^{+4} (vide capítulo 2). Desta maneira a redução do molibdênio proporciona a oxidação do ferro de Fe^{+2} para Fe^{+3} , conforme equação 3.6.



Verificamos que na amostra 3 a grande maioria do ferro é Fe^{+3} , e encontra-se em uma coordenação octaédrica.

Com o aumento da concentração de molibdênio, podemos ver na fig.3.10, que o valor do desdobramento quadrupolar diminui, e a distribuição de quadrupolos vai se estreitando, indicando que o Fe^{+3} , caminha para uma simetria octaédrica mais homogênia, principalmente nas amostra 7 e 8, o estreitamento da distribuição de quadrupolos indica que a amostra está cristalizando.

Quanto ao Fe^{+2} , ele volta a aumentar seu percentual na ultima amostra “8”, onde verificamos que ele apresenta uma distribuição bastante larga e um valor de desdobramento quadrupolar relativamente baixo, indicando que ele se encontra provavelmente em uma simetria octaédrica bastante distorcida. Quanto ao aumento de seu percentual, foi verificado na difração de raios-x e na espectroscopia infravermelho, o surgimento de Li_2MoO_4 na amostra 8. Nesta amostra o molibdênio novamente se encontra no estado de oxidação +6, indicando que ocorreu o oposto, o molibdênio oxidou-se, reduzindo o ferro, ver eq. 3.6.

3.7 Conclusões

Verificamos a presença de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} em coordenação octaédrica, em todas as amostras.

Verificamos um estreitamento da distribuição de quadrupolo relativa ao Fe^{+3} , nas amostras 7 e 8, indicando que o ferro está em uma coordenação octaédrica mais arrumada, provavelmente devido a cristalização das amostras, como foi determinado no capítulo 2.

Amostra	Site	Δ_{\max} mm/s	δ mm/s	Area (%)
2	Fe⁺²	2.34	1.29	63
	Fe⁺³	0.71	0.34	37
3	Fe⁺²	-----	1.10	13
	Fe⁺³	0.54	0.39	87
4	Fe⁺²	-----	1.07	11
	Fe⁺³	0.71	0.39	89
5	Fe⁺²	-----	1.02	12
	Fe⁺³	0.71	0.38	88
6	Fe⁺²	-----	0.97	19
	Fe⁺³	0.54	0.36	81
7	Fe⁺²	-----	1.07	22
	Fe⁺³	0.53	0.39	78
8	Fe⁺²	0.90	1.03	35
	Fe⁺³	0.54	0.36	65

tabela 3.1: Parâmetros Mössbauer obtidos com um programa de ajustes das distribuições de probabilidades (Normos). Onde temos, os valores mais prováveis de desdobramento quadrupolar (Δ_{\max}), deslocamento isomérico (δ) e área de absorção relativa (%). As medidas de δ são relativas ao ferro metálico. O erro médio no δ e Δ_{\max} foi de 10^{-2} mm/s.

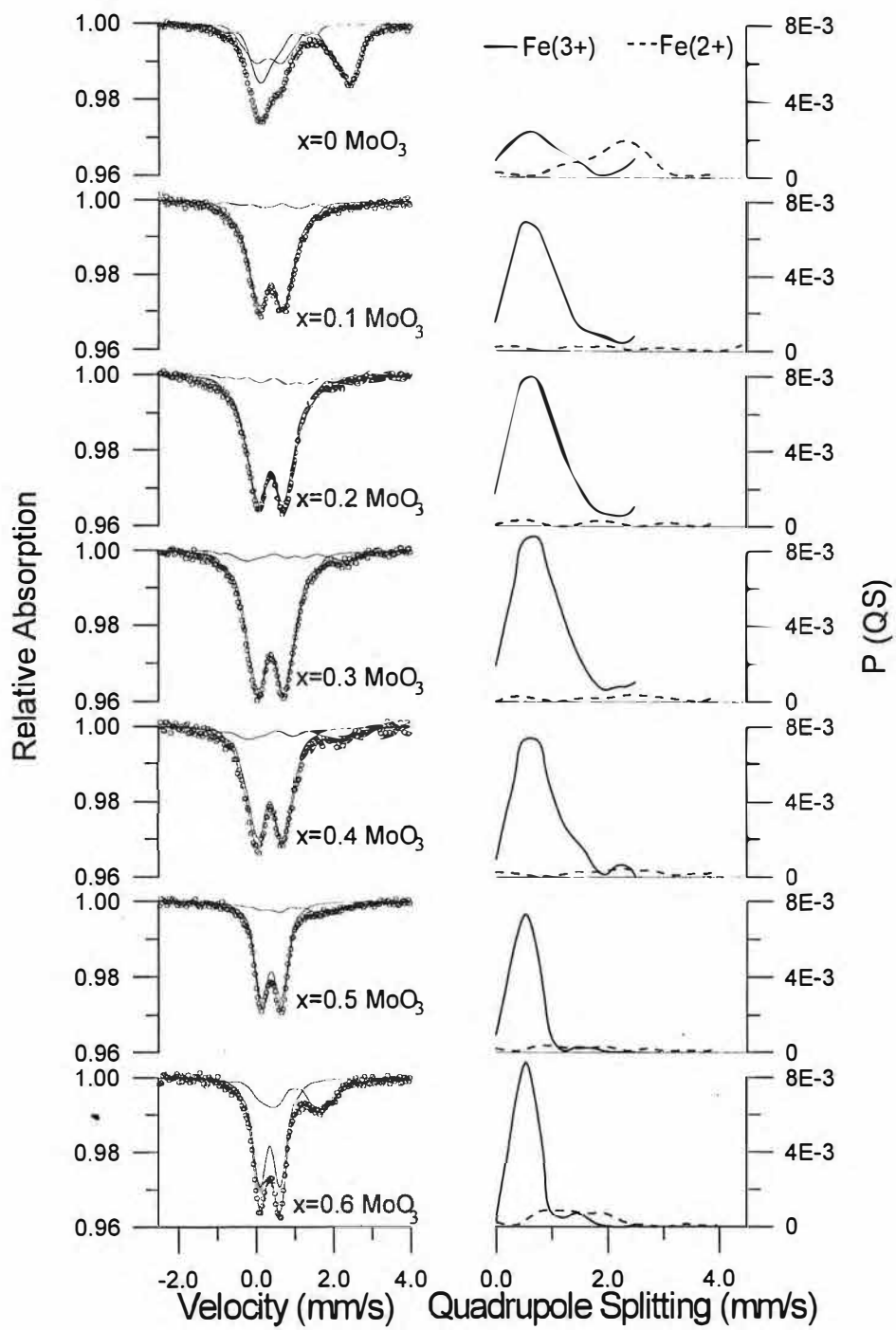


figura 3.10: Espectros de absorção Mössbauer das amostra de 2 a 8, e suas respectivas distribuições de probabilidades dos desdobramentos quadrupolares do Fe^{+2} e Fe^{+3} .

3.8 Referências:

- [1] U. Gonser, Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy, vol. 5, Springer Verlag, Berlin, (1975);
- [2] H. A. Maia, Tese de doutorado, CBPF, (1985);
- [3] H. Lustig, Am Journ. of Physics, 29, (1961), 1;
- [4] G. K. Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and applications, (Academi Press, N.Y.), (1964);
- [5] V. I. Goldanski and E. F. Makarov, "Fundamentals of Gamma Resonance Spectroscopy" in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, (Academy Press. N.Y.), (1971);
- [6] C. R. Kurkjian and E. A. Sisety, Phys. Chem. Glasses, 9, (1968), 73;
- [7] M. D. Dyar, J. Am. Ceram. Soc., C-160, (1986), 69;
- [8] A. Montenero, M. Friggeri, D. C. Giori, N. Belkhiria and L. D. Pye, J. Non-Cryst. Solids, 84, (1986), 45;
- [9] Z. Zhongshen, Y. Yisong, H. U. Zhimin, L. Rongchuan, X. Yuanfu, W. Shuxin, J. Non-Crist. Solids, 84, (1986), 34;
- [10] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo and A. S. B. Sombra, Physica Status Solid, (B), 197, (1996), 231;
- [11] J. A. M. de Abreu, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo, R. S. Figueiredo and A. S. B. Sombra, submetido a Physics Status Solid, (B), (1996);
- [12] A. Mogus-Milankovic and D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 162, (1993), 275;
- [13] J. Wong and C. A. Angell, Glass Struture by Spectroscopy, Marcel Dekker inc. N.Y, (1976).

Capítulo 4

Correntes termicamente estimuladas

4.1 Considerações iniciais

Quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico externo, ele se polariza [1], tal polarização envolve o deslocamento macroscópico e microscópico de cargas. Existem quatro tipos básicos de polarização em dielétricos, onde todos contribuem para a polarização total [2].

- Polarização eletrônica

Ocorre uma deformação na nuvem eletrônica dos átomos.

- Polarização atômica

Corresponde ao deslocamento dos átomos nas moléculas com ligação heteropolar.

- Polarização dipolar ou orientacional

Ocorre em moléculas polares (tem dipolo permanente) e em dipolos iônicos, tais dipolos tendem a se orientar na direção do campo elétrico externo. Tal polarização geralmente ocorre quando existem vacâncias no material.

- Polarização interfacial

Tal polarização mais conhecida como "Polarização de Maxwell-Wagner-Sillas (MWS polarization) é encontrada em sistemas com estrutura heterogênea. É caracterizada pelo acúmulo de cargas, ocasionada por um bloqueio em suas interfaces.

4.2 TSDC

Para estudar os mecanismos de polarização e despolarização em dielétricos, foi utilizado a técnica de TSDC [3-5] (Termally Stimulated Depolarization Current).

No TSDC aplicamos um campo elétrico constante a uma dada temperatura fixa, por determinado tempo, polarizando o material, baixamos a seguir a temperatura até a de nitrogênio líquido (77 K) congelando a polarização, retiramos o campo e começamos a aquecer o material em uma determinada taxa constante. Com acréscimo da temperatura verificamos picos de corrente induzida devido a despolarização no material.

4.3 Modelo dipolar

4.3.1 Considerações iniciais

No desenvolvimento do modelo de relaxação dipolar, utilizamos um duplo poço de potencial conforme mostra a figura 4.1. Em tal modelo descrevemos a variação das populações N_1 e N_2 com o tempo, em função de suas taxas de variação por unidade de tempo “ ω_1 ” e “ ω_2 ”, conforme a equação 4.1.

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -\omega_1 N_1 + \omega_2 N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} = \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2 \end{cases}$$

(4.1)

sendo “ ω_1 ” o percentual da população N_1 que salta para N_2 por unidade de tempo, o mesmo raciocínio vale para “ ω_2 ”. Da equação 4.1 vemos que $N_1 + N_2 = N_T$ (constante).

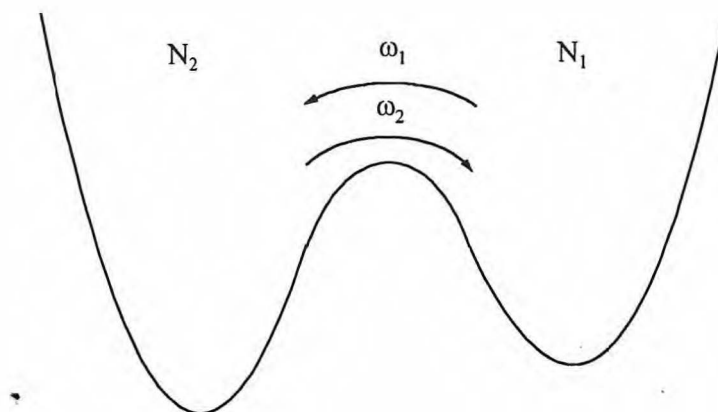


figura 4.1: Esquema de um duplo poço de potencial genérico.

O equilíbrio de um sistema descrito pela equação 4.1 é alcançado quando:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0$$

ou seja:

$$N_{1e} \cdot \omega_1 = N_{2e} \cdot \omega_2 \quad (4.2)$$

onde N_{1e} e N_{2e} são as populações de equilíbrio de N_1 e N_2 respectivamente, ver fig.4.1.

A solução da equação 4.1 é :

$$\frac{dN_2}{dt} = (N_{2e} - N_{20}) \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \quad (4.3)$$

sendo N_{20} a população inicial de N_2 antes de ocorrer a transição, e “ τ ” o tempo de relaxação dado por:

$$\tau = \frac{1}{\omega_1 + \omega_2} \quad (4.4)$$

com base nestes resultados iremos estudar duas situações particulares para o poço da fig. 4.1.

4.3.2 Polarização e despolarização

Se imaginarmos o material como um dielétrico com vários dipolos permanentes orientados de forma aleatória, em tal material a polarização será zero. Se aplicarmos um campo elétrico externo, os dipolos tenderão a alinhar-se com o campo, gerando uma polarização “ \vec{P} ”, onde:

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (4.5)$$

sendo N o número de dipolos por unidade de volume e \vec{p} o momento de dipolo elétrico.

Ao aplicarmos o campo ocorrerá uma variação na polarização, e teremos uma corrente de polarização dada por:

$$\vec{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (4.6)$$

Como os dipolos estão ordenados de forma aleatória, tomemos então o valor da polarização para uma certa direção e sentido que forme um ângulo “ θ ” com uma direção e um sentido definida por preferencial, ver figura 4.2.

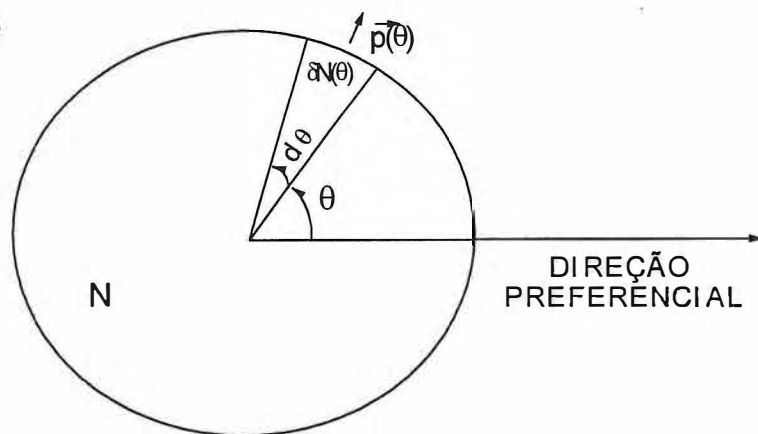


figura 4.2: Representação esquemática dos dipolos em um dielétrico.

Teremos então uma população de δN dipolos por unidade de volume no espaço entre θ e $\theta+d\theta$ conforme fig. 4.2., de forma que a polarização nesta região de acordo com a eq. 4.5 será de:

$$\delta \vec{P}(\theta) = \delta N(\theta) \cdot \vec{p}(\theta) \quad (4.7)$$

Como os dipolos estão uniformemente distribuídos, a densidade de probabilidade de encontrarmos dipolos em um dado ângulo θ é constante, de forma que:

$$\delta N(\theta) = \frac{N}{2\pi} d\theta \quad (4.8)$$

sendo N o número de total de dipolos por unidade de volume.

Se considerarmos inicialmente duas populações nas regiões de $\theta=0$ e $\theta=\theta_0$, pela equação 4.8 vemos que estas populações são iguais. Uma forma de representarmos isto é pela figura 4.3.

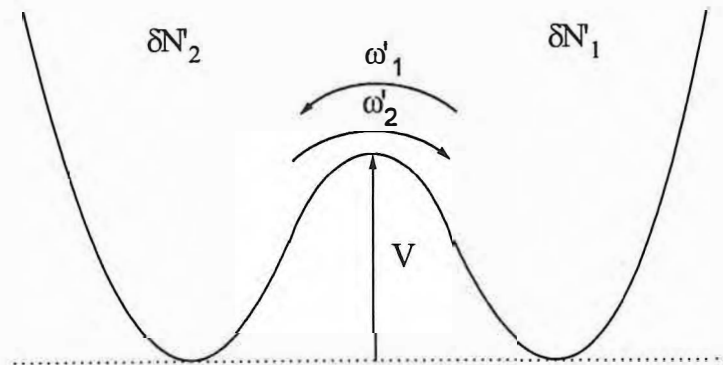


figura 4.3: Duplo poço de potencial simétrico.

onde $\delta N'_2$ é a população em $\theta=0$ e $\delta N'_1$ a população em $\theta=\theta_0$, com o sistema em equilíbrio. Temos que a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer um salto, no poço da fig. 4.3 é dada por [6]:

$$\begin{cases} \omega_1' = \nu_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \\ \omega_2' = \nu_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \end{cases} \quad (4.9)$$

sendo ν_0 a frequência natural de vibração do dipolo, ou a frequência tentativa, sendo V a altura da barreira de potencial. Vemos que $\omega_1' = \omega_2'$ o que determina que no equilíbrio as populações sejam iguais, conforme eq. 4.2. Se aplicarmos um campo na direção e sentido da preferencial conforme fig.4.2, os dipolos tenderão a alinhar-se com o campo, de forma que aumentará a população em $\theta=0$, oriunda de $\theta=\theta_0$. Uma forma de representarmos isto é pelo poço de potencial da fig 4.4.

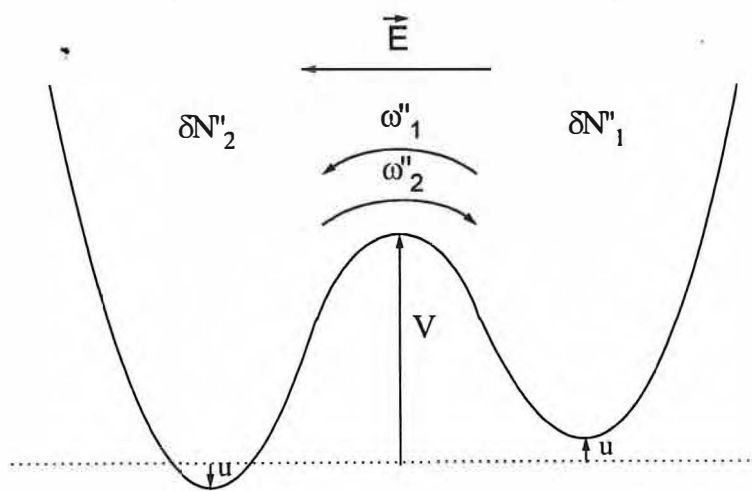


figura 4.4: Alteração do duplo poço simétrico pelo campo elétrico.

sendo u a variação no potencial devido ao campo. As novas taxas de salto serão:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega''_1 = \nu_0 \cdot e^{-\frac{(V-u)}{kT}} \\ \omega''_2 = \nu_0 \cdot e^{-\frac{(V+u)}{kT}} \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Tal situação representa uma polarização da população de dipolos da região de $\theta=\theta_0$, sendo que a população inicial era δN^* . O módulo da densidade de corrente para esta polarização é dada, conforme eq. 4.6 e 4.7 por:

$$\delta J(\theta_0) = \frac{\partial \delta N(\theta_0)}{\partial t} \cdot p \quad (4.11)$$

sendo p o módulo do momento de dipolo, e $\delta N(\theta_0)$ a população dependente do tempo na região de $\theta=\theta_0$.

Com sistema sem o campo aplicado representado pela fig.4.3, temos que as populações de equilíbrio são $\delta N'_{1e} = \delta N'_{2e} = \delta N = \delta N_T/2$, pois as populações iniciais são as mesmas para qualquer θ . De forma que quando o campo é aplicado teremos que as novas populações de equilíbrio, conforme equações 4.2 e 4.10, que serão:

$$\begin{cases} \delta N''_{1e} = \delta N \cdot e^{-\frac{u}{kT}} \\ \delta N''_{2e} = \delta N \cdot e^{\frac{u}{kT}} \end{cases}$$

(4.12)

considere $u \ll kT$.

A variação da população δN_2 com o tempo na polarização pode ser dada pela equação 4.3, como:

$$\frac{d\delta N''_2}{dt} = (\delta N''_{2e} - \delta N''_{20}) \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}$$

(4.13)

sendo $\delta N''_{20} = \delta N''_{2e}$.

Das equações 4.11, 4.12, sendo $\delta N(\theta_0)$ representado pela 4.13, temos:

$$\delta J(\theta_0) = \frac{u}{kT} \cdot \delta N \cdot p \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}$$

(4.14)

Temos que a variação de energia nos dipolos causada pelo campo é dada por:

$$2u = E \cdot p \cdot (1 - \cos \theta_0)$$

(4.15)

sendo E o módulo do campo elétrico e p o módulo do momento de dipolo.

O tempo de relaxação para o poço da fig.4.3 usando a eq. eq.4.4 é dado por:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{V}{kT}} \quad (4.16)$$

onde o tempo de relaxação da fig.4.4 pode ser aproximado para a eq. 4.16, sendo $\tau_0 = 1/2v_0$.

Substituindo as eq. 4.15 e 4.16 na equação 4.14, levando em consideração que $I=J/A$, sendo A a área da seção pela qual passa a corrente I, temos:

$$\delta I(\theta_0) = \frac{A \cdot E \cdot p^2}{kT} \cdot \delta N \cdot (1 - \cos \theta_0) \cdot v_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.17)$$

A equação 4.17 representa a corrente devido a polarização dos dipolos na região de $\theta=\theta_0$. Temos que δN^* representa a população inicial em uma dada região $\theta=\theta_0$, que é a mesma para qualquer outra região. Se substituirmos a eq. 4.8 na 4.17 e integrarmos em todos o espaço, teremos que a corrente devido a polarização de todos os dipolos será dada por [7]:

$$I = \frac{A \cdot E \cdot p^2 \cdot N}{kT} \cdot v_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.18)$$

sendo N o número de dipolos por unidade de volume.

Para calcularmos agora a corrente de despolarização, que seria a corrente gerada pela despolarização dos dipolos após retirarmos o campo, teremos que considerar como situação inicial o sistema em equilíbrio com um potencial da fig.4.4,

onde após retirarmos o campo ele cai para a fig. 4.3. As taxas a serem usadas serão as da eq.4.9. Se refizemos os mesmos cálculos, verificaremos que a corrente de descarga será idêntica a da eq.4.18, mostrando portanto comportamento idêntico a corrente de polarização.

Salientamos aqui que a corrente varia com o tempo juntamente com a temperatura, se considerarmos que a variação da temperatura seja linear com o tempo, teremos que:

$$T = T_0 + \alpha \cdot t \quad (4.19)$$

sendo T_0 a temperatura inicial.

Fazendo uma mudança de variável para a temperatura, de forma que representemos o tempo por, $t = \int_0^t dt$, e da eq.4.19, $dt = \frac{1}{\alpha} dT$. Substituindo na eq.4.18, teremos que [7-8]:

$$I(T) \cong \frac{A \cdot E \cdot p^2 \cdot N \cdot \nu_0}{kT} e^{-\frac{E_{at}}{kT}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{\tau_0 \alpha} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_{at}}{kT}} dT\right) \quad (4.20)$$

consideramos aqui que a altura da barreira de potencial V pode ser considerada como a energia de ativação E_{at} do processo.

É importante salientar que este é um modelo para relaxação dipolar em dielétricos e que cada mecanismo de despolarização exhibe um pico de corrente da forma da equação 4.20 [9-10].

Se diferenciarmos a equação 4.20 com a temperatura e igualarmos a zero, com a devida aproximação, encontraremos a temperatura do pico de despolarização:

$$T_p = \sqrt{\frac{E_{at}}{k} \alpha \tau_0 e^{\frac{E_{at}}{kT}}}$$

(4.21)

4.4 Procedimento experimental

As amostras foram cortadas no formato de uma placa plana e fina de faces paralelas, interpostas entre dois eletrodos, os quais foram pintados com uma cola de prata, para minimizar os efeitos de interface. O arranjo pode ser associado a um capacitor de placas paralelas.

As amostras apresentaram as seguintes dimensões, após o corte e polimento, sendo A a área da face e d a espessura:

Amostra 1: A=35.3 mm² ; d=0.90 mm

Amostra 2: A=77.0 mm² ; d=0.86 mm

Amostra 3: A=46.7 mm² ; d=0.63 mm

Amostra 4: A=58.8 mm² ; d=0.86 mm

Amostra 5: A=47.0 mm² ; d=0.49 mm

Amostra 6: A=28.0 mm² ; d=0.77 mm

Amostra 7: A=25.0 mm² ; d=0.90 mm

Amostra 8: A=23.0 mm² ; d=0.53 mm

Nas medidas de TSDC e utilizamos os seguintes equipamentos:

- 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;
- Aquecedor.

o arranjo está esquematicamente representado na figura 4.5.

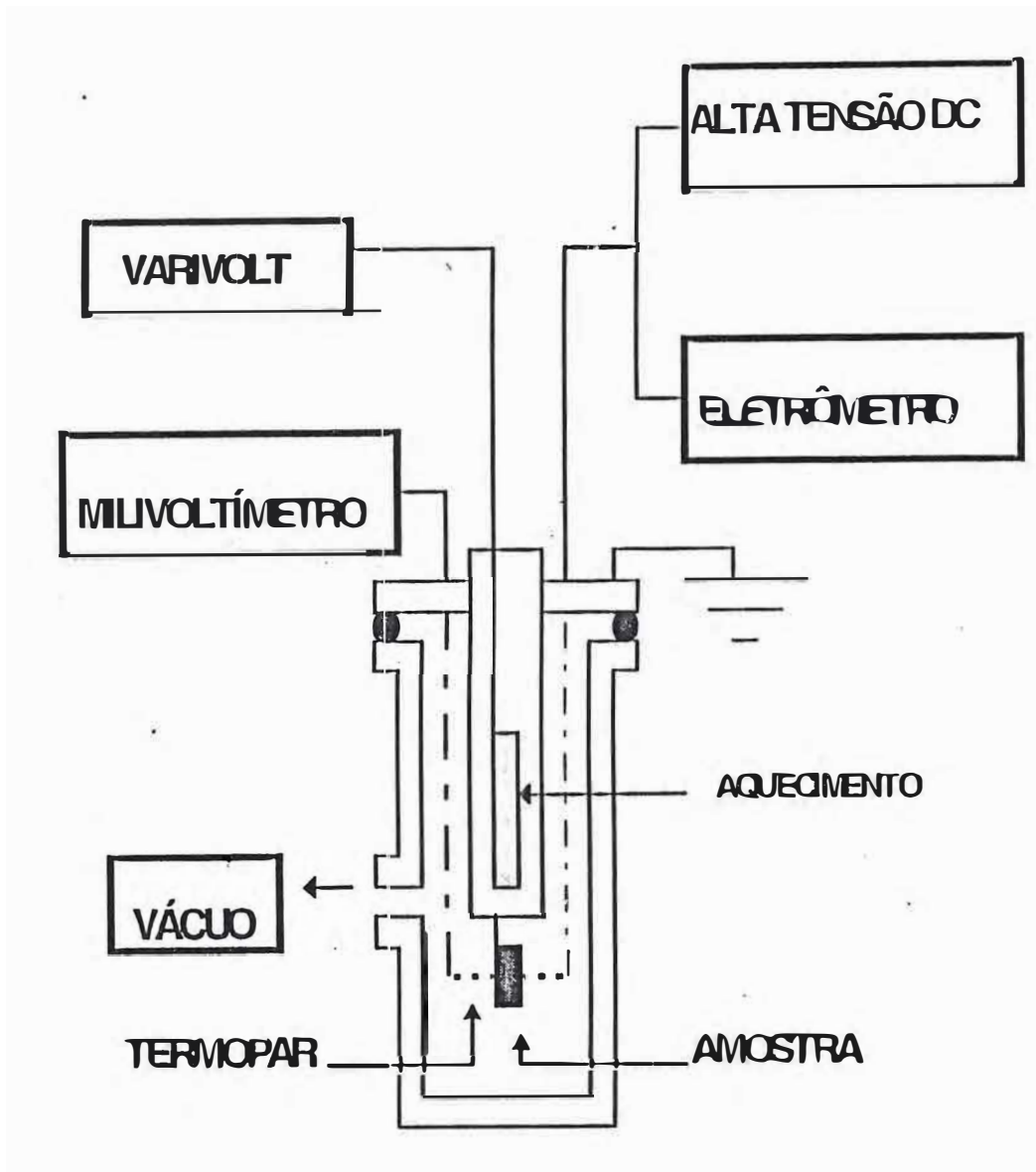


figura 4.5: Arranjo dos equipamentos usados no TSDC e TSPC.

No procedimento experimental do TSDC, a amostra no interior do criostato com um vácuo da ordem de 10^{-5} mbar, aplicamos um campo polarizante E_p durante um tempo t_p , resfriamos a seguir indiretamente com nitrogênio líquido e aguardamos um dado tempo até o sistema estabilizar a temperatura em torno de 77 K. Removemos o campo e conectamos o eletrômetro para posterior medida da corrente, aquecemos a amostra a uma taxa linear de 7 K/min (α) em média. A taxa de aquecimento foi determinada, pelo perfil do aquecimento conforme figura 4.6. A temperatura é medida pelo termopar que é posto próximo a amostra, a taxa de aquecimento deve ser tal que permita um equilíbrio térmico entre a junção do termopar e a amostra.

4.5 Resultados e discussões:

Na análise dos espectros de TSDC (corrente com a temperatura), é feito um ajuste teórico baseado no modelo dipolar eq. 4.20. Obtemos então os vários parâmetros associados com o processo de relaxação, como energia de ativação E_{at} , temperatura de pico T_p , corrente de pico I_p , e.t.c.

Com as medidas realizadas nas amostras, obtemos três arranjos distintos. O primeiro aplicamos um campo polarizante E_p em um tempo de polarização constante para todas as amostras ver tabela 4.1. No segundo, para as amostras 1,2 e 6 ver tabela 4.2, aplicamos campos variáveis em tempos constantes para cada amostra. E no terceiro nas mesmas amostra 1,2 e 6 ver tabela 4.3, aplicamos campos constantes em tempos de polarização diferentes.

Para uma visão geral temos a tabela 4.4 onde mostramos todas as medidas e seus respectivos resultados.

Na tabela 4.1 vemos o primeiro arranjo, onde temos as medidas feitas em todas as amostras, com exceção da 8 (60% de MoO_3), pois não foi possível identificar o pico de TSDC. Estas medidas foram realizadas com um campo de polarização de 1500 V/cm com um tempo de polarização de 10 min. Os resultados nos mostram que ao acrescentarmos molibdênio a temperatura de pico cai bruscamente, conforma figura 4.7 o que significa que o processo de relaxação (despolarização) foi facilitado. O acréscimo de molibdênio deve aumentar o número de defeitos e ao mesmo tempo diminuir a distância entre os dipolos no material, tais efeitos provocam uma diminuição na energia de ativação , que é visto na tabela 4.1.

O segundo e terceiro arranjos, foram feitos no intuito de se estudar a corrente de pico I_p com o campo de polarização E_p , e com o tempo de polarização t_p . Tendo sempre em vista a variação da temperatura de pico com esses parâmetros.

Na tabela 4.2 temos as medidas feitas nas amostras 1,2 e 6, com campos de polarização E_p de 1000, 1500 e 2000 V/cm, e com tempo de polarização t_p de 10 min. Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 temos os gráficos equivalentes a essas medidas, onde nos diagramas internos, temos o comportamento da corrente de pico I_p com o campo aplicado E_p .

Na tabela 4.3, correspondente as figuras 4.11, 4.12 e 4.13, temos as medidas feitas nas amostras 1,2 e 6, com um campo de polarização de 1000 V/cm e tempos de polarização de 10, 50 e 90 min. Nos diagramas internos temos os gráficos da corrente de pico com o tempo de polarização.

De posse destes resultados podemos fazer uma análise sobre os mecanismos de polarização que contribuem para os picos. Se a relaxação for do tipo dipolar, a

corrente de pico é linearmente crescente com o campo de polarização [11], o que pode ser confirmado pela eq. 4.20. A temperatura de pico não deve ser alterada quando variamos o campo de polarização ou o tempo de polarização eq. 4.21. A corrente de pico deve crescer com o tempo de polarização até chegar a um valor de saturação.

Analisando os picos das amostras, verificamos que na amostra 1 temos provavelmente uma relaxação dipolar, I_p cresce linearmente com E_p , fig. 4.8, e I_p cresce com t_p fig 4.11, considerando que a temperatura de pico sofre apenas pequenas variações.

Os mesmos argumentos podem ser usados na amostra 6 concluindo que também temos uma relaxação dipolar (ver fig.4.10 e 4.13), fato ainda confirmado na fig 4.13, onde vemos que a temperatura de pico chega a um valor de saturação com o campo aplicado.

Já na amostra 2 (ver fig. 4.9 e 4.12), a temperatura de pico varia com o tempo de polarização, e a corrente de pico diminui com o tempo de polarização, fato que confirma que a relaxação não é do tipo puramente dipolar, a relaxação provavelmente está associada a processos interfaciais, devidos ao acúmulo de cargas nas interfaces [12-13].

4.6 Conclusões

O estudo dos espectros de TSDC nos mostrou que, na faixa de temperatura estudada, entre 150 e 350 K, as amostras apresentaram um pico de TSDC. Ao acrescentarmos MoO_3 nas amostras, facilitamos o processo de polarização

(relaxação), diminuindo a energia de ativação, e a temperatura de pico T_p do espectro TSDC.

Foi identificado que as amostras 1 (0%MoO₃:40%Li₂O:60%P₂O₅) e 6 (40%MoO₃:40%Li₂O:20%P₂O₅:3%Fe₂O₃), o pico é identificado como sendo de uma relaxação dipolar. Já a amostra 2 (0%MoO₃:40%Li₂O:60%P₂O₅:3%Fe₂O₃), apresenta um pico de uma relaxação que não pode ser identificada como puramente dipolar, devendo ter contribuição de processos interfaciais.

Amostra	T_p (K)	I_p (10⁻¹¹ A)	E_{at} (eV)
1	288	33	0.424
2	296	57	0.545
3	230	13.7	0.774
4	219	55	0.353
5	209	85	0.358
6	210	138	0.420
7	211	44	0.330

Tabela 4.1: Dados das medidas de TSDC com campo de polarização $E_p=1500$ V/cm, e tempo de polarização $t_p=10$ min. Sendo T_p a temperatura de pico, I_p a corrente de pico, E_{at} a energia de ativação.

Amostra	E_p (V/cm)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E_{at} (eV)
1	1000	284.7	30	0.873
	1500	288.3	33	0.424
	2000	287.6	34	0.430
2	1000	295.2	25	0.432
	1500	295.9	57	0.545
	2000	300.0	67	0.635
6	1000	210.6	88	0.376
	1500	209.8	138	0.420
	2000	209.9	169	0.430

Tabela 4.2: Dados das medidas de TSDC com campos de polarização E_p variáveis e tempo de polarização $t_p=10$ min. Sendo T_p a temperatura de pico, I_p a corrente de pico, E_{at} a energia de ativação.

Amostra	t_p (min.)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E_{at} (eV)
1	10	284.7	30	0.873
	50	289.3	34	0.446
	90	291.4	40	0.486
2	10	295.2	25	0.432
	50	283.0	14.9	0.565
	90	283.1	14.3	0.586
6	10	210.6	88	0.376
	50	208.9	106	0.398
	90	208.6	106	0.384

Tabela 4.3: Dados das medidas de TSDC com campo de polarização $E_p=1000$ V/cm e tempos de polarização t_p variáveis. Sendo T_p a temperatura de pico, I_p a corrente de pico, E_{at} a energia de ativação.

Amostra	E_p (V/cm)	T_p (K)	I_p (10^{-11} A)	E_{at} (eV)	t_p (min.)
1	1000	284.7	30	0.873	10
		289.3	34	0.446	50
		291.4	40	0.486	90
	1500	288.3	33	0.424	10
	2000	287.6	34	0.430	10
2	1000	295.2	25	0.432	10
		283.0	14.9	0.565	50
		283.1	14.3	0.586	90
	1500	295.9	57	0.545	10
	2000	300.0	67	0.635	10
3	1500	230.0	13.7	0.774	10
4	1500	219.2	55	0.353	10
5	1500	209.3	85	0.358	10
6	1000	210.6	88	0.376	10
		208.9	106	0.398	50
		208.6	106	0.384	90
	1500	209.8	138	0.420	10
	2000	209.9	169	0.430	10
7	1500	210.9	44	0.330	10

Tabela 4.4: Dados de todas as medidas de TSDC com campos de polarização E_p variáveis e tempo de polarização t_p variáveis. Sendo T_p a temperatura de pico, I_p a corrente de pico, E_{at} a energia de ativação.

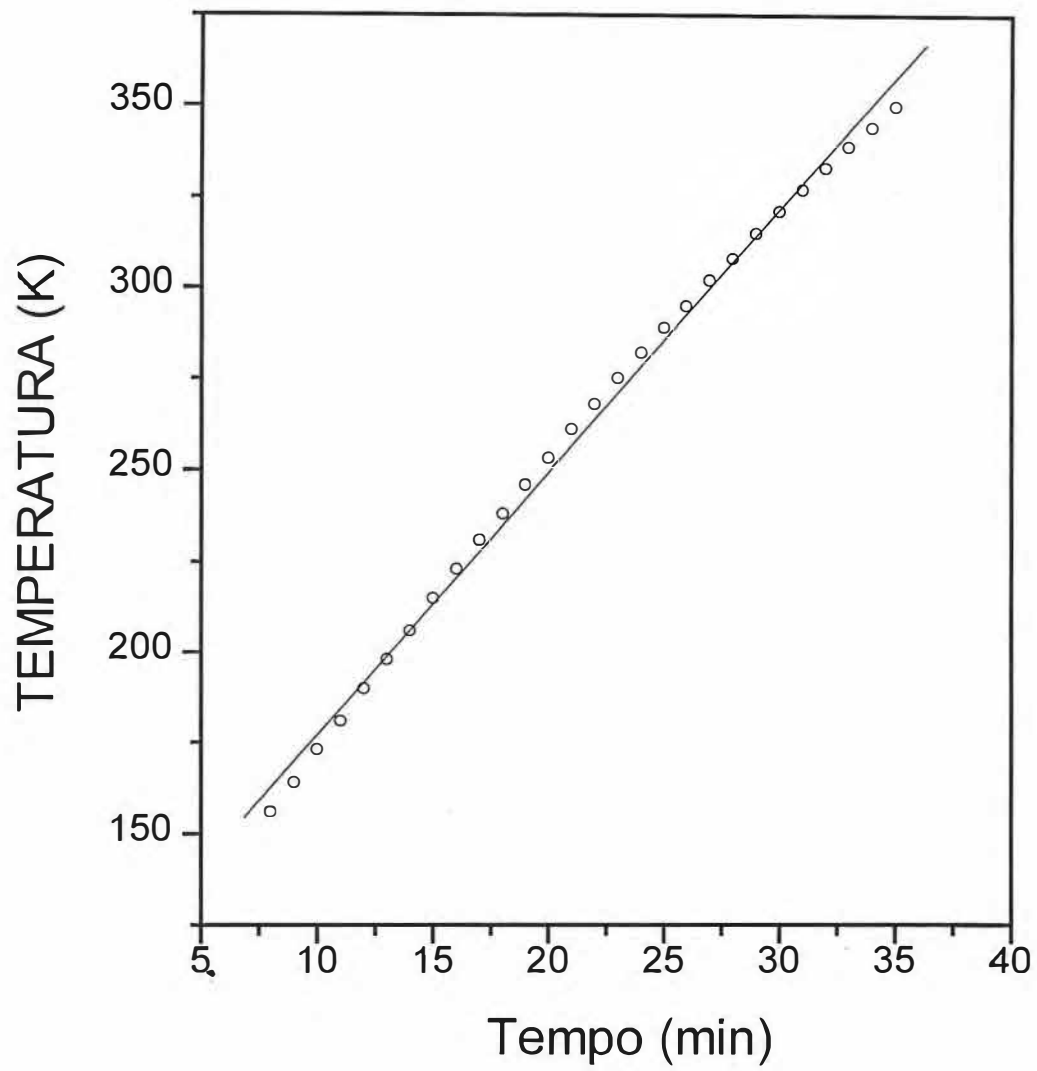


Figura 4.6: Taxa de aquecimento das medidas de TSDC e TSPC.

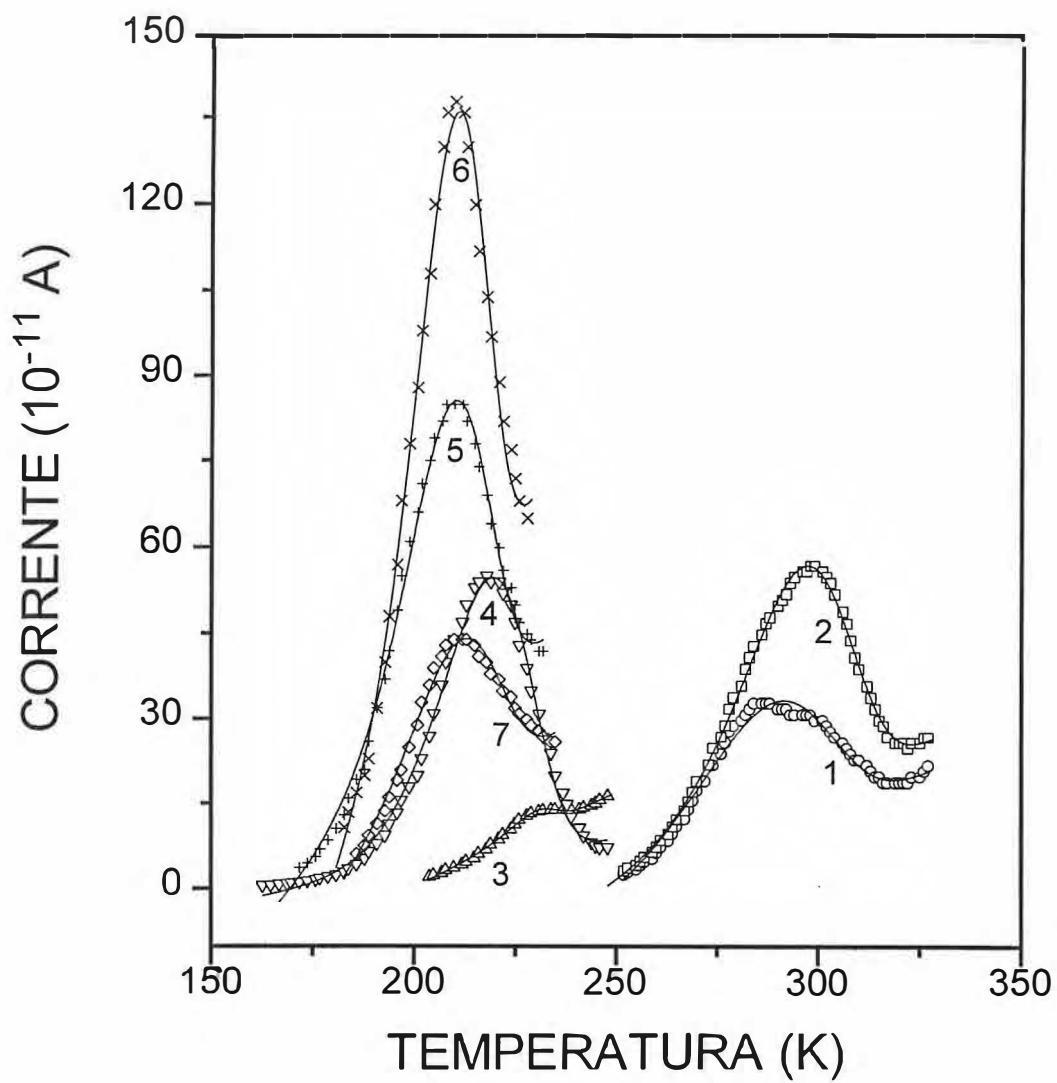


Figura 4.7: Espectros de TSDC para as amostras de 1 a 7, com campo de polarização $E_p=1500$ V/cm, e tempo de polarização $t_p=10$ min.

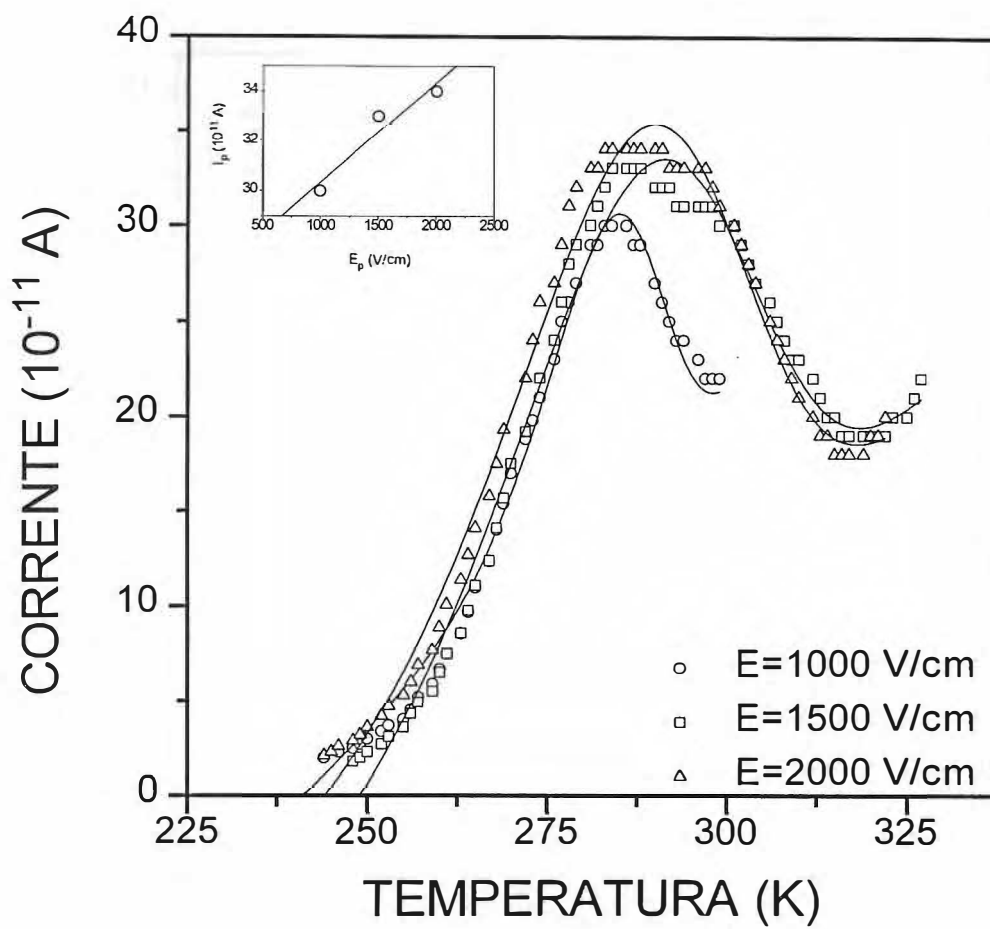


figura 4.8: Espectros de TSDC da amostra 1 para um tempo de polarização $t_p=10$ min., e campos de polarização variáveis.

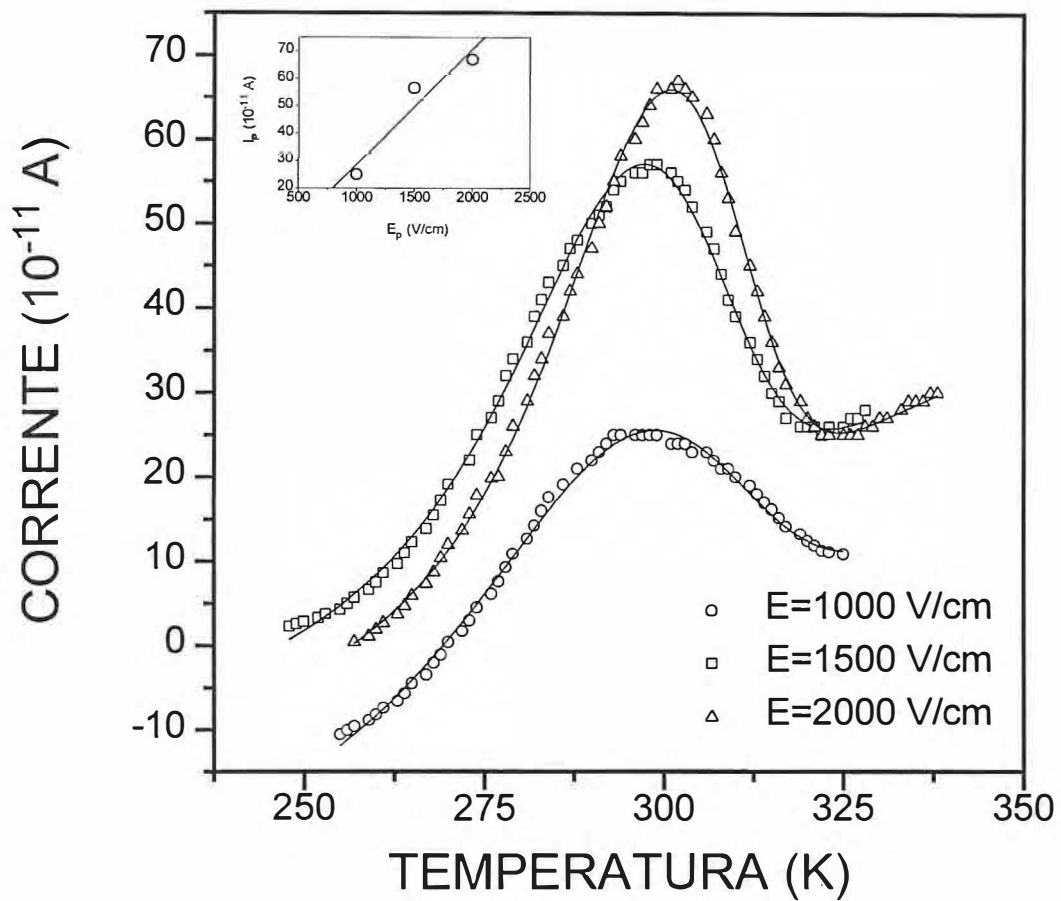


figura 4.9: Espectros de TSDC da amostra 2 para um tempo de polarização $t_p=10$ min., e campos de polarização variáveis.

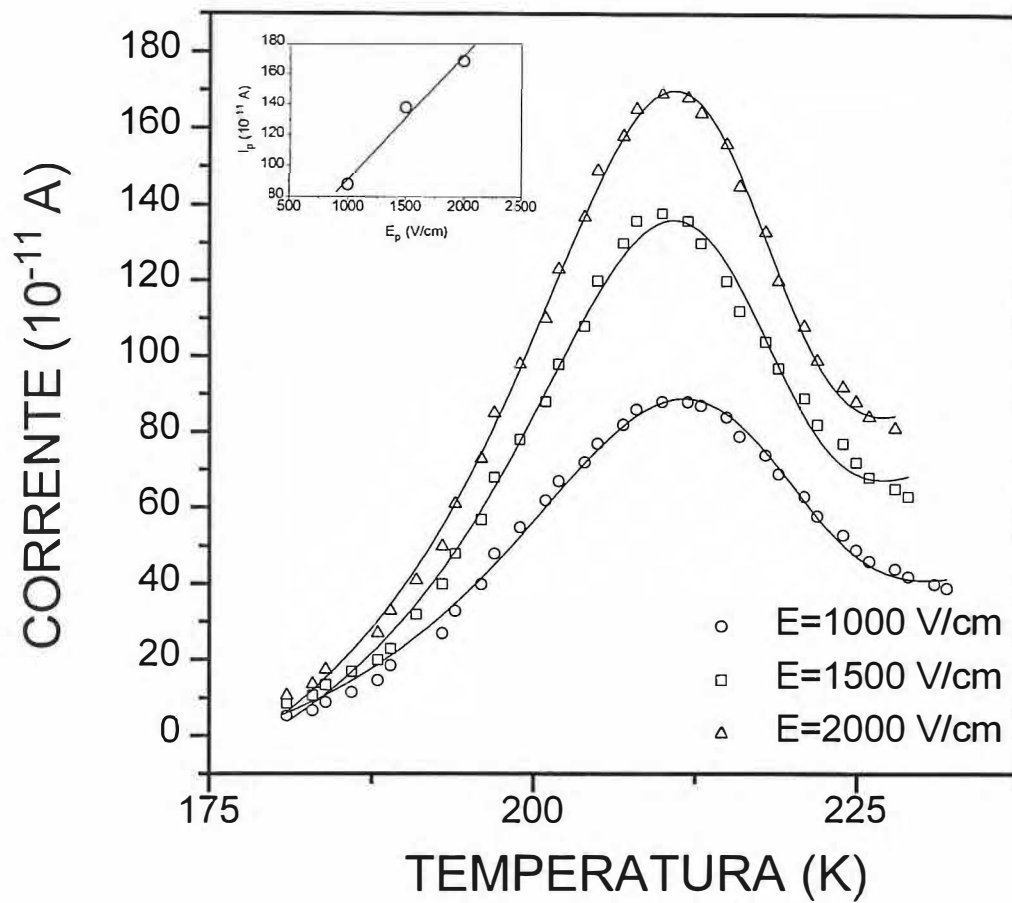


figura 4.10: Espectros de TSDC da amostra 6 para um tempo de polarização $t_p=10$ min., e campos de polarização variáveis.

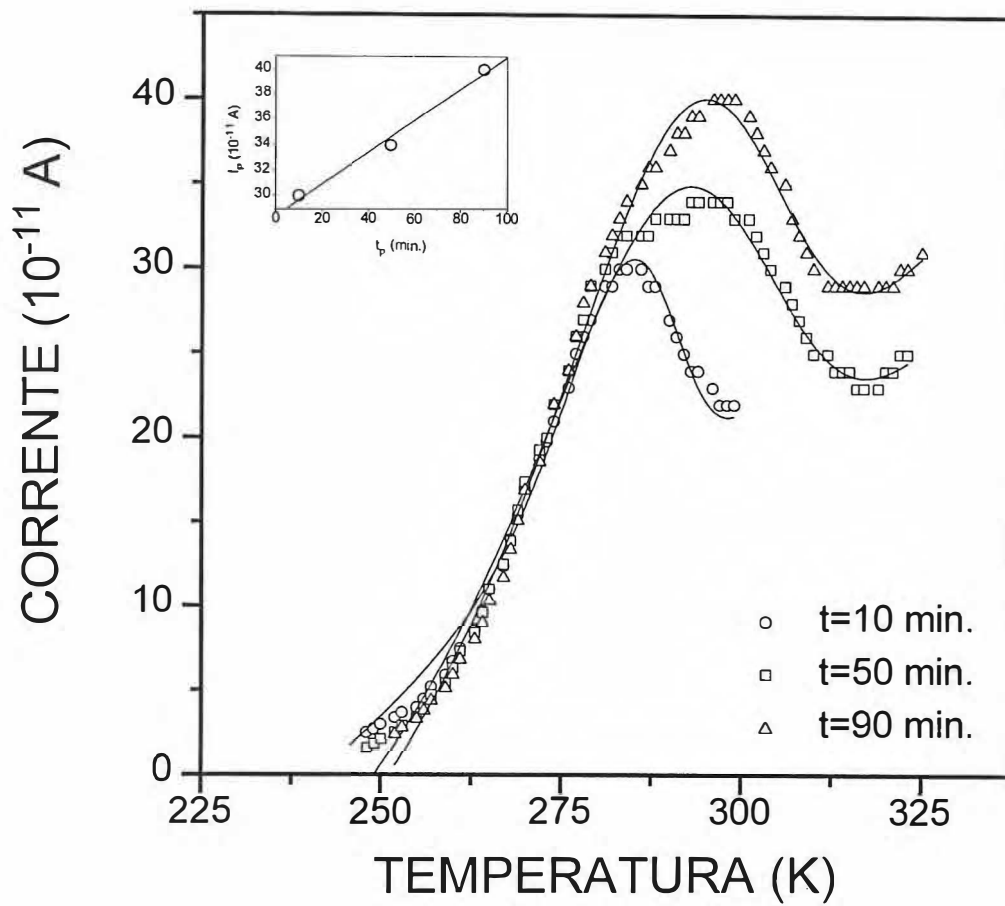


figura 4.11: Espectros de TSDC da amostra 1 com tempos de polarização t_p variáveis, e campo de polarização $E_p=1000$ V/cm.

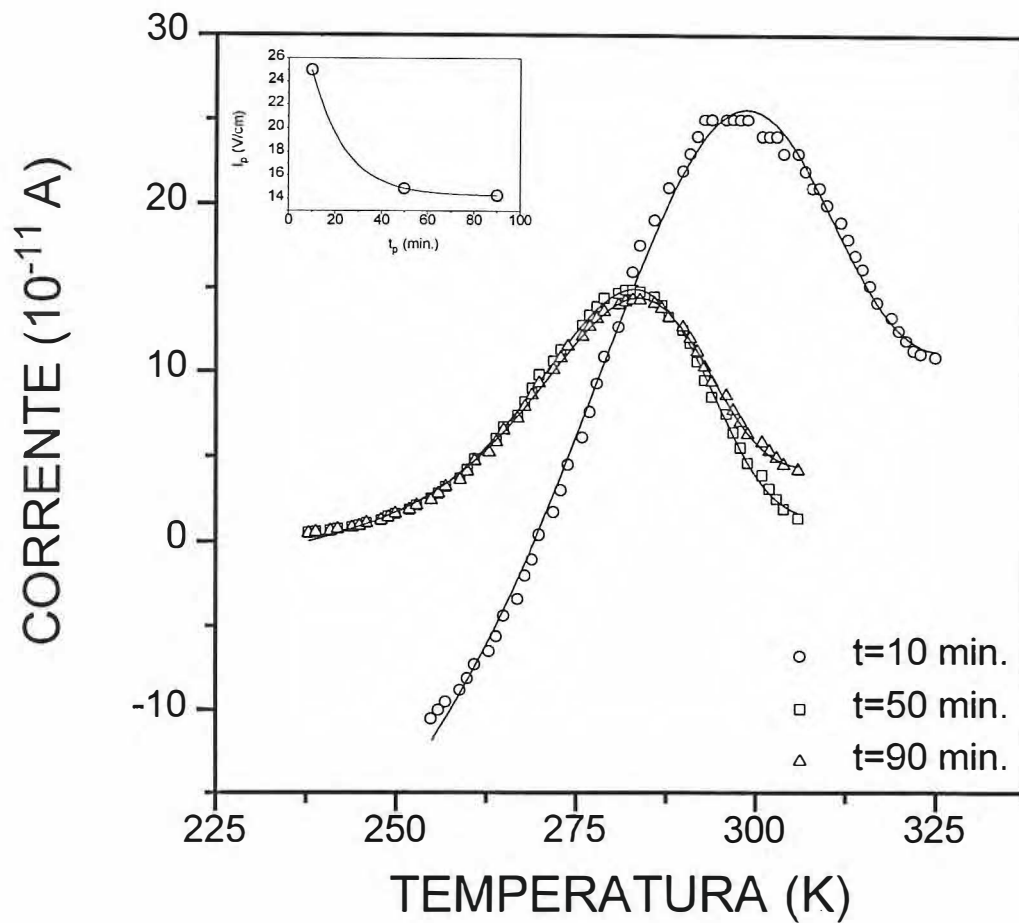


figura 4.12: Espectros de TSDC da amostra 2 com tempos de polarização t_p variáveis, e campo de polarização $E_p=1000$ V/cm.

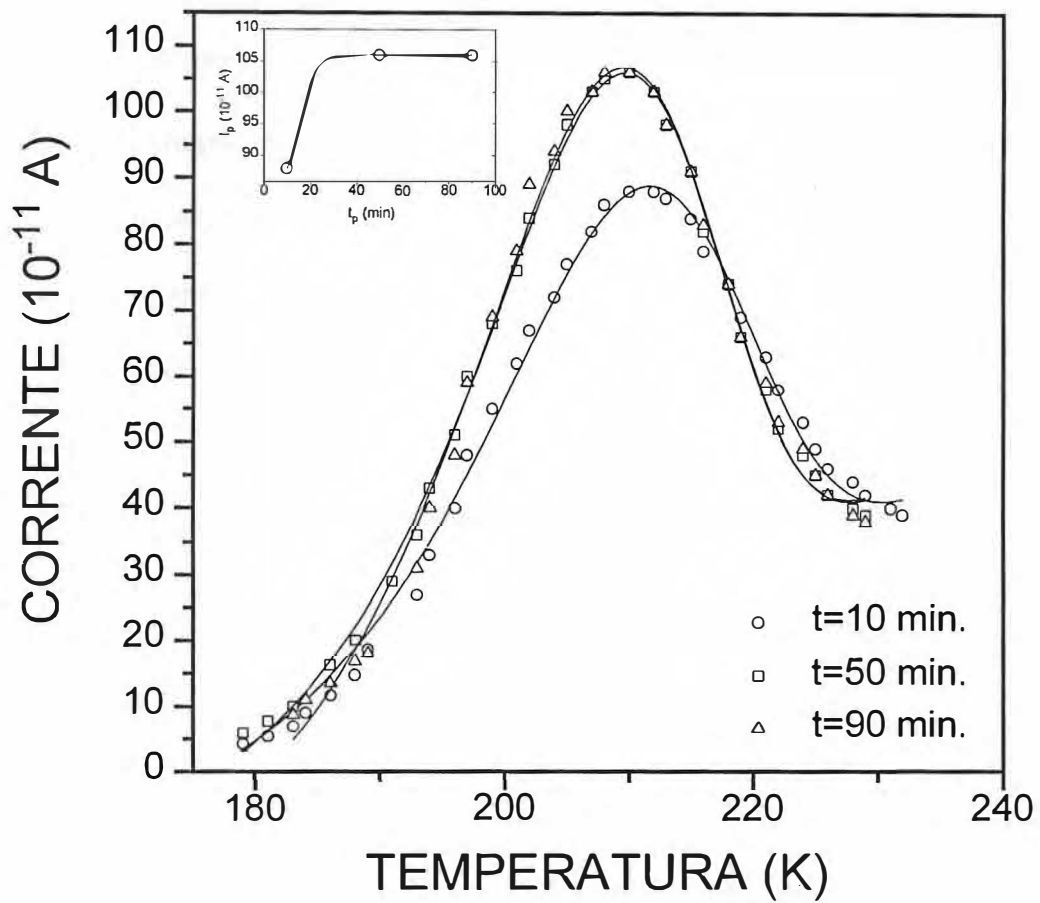


figura 4.13: Espectros de TSDC da amostra 6 com tempos de polarização t_p variáveis, e campo de polarização $E_p = 1000$ V/cm.

4.7 Referências

- [1] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Chrity, Fundamentos da teoria eletromagnética, 3^a, ed. Campus, (1980);
- [2] A. R. V. Hippel, Dielectrics and waves, Mit.Press, Cambridge Mass, (1966);
- [3] A. B. Lidiard, Handbuch de Physics, ed. S. Függe, vol.20, (1955);
- [4] A. B. Lidiard, Proceedings of Bristoe Conference on defects in cristaline solids, The Physical Society, London, (1955);
- [5] C. M. Hong, D. E. Day, J.Mater. Sci., 14, (1979), 2493;
- [6] J. Zarzik, Glasses and Vitreous States, Cambridge Universiy Press, Cambridge, (1982);
- [7] J.Vanderschueren and J. Gasiot, Termally Stimulated Relaxation in Solids, ed. B. Braunlich, Springer, Berlin, cap. 4, (1979);
- [8] C. J. de Oliveira, J. A. C. de Paiva, P. C. Barbosa, J. M. Filho, J. C. P. de Oliveira, N. Aranha, L. C. Barbosa, O. L. Alves and A. S. B. Sombra, Jor. of Materials Science, 28, (1993), 4305;
- [9] N. E. Kostsova and E. G. Salman, Phys. Stat. Sol. (a), 151, (1995), 99;
- [10] A. Pradel and D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 99, (1988), 59;
- [11] A. Mogus-Milankovic and D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 162, (1993), 275;
- [12] E. B. de Araujo, J. A. M. de Abreu, R. S. de Oliveira, J. A. C. de Paiva and A. S. B. Sombra, submetido Can. J. Phys., (1996);

[13] E. B. de Araujo, J. A. C. de Paiva, M. A. B. de Araujo and A. S. B. Sombra, "Structure and Properties of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:P}_2\text{O}_5\text{:Fe}_2\text{O}_3$ glasses prepared by melt-quenching", Proc. of the International Conference on the applications of the Mössbauer Effect (icame-95), Rimini Italy, (1995).

Capítulo 5

Condutividade D.C. e A.C.

5.1. Considerações iniciais

Ao aplicarmos um campo elétrico em um meio dielétrico, ocorrerá o aparecimento de uma densidade de corrente \vec{J}_T dada por:

$$\vec{J}_T = \vec{J}_i + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (5.1)$$

onde \vec{J}_i é a densidade de corrente de transporte (condução eletrônica ou iônica de cargas livres), e $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ é a densidade de corrente de deslocamento, que pode ser escrita

como:

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \epsilon_0 \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (5.2)$$

sendo \vec{P} a polarização do meio, e $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ a densidade de corrente de polarização. Se o

campo externo for constante a densidade de corrente de reduz-se à:

$$\vec{J}_T = \sigma_{DC} \cdot \vec{E} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$$

(5.3)

sendo σ_{DC} a condutividade D.C. (campo constante), do meio.

5.2 Condutividade D.C.

A condutividade de um material em um campo D.C. está associada a corrente de transporte (I_t), ou seja, a portadores de cargas livres que se movem no material. Tal condução pode ser eletrônica (elétrons ou buracos) ou iônica (íons). Para estimarmos seu comportamento, usaremos um modelo de um potencial do tipo mostrado na figura 5.1.

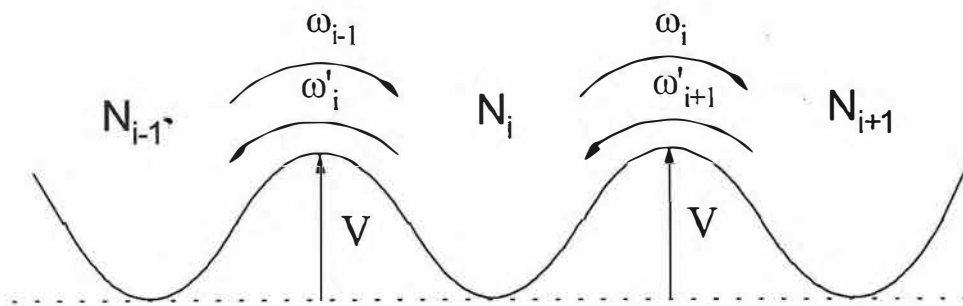


figura 5.1: Vários poços de potencial dispostos lado a lado.

Temos inicialmente em cada poço N portadores por unidade de volume do material ($N_i = N_{i+1}$, com i arbitrário), sendo V a altura da barreira de potencial. Tal arranjo tem uma direção arbitrária no material.

Ao aplicarmos um campo elétrico no material deformamos o poço de potencial na direção do campo conforme a figura 5.2.

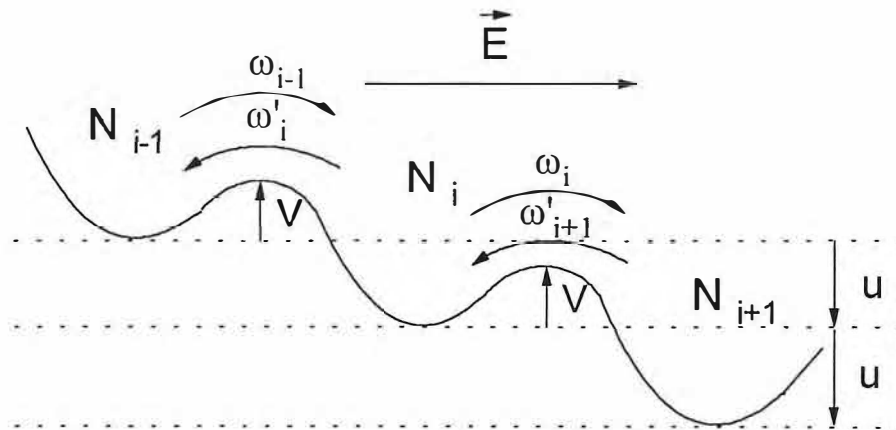


figura 5.2: Deformação do potencial devido ao campo.

onde a diferença de energia entre os poços é dada por:

$$u = E \cdot q \cdot d \quad (5.4)$$

sendo E o campo elétrico, q a carga do portador e d a distância percorrida pelo portador.

Tomamos o poço N_i e seus vizinhos mais próximos, levando em conta todas as contribuições das taxas de fluxo de cargas " ω " que influenciam na população de N_i conforme a fig. 5.2. A taxa de variação da população de N_i com o tempo é nula, (para qualquer i), por não termos fontes nem sorvedouros de cargas, e pode ser estimada por:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\omega_i \cdot N_i + \omega'_{i+1} \cdot N_{i+1} - \omega'_i \cdot N_i + \omega_{i-1} \cdot N_{i-1} = 0 \quad (5.5)$$

consequentemente E constante com o passar do tempo, da eq. 5.5 teremos:

$$N_i (\omega_{i+1}' - \omega_i) = N_i (\omega_i' - \omega_{i-1}) = \frac{dN}{dt} \quad (5.6)$$

sendo $\frac{dN}{dt}$ a variação de portadores por unidade de volume e de tempo que entra ou sai de N_i , mostrando que o fluxo de portadores que entra em N_i é o mesmo que sai, (fluxo constante). Para estimarmos a corrente elétrica devemos considerar apenas o fluxo de portadores que entra ou sai de um poço, equivalente a um dos lados da eq. 5.6. Se considerarmos que um poço ocupa o volume de seção reta de área A e comprimento d, a carga dos portadores dentro deste volume será $q = NAd$ (sendo N o número de portadores por unidade de volume), a corrente que sai deste volume seria

$I = \frac{dq}{dt}$, ou seja $I = \frac{dN}{dt} \cdot A \cdot d$, da eq. 5.6 temos [1]:

$$I_t = (\omega_i - \omega_{i+1}'). N_i \cdot q \cdot A \cdot d \quad (5.7)$$

As taxas de fluxo por unidade de tempo dos poços da fig.5.2 serão:

$$\begin{cases} \omega_i = v_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \\ \omega_{i+1}' = v_0 \cdot e^{-\frac{(V+u)}{kT}} \end{cases} \quad (5.8)$$

Das equações 5.4, 5.7 e 5.8 (considerando $u \ll kT$), e $J_t = I_t / A$, teremos a densidade de corrente de transporte dada por:

$$J_t = \frac{N \cdot q^2 \cdot d^2 \cdot v_0}{kT} \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \cdot E \quad (5.9)$$

das equações 5.3 e 5.9 temos:

$$\sigma_{t_{D.C.}} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_{DC}}{kT}} \quad (5.10)$$

sendo $\sigma_0 = \frac{N \cdot q^2 \cdot d^2 \cdot v_0}{k}$, e a altura da barreira de potencial V pode ser considerada como a energia de ativação de condução D.C. do material. A equação 5.10 foi inicialmente desenvolvida por Mott [2] em vidros óxidos contendo íons de metal de transição. O interesse é determinar a energia de ativação D.C. do material, por isso reescrevemos a equação 5.10,

e aplicamos o logaritmo com uma posterior mudança de base, temos então:

$$\log(\sigma_{D.C.} \cdot T) = \log \sigma_0 - 4,3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{E_{D.C.}}{k} \cdot \left(\frac{1000}{T} \right) \quad (5.11)$$

que pode ser colocada da forma $y = a + bx$ (equação da reta), onde $a = \log \sigma_0$, $b = -4,3 \cdot 10^{-4} E_{dc}/k$ e $x = 10^3/T$.

No gráfico de $\log(\sigma T) \times 10^3/T$ verificamos que a inclinação da reta é proporcional a energia de ativação D.C., podendo assim ser determinada, juntamente com σ_0 .

Em suma, a densidade de corrente gerada por um campo D.C. tem duas contribuições, uma de transporte dada pela eq. 5.9, e uma de polarização dada pela eq. 4.17, mas é importante salientar que a intensidade da corrente de polarização é bem menor que a de transporte, por isto em muitos casos consideramos nos modelos apenas a corrente de transporte eq.5.9, com a condutividade D.C. dada pela eq.5.10.

5.3 Condutividade A.C.

Se aplicarmos um campo alternado no material, teremos mudanças na densidade de corrente, tal corrente ficará em termos da frequência do campo. A densidade de corrente total J_T , terá um comportamento diferente em termos da densidade de corrente de transporte e de deslocamento.

Na densidade de corrente de transporte que é dado pela eq. 5.9, verificamos que seu comportamento não depende do campo aplicado, de forma que a condutividade de transporte a campo alternado é idêntica a se o campo fosse contínuo, conforme eq. 5.9.

$$\sigma_{t_{A.C.}} = \sigma_{t_{D.C.}} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_{D.C.}}{kT}} \quad (5.12)$$

O mesmo não ocorre com a densidade de corrente de deslocamento, ver eq. 5.2, o termo $\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ é trivial, mas a contribuição da densidade de corrente de polarização $\frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ terá que ser refeita a partir da eq. 4.1. Consideraremos que sob a ação do campo alternado, os dipolos oscilam entre duas posições equivalentes, em um poço de potencial do tipo da fig. 4.4, com as taxas de salto dadas pela eq. 4.10. Aplicamos o campo do tipo:

$$E^* = E_0^* \cdot e^{i\omega t} \quad (5.13)$$

Resolvendo a equação 4.1, considerando as taxas da 4.10, e usando as equações 4.11, 4.15 e 4.16, e fazendo $u \ll kT$ teremos [3]:

$$J_p^* = \frac{p^2 \cdot \delta N \cdot v_0}{kT} \cdot (1 - \cos \theta_0) \cdot e^{-\frac{v}{kT}} \frac{i\omega \tau}{(1 + i\omega \tau)} \cdot E^* \quad (5.14)$$

integrando em todos os θ , ver eq. 4.8 temos que a condutividade é dada por:

$$\sigma_P^* = \frac{N \cdot p^2 \cdot v_0}{kT} \cdot e^{-\frac{V}{kT}} \cdot \frac{i\omega \tau}{(1 + i\omega \tau)} \quad (5.15)$$

sendo N o número de portadores por unidade de volume.

A eq. 5.15 mostra condutividade devido a densidade de corrente de polarização para um duplo poço de potencial com tempo de relaxação dado pela eq. 4.16. A condutividade real é dada por:

$$\sigma_P = \frac{N \cdot p^2 \cdot v_0}{kT} \cdot e^{-\frac{E_{A.C.}}{kT}} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (5.16)$$

onde a barreira de potencial V (fig. 4.4) pode ser considerada como a energia de ativação A.C. de salto com o campo.

Na eq. 5.16 consideramos que os N portadores estão em um mesmo duplo poço com tempo de relaxação τ . Se considerarmos vários poços, onde cada poço teria δN portadores por unidade de volume, com tempo de relaxação entre τ e $\tau+dt$, de forma que, $\delta N = N \cdot n(\tau) \cdot \delta\tau$, sendo $n(\tau)$ a densidade de probabilidade de encontrarmos portadores entre τ e $\tau+dt$. Se integrarmos a condutividade para todo τ teremos, conforme eq. 5.16

$$\sigma_P = \frac{N \cdot p^2 \cdot v_0}{kT} \cdot e^{-\frac{E_{A.C.}}{kT}} \cdot \int_0^{\infty} n(\tau) \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} d\tau \quad (5.17)$$

Se considerarmos que a densidade de probabilidade caia com τ da forma $n(\tau)=1/\tau^2$, na eq. 5.17 e integrarmos, teremos que:

$$\sigma_P = \frac{N \cdot p^2 \cdot \pi \cdot v_0}{2kT} \cdot e^{-\frac{E_{A.C.}}{kT}} \cdot \omega \quad (5.18)$$

Na eq. 5.18 a condutividade depende linearmente da freqüência, mas para outros $n(\tau)$, teríamos outras dependências para a freqüência. Geralmente podemos representar a condutividade como $\sigma = A \cdot \omega^s$. Tal resultado é amplamente divulgado na literatura [4-5].

Se considerarmos todas as contribuições para a densidade de corrente, ver eq.5.1 e 5.2, e tomarmos apenas a parte real, a condutividade total será [6]:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_{D.C.}}{kT}} + \frac{N \cdot p^2 \cdot \pi \cdot v_0}{2kT} \cdot e^{-\frac{E_{A.C.}}{kT}} \cdot \omega \quad (5.19)$$

5.3.1 Modelo do duplo poço de potencial assimétrico

Até o presente momento os modelos desenvolvidos aqui são para o duplo poço de potencial simétrico, mas em muitas circunstâncias tal poço não é o mais apropriado para descrever relaxações de dipolos em um sólido amorfo, quando os átomos ou grupos de átomos portadores ocupam ao menos duas posições não equivalentes. Para descrevermos tal sistema usaremos o modelo de um duplo poço de potencial assimétrico, de altura V e assimetria Δ , conforme a fig. 5.3.

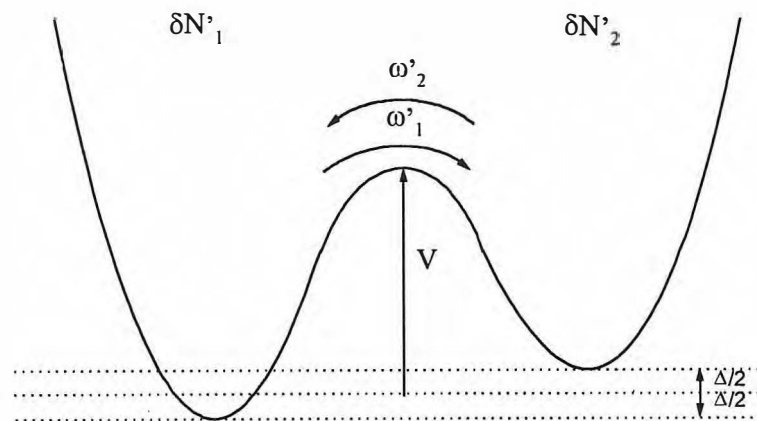


figura 5.3: Duplo poço de potencial assimétrico.

Sob a ação do campo elétrico, o duplo poço de potencial assimétrico se deforma como representado na figura 5.4.

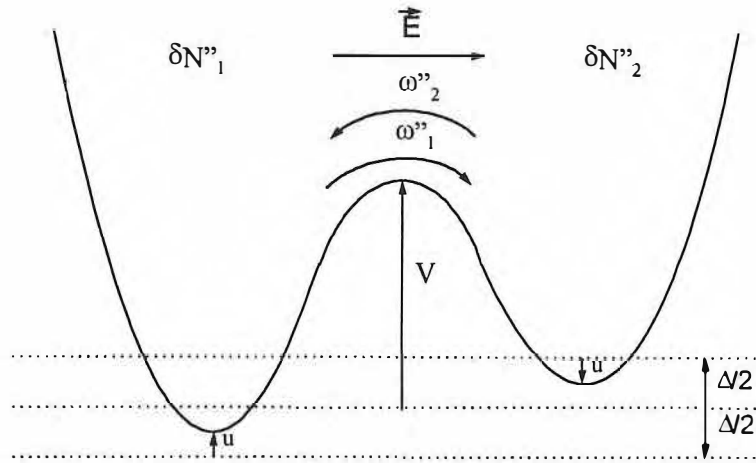


figura 5.4: Duplo poço de potencial assimétrico sob a ação de um campo alternado.

As novas taxas de salto do poço da fig. 5.4 são dadas por:

$$\begin{cases} \omega''_1 = \nu_0 \cdot e^{-\frac{(V+\Delta/2-u)}{kT}} \\ \omega''_2 = \nu_0 \cdot e^{-\frac{(V-\Delta/2+u)}{kT}} \end{cases}$$

(5.20)

onde o tempo de relaxação do poço da fig. 5.4, ver eq. 4.4, é dado por: (considerar $u \ll \Delta$) [3].

$$\tau = \tau_0 \cdot \text{sech}\left(\frac{\Delta}{2kT}\right) \cdot e^{\frac{V}{kT}}$$

(5.21)

sendo $\tau_0 = 1/2\nu_0$.

Considerando uma assimetria pequena de forma que $\Delta \ll kT$, da equação 5.21 temos que o tempo de relaxação pode ser aproximado para:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{V}{kT}} \quad (5.22)$$

Resolvendo a equação 4.1 com a taxa da eq. 5.20 e o campo da eq. 5.13, juntamente com a eq. 4.15 e 4.11, temos que:

$$J_P^* = \frac{N \cdot p^2}{2kT} \cdot e^{-\frac{\Delta}{2kT}} \cdot \frac{i\omega}{(1+i\omega\tau)} E^* \quad (5.23)$$

sendo N o número de portadores por unidade de volume. Teremos então que a parte real da condutividade é dada por:

$$\sigma_P = \frac{N \cdot p^2}{2kT} \cdot e^{-\frac{\Delta}{2kT}} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{(1+\omega^2 \tau^2)} \quad (5.24)$$

Na eq. 5.24 consideramos que todos os portadores estão em um mesmo poço com tempo de relaxação τ . Se considerarmos vários poços, onde em cada poço teríamos dN portadores por unidade de volume. A diferença entre os poços reside no tempo de relaxação dado pela eq.5.21, que por sua vez está em função de V e Δ . A probabilidade de encontrarmos dN portadores em um poço com tempo de relaxação para um dado V e Δ , é dada por: $dP(V,\Delta)=n(V,\Delta) \cdot dV \cdot d\Delta$, sendo $n(V,\Delta)$ a densidade de probabilidade de

encontrarmos portadores por unidade de volume com tempo de relaxação na região entre (V e V+dV) e (Δ e $\Delta+d\Delta$), tal função pode ter suas variáveis separada. Podemos representar dN por: $dN=N.n(V,\Delta)dVd\Delta$. Se integrarmos em todos o espaço teremos: [7-9]:

$$\sigma(\omega, T) = \frac{\omega \cdot N \cdot p^2}{2kT} \cdot \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} n(V, \Delta) \cdot e^{-\frac{\Delta}{2kT}} \cdot \frac{\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} dVd\Delta \quad (5.25)$$

A densidade de probabilidade deve ser escolhida de forma que funcione como função de corte, impedindo de termos poços com tempo de relaxação muito grande. Tendo em vista que já existe uma restrição em Δ , pela exponencial da eq. 5.24, escolhemos $n(V,\Delta)$ como sendo [7-9]:

$$n(V, \Delta) = \frac{1}{\Delta' \cdot V_0} \cdot e^{-\frac{V}{V_0}} \quad (5.26)$$

sendo Δ' uma constante.

A eq. 5.26 mostra-nos que, a densidade de probabilidade de termos poços com tempo de relaxação com Δ qualquer é constante, mas temos uma restrição em V. Consideramos que a densidade de probabilidade cai exponencialmente com V, principalmente quando se aproxima de V_0 , sendo $V_0=kT_g$, onde T_g é a temperatura de transição vítrea. Para o portador ter grande probabilidade de saltar uma barreira de altura V_0 , a temperatura seria em torno de T_g , o que teríamos uma mudança de fase, e não é de interesse, por isso a eq. 5.26 funciona como uma função de corte para V,

desta forma podemos integrar V em todo o espaço.

Substituindo a eq. 5.22 na 5.25 , considerando a eq. 5.26, teremos duas integrais para resolver [9]. A primeira será:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\Delta}{2kT}} d\Delta = 2kT \quad (5.27)$$

E a segunda será:

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{V}{V_0}} \frac{\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)} dV \approx kT(\omega\tau_0)^\alpha \int_0^{\infty} \frac{u^{-\alpha}}{(1 + u^2)} du \approx kT(\omega\tau_0)^\alpha \cdot f \quad (5.28)$$

Considerando que:

$$\left\{ \begin{array}{l} u = \omega\tau \\ \tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{V}{kT}} \\ \alpha = \frac{kT}{V_0} \end{array} \right. \quad (5.29)$$

Onde na eq. 5.28 a integração em “u”, para pequenos valores de α , $\alpha \leq 0.3$, a integral tende para um valor aproximadamente constante, que o chamaremos de “F”.

Das equações 5.25, 5.27, 5.28 e 5.29, e considerando que $V_0 = kT_g$, teremos:

$$\sigma(\omega, T) = C.T.\omega.(\omega\tau_0)^{\frac{T}{T_g}} \quad (5.30)$$

sendo C uma constante.

Na resolução da integral da eq.5.25, mais precisamente na integração em V, precisamos fazer uma aproximação para encontrarmos o resultado da eq. 5.30, o que consiste em uma limitação para a temperatura, tal resultado só é válido se a temperatura não exceder 1/3 da temperatura de transição vítrea ($\alpha \leq 0.3$), conseqüentemente tal modelo é válido para baixas temperaturas.

Desta forma podemos acrescentar mais este termo na condutividade total (eq.5.19), sendo um termo de baixas temperaturas. A condutividade total para os modelos desenvolvidos aqui teria uma forma geral na eq. 5.31, onde multiplicaremos por T teremos $\sigma.T \times T$. [7-9]

$$\sigma_T T = A.e^{-\frac{E_{D.C.}}{kT}} + B.e^{-\frac{E_{A.C.}}{kT}} .\omega + C.T^2 .\omega.(\omega\tau_0)^{\frac{T}{T_g}} + D \quad (5.31)$$

sendo A,B,C e D constantes.

Considerando a termo da eq. 5.31, equivalente a condutividade no modelo do duplo poço de potencial (ver eq. 5.30. Na figura 5.5 temos os gráficos de $\sigma.T \times T$, para $\omega\tau_0=10^{-2}$, 10^{-3} e 10^{-5} , foi considerado um $T_g=300$ K.

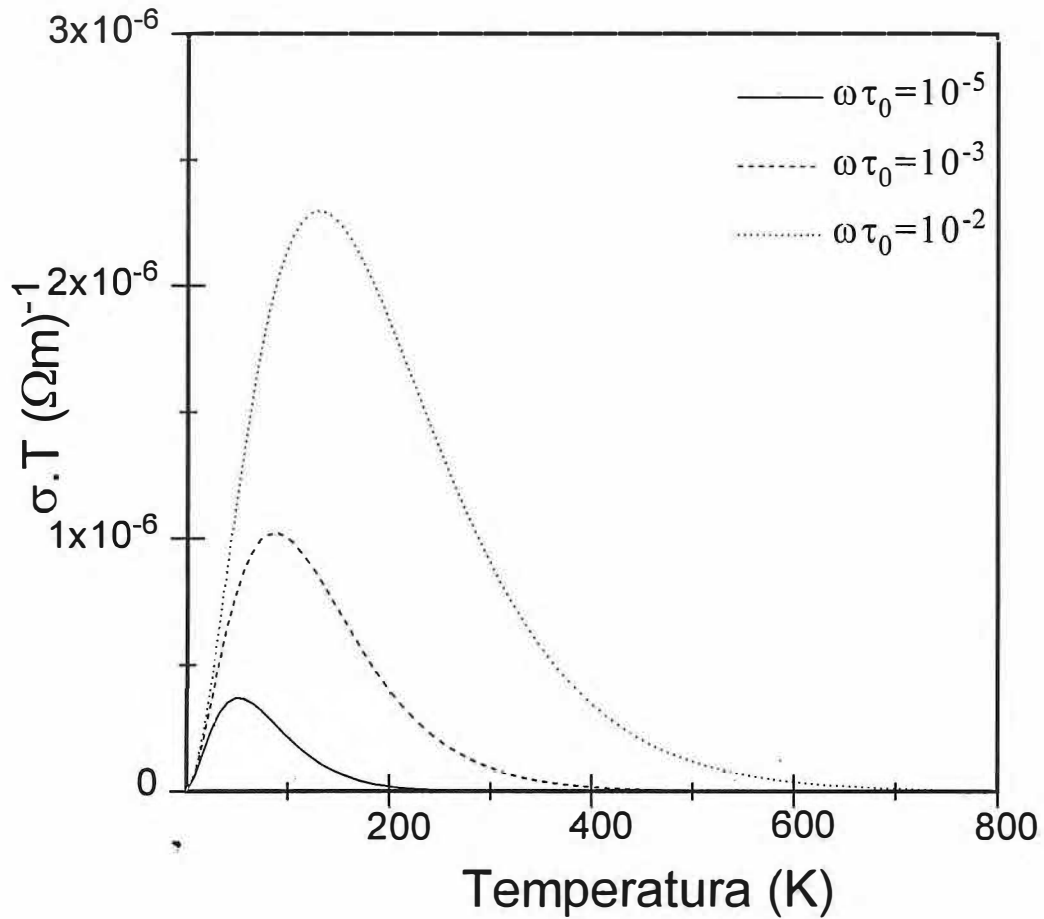


figura 5.5: Comportamento teórico da condutividade A.C. com a temperatura, em três frequências distintas. Foi usado o modelo do duplo poço assimétrico, com $T_g=300$ K.

$$\sigma.T=10^{-9}.T^2.(\omega\tau_0)^{T/300}.$$

Verificamos então que se aumentarmos a frequência, a temperatura de pico aumenta.

5.4 Procedimento experimental

Para as medidas realizadas de condutividade D.C. e A.C., as amostras foram preparadas idênticas ao procedimento do TSDC, ou seja como um capacitor de placas paralelas.

No estudo da condução (D.C.), utilizamos a técnica TSPC. No procedimento experimental do TSPC, utilizamos os mesmos equipamentos do TSDC, em um arranjo igualmente idêntico (ver fig. 4.5). No TSPC, a amostra é curto-circuitada e resfriada a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), após a temperatura estabilizar, conectamos a amostra no eletrômetro digital, onde é aplicado um campo constante $E=1000$ V/cm, medindo-se simultaneamente a resistência $R=V/I$ da amostra, enquanto a amostra é aquecida a uma taxa constante de 7 K/min., já mencionada, ver figura. 4.5. Calculamos então a condutividade $\sigma=d/RA$, onde d é a espessura da amostra e A a área de sua face. Posteriormente levantamos um conjunto de pontos de $\log(\sigma T)$ com $10^3/T$ para o esboço gráfico.

Para as medidas de condutividade A.C., utilizamos os seguintes equipamentos:

- Bomba de vácuo Edwards , modelo E2M8;
- Ponte de capacitância General Radio, modelo 1620-AP;
- Analisador EG & G Lock-In, modelo 5201;
- Criostato Jannis Supervaritemp;
- Controlador de temperatura Lake Shore Cryotronics, modelo 805.

No procedimento, colocamos a amostra no interior do criostato em temperatura ambiente, tendo-se feito inicialmente um pre-vácuo e permeado o seu interior com hélio .

Aplicamos então um campo alternado em uma frequência f (kHz) a uma dada temperatura T (K) e medimos na ponte de capacitância, sua capacitância real C' (pF) e a perda dielétrica D .

Para obtermos a condutividade real para tal temperatura, teremos:

$$\sigma = 2\pi \cdot \frac{d}{A} \cdot f \cdot C' \cdot D \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot m)^{-1} \quad (5.32)$$

Foram realizadas medidas a uma temperatura fixa, variando a frequência, e a uma frequência fixa, variando a temperatura.

5.5 Resultados e discussões

Na figura 5.6 vemos os gráficos da condutividade (D.C.), (TSPC). Onde graficamos $\sigma \cdot T \times 1000 / T$, para todas as amostras, a um campo constante $E=1000$ V/cm. Com a eq. 5.11 podemos construir a tabela 5.1, com os resultados da energia de ativação e contitividade D.C., a temperatura ambiente. Verificamos que a condutividade D.C. aumenta, quando aumentamos a concentração de molibdênio, (conforme figura 5.7), conseqüentemente ocorreu uma diminuição da energia de ativação.

Na figura 5.8 vemos a condutividade D.C. a temperatura de 300 K, em termos

da concentração de Fe^{2+} baseados nos dados da espectroscopia Mössbauer (ver tabela 3.1).

A contribuição eletrônica para a condutividade D.C., estaria associada a transferência de elétrons entre o Fe^{+2} e o Fe^{+3} , de acordo com Murawski e Gzowski [10], a condução máxima ocorreria quando o percentual dos dois ferros fossem iguais, em torno de 50%.

Verificamos na fig. 5.8 que realmente isto ocorre, visto que a condutividade D.C. é crescente com o aumento da população de Fe^{+2} , tendendo a um máximo em torno da concentração de 50% do referido íon. O que concorda com os resultados na literatura para vidros de metais de transição [10-11].

A diminuição da energia de ativação D.C. estão em direta concordância com a diminuição da energia de ativação do processo de despolarização visto no TSDC. O aumento da condutividade D.C. explica o fato de não ter sido observado o pico de TSDC na amostra 8.

No estudo da condutividade A.C., realizamos medidas em todas as amostras, com a frequência variável de 1 a 100 kHz. Tais medidas foram feitas para as temperaturas de 100, 200 e 300 K.

Na tabela 5.2 temos os valores de condutividade A.C. por amostra, para uma frequência de 100 kHz e temperatura de 300 K, onde verificamos que a condutividade aumenta com o acréscimo de molibdênio, apresentando o mesmo comportamento da condutividade D.C.

Usaremos a eq.5.19 no estudo dos diagramas de condutividade com a frequência. Na eq. 5.19 mantendo a temperatura constante, e aplicando o logaritmo obtemos.

$$\sigma = A \cdot \omega^s$$

$$\log(\sigma) = \log A + s \cdot \log(\omega)$$

onde baseado no modelo teórico, "s" deve estar em torno de 1.

Foram levantados os gráficos das medidas em $\log(\sigma) \times \log(\omega)$, no intuito de determinarmos "s", os ajustes foram realizados na região de mais alta frequência, e temperatura de 100 K. Na tabela 5.3 temos os valores de s para todas as amostras. Verificamos que s está entre 0.7 e 1.17. Owen [4], comenta que em vidros, s está entre 0.7 e 1.2, o que está em concordância com nossos resultados.

Na figura 5.9 temos os gráficos de condutividade A.C. com frequência, referentes amostra 1 para as temperaturas de 100, 200 e 300 K, verificamos que ao aumentarmos a temperatura a inclinação dos gráficos tende a diminuir, (diminui o valor de s). Angel et al [5], observou que o coeficiente s diminui quando aumentamos a temperatura, em vidros de lítio e fósforo. Resultado idêntico foi observado nas outras amostras.

Foram realizadas medidas nas amostras 2, 5 e 8 (0%, 30% e 60% de MoO_3), de condutividade A.C. variando a temperatura, de 100 a 300 K, para uma dada frequência fixa.

Inicialmente vamos considerar as medidas feitas na amostra 8. Foram realizadas três medidas de condutividade A.C. com a temperatura para três frequências, $f=20, 60$ e 100 kHz. Na figura 5.10 temos o gráfico de $\sigma \cdot T \times T$ para a amostra 8, para a frequência de 100 kHz. Tal gráfico pode ser ajustado pela seguinte equação:

$$\sigma.T = A.e^{-\frac{a}{T}} + B.T^2.(b)^{\frac{T}{c}} + C$$

(5.33)

Se for comparada com a eq. 5.31, notamos um comportamento semelhante, onde verificamos a contribuição na condutividade do termo equivalente ao modelo do duplo poço assimétrico (ver eq. 5.30). Tal contribuição tem um comportamento semelhante a uma parábola de concavidade para baixo, conforme pode ser visto na fig 5.10, concluindo então que o modelo descreve com razoável precisão os resultados. As medidas de condutividade A.C. para as frequências de 20 e 60 kHz, também mostram um comportamento idêntico, de acordo com as figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

Nas figuras 5.13 e 5.14, temos as medidas de condutividade A.C. na forma $\sigma.T \times T$, para a frequência de 100 kHz para as amostras 2 e 5 respectivamente, em tais amostras não verificamos contribuições do modelo do duplo poço assimétrico, os gráficos podem ser ajustados pela equação:

$$\sigma.T = A.e^{-\frac{a}{T}} + B$$

(5.34)

Na figura 5.15 estão os gráficos das três medidas de condutividade A.C. na forma $\sigma.T \times T$, realizadas na amostra 8, para as três frequências 20,60 e 100 kHz, onde verificamos que o pico na condutividade equivalente a contribuição do modelo do

duplo poço assimétrico, desloca-se para a direita quando aumentamos a frequência (aumenta a temperatura de pico com a frequência), conforme foi demonstrado na simulação teórica equivalente ao modelo, ver figura 5.5. Este resultado é uma forte indicação experimental da previsão teórica do modelo utilizado (fig.5.5) [6].

Na figura 5.16 temos os gráficos das mesmas medidas de condutividade A.C com a temperatura a uma dada frequência (20,60 e 100 kHz), para a amostra 8. Os gráficos são de $\sigma.T \times 1000/T$, onde acrescentamos o gráfico da condutividade D.C. da amostra 8. Verificamos que a condutividade A.C. tende para a condutividade D.C. em altas temperaturas.

5.6 Conclusões

Verificamos que ao acrescentarmos molibdênio nas amostras, aumentamos a condução (D.C.), conseqüentemente diminui a energia de ativação D.C. deste mecanismo.

O aumento da condutividade D.C. está em concordância com o aumento da população de Fe^{+2} nas amostras. Teoricamente espera-se um máximo para a situação em que $Fe^{+2}/Fe^{+3} = 1$.

As medidas de condutividade A.C. com a frequência, a temperatura constante, comprovam o modelo $\sigma(\omega) = A\omega^s$, mostrando que a condutividade A.C. em vidros em uma dada temperatura, a condutividade cresce linearmente com a frequência ($s=1$). Verificamos também que se aumentarmos a temperatura o índice s tende a diminuir.

Nas medidas de condutividade A.C. dependentes da temperatura realizadas na amostra 8, observamos uma estreita concordância com o modelo do duplo poço assimétrico. Este comportamento foi confirmado pelo estudo da condutividade A.C. como função da temperatura para uma dada frequência externa aplicada.

Observamos aumento da condutividade A.C. com o aumento da concentração de molibdênio , medida a temperatura ambiente e frequência de 100 kHz.

Amostra	$E_{D.C.}$ (eV)	$\sigma_{D.C.}$ (Ωm)⁻¹
1	0,892	2.20×10^{-9}
2	0,872	3.60×10^{-9}
3	0,831	2.93×10^{-8}
4	0,530	4.43×10^{-7}
5	0,442	1.32×10^{-6}
6	0,443	2.75×10^{-6}
7	0,492	4.62×10^{-6}
8	0,230	5.05×10^{-6}

Tabela 5.1: Temos aqui os valores de energia de ativação E_{at} (eV) e condutividade D.C. a temperatura de 300 K, para todas as amostras, equivalentes a condução D.C..

Amostra	$\sigma_{A.C.} (\Omega m)^{-1}$
1	2.24×10^{-8}
2	1.15×10^{-8}
3	3.66×10^{-8}
4	8.92×10^{-8}
5	2.63×10^{-7}
6	5.08×10^{-7}
7	5.58×10^{-7}
8	8.40×10^{-6}

Tabela 5.2: Temos aqui os valores de condutividade A.C. para a frequência de 100 kHz e temperatura de 300 K, para todas as amostras.

Amostras	S
1	0,97
2	0,92
3	0,84
4	0,82
5	1,05
6	0,97
7	1,17
8	0,70

Tabela 5.3: Dados dos ajustes das medidas de condutividade A.C. com frequência a temperatura constante, onde temos o índice "s" para todas as amostras. No modelo temos, $\sigma=A.\omega^s$.

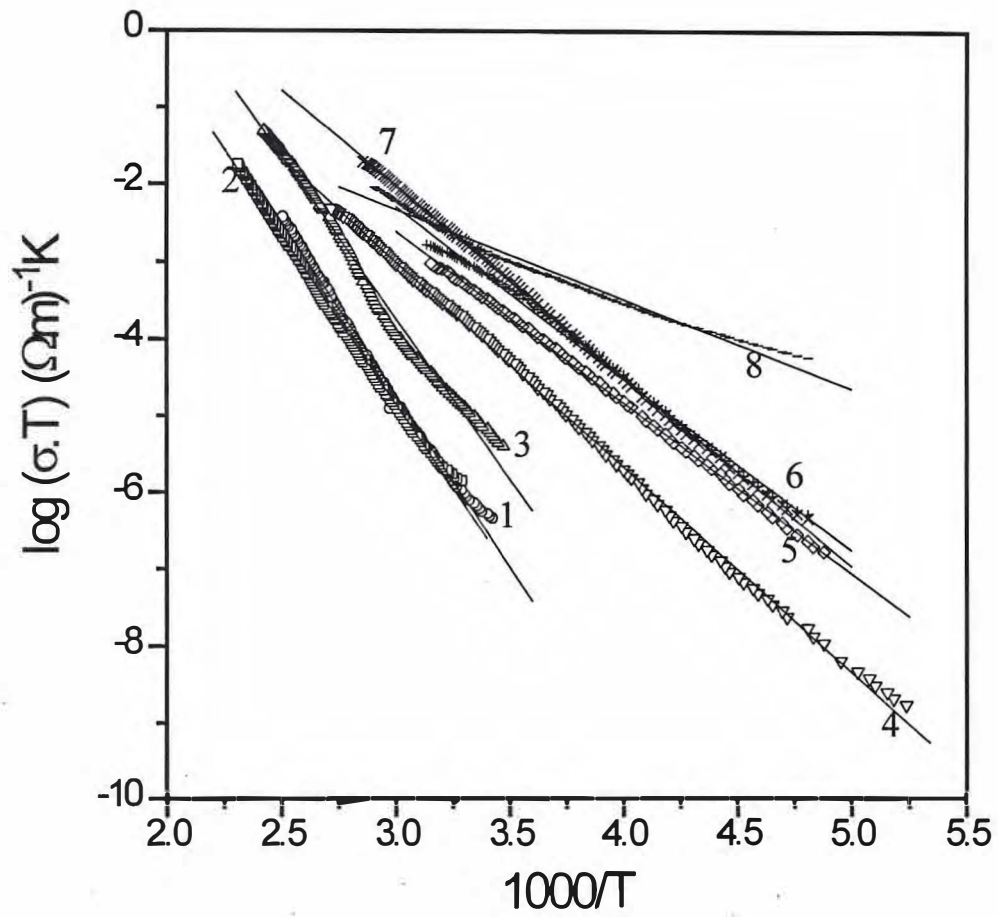


figura 5.6: Dados das medidas de condutividade D.C. (TSPC), para todas as amostras, com um campo aplicado de 1000 V/cm.

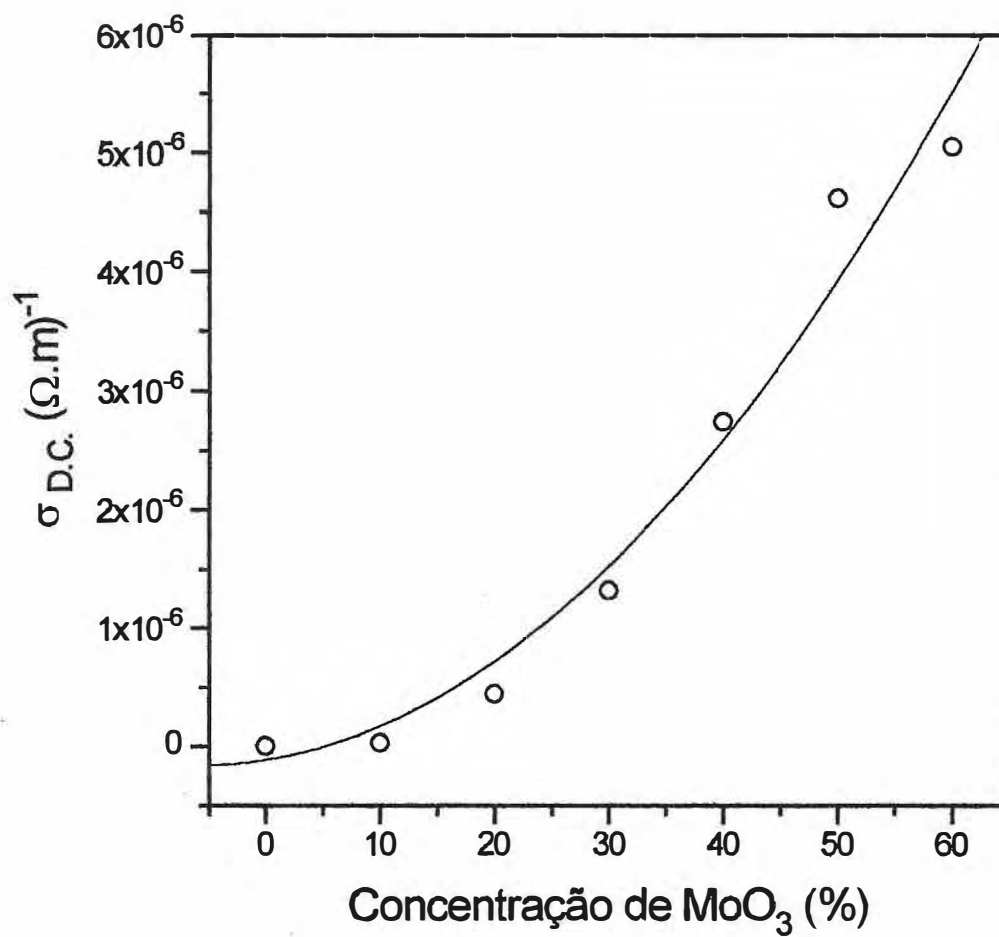


figura 5.7: Dados da condutividade D.C. (TSPC), em termos da concentração de molibdênio, a temperatura de 300 K.

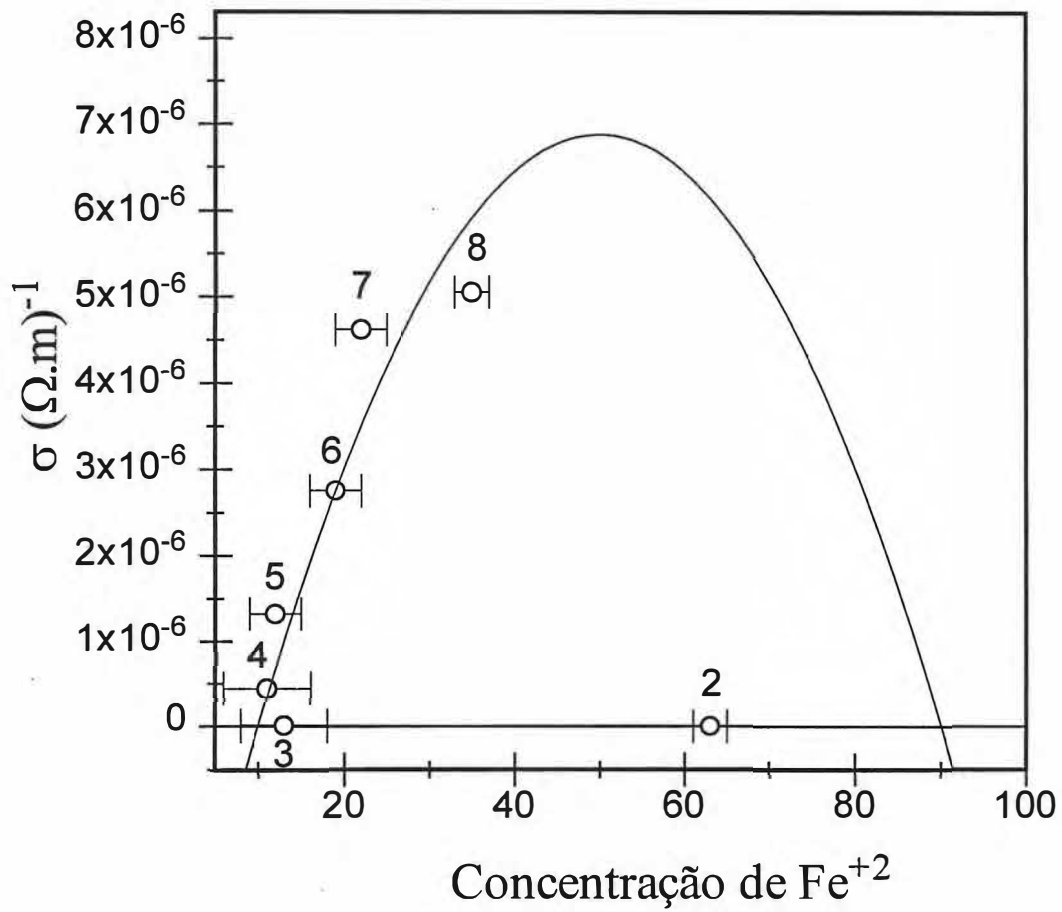


figura 5.8: Dados da condutividade D.C. (com a temperatura de 300 K), com a concentração de Fe^{+2} , para todas as amostras.

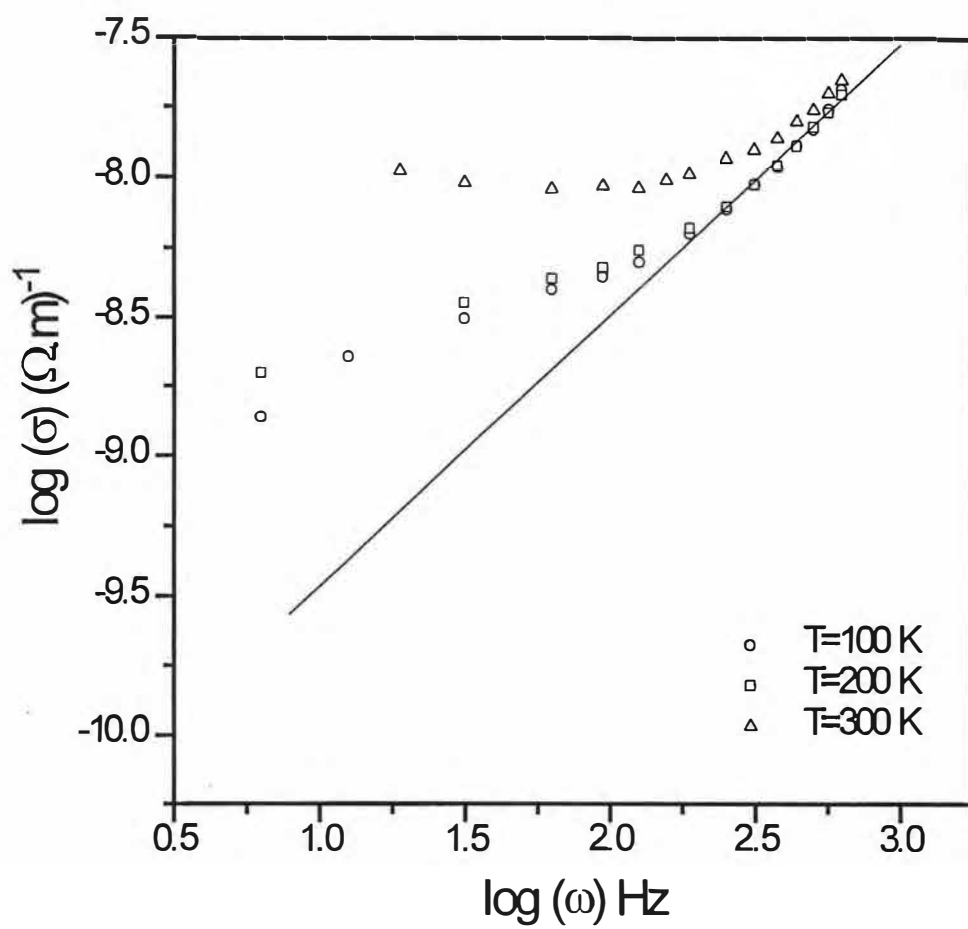


figura 5.9: Medidas equivalentes amostra 1, de condutividade A.C. com a frequência a temperatura constante, para três temperaturas distintas. O ajuste teórico é do tipo $\sigma = \sigma_0 \omega^s$, onde $s = 0.97$.

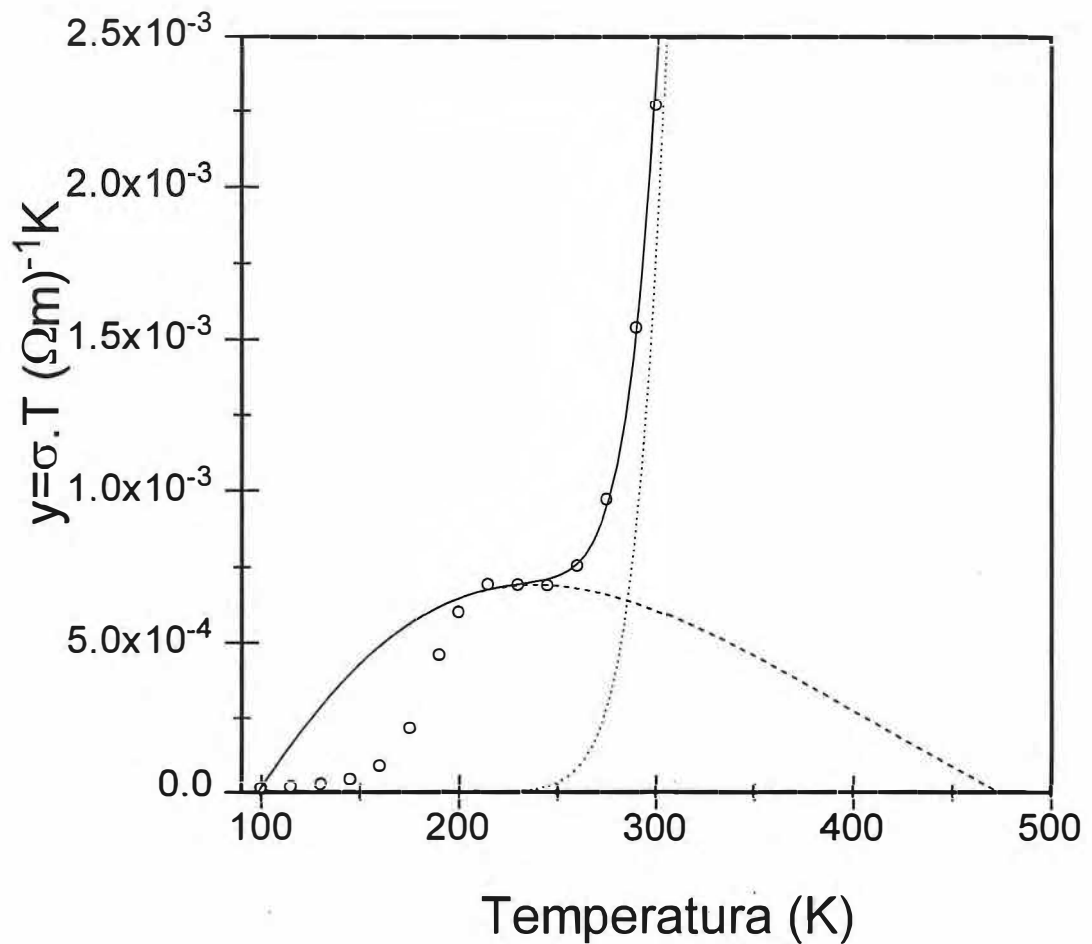


figura 5.10: Dados equivalentes a amostra 8, de condutividade A.C. com a temperatura para a frequência fixa de 100 kHz. As linhas tracejada e pontilhada correspondem as duas contribuições esperadas no modelo, que somadas darão a linha cheia, ajustando os dados experimentais, conforme eq. 5.33. Sendo os parâmetros dados por:

$A=85 \cdot 10^4$ ($\Omega \cdot m$)⁻¹.K; $a=6 \cdot 10^3$ K; $B=2 \cdot 10^{-7}$ ($\Omega \cdot m$)⁻¹/ K; $b=5,34 \cdot 10^{-2}$; $c=350$ K;

$C=-8,5 \cdot 10^{-4}$ ($\Omega \cdot m$)⁻¹ K.

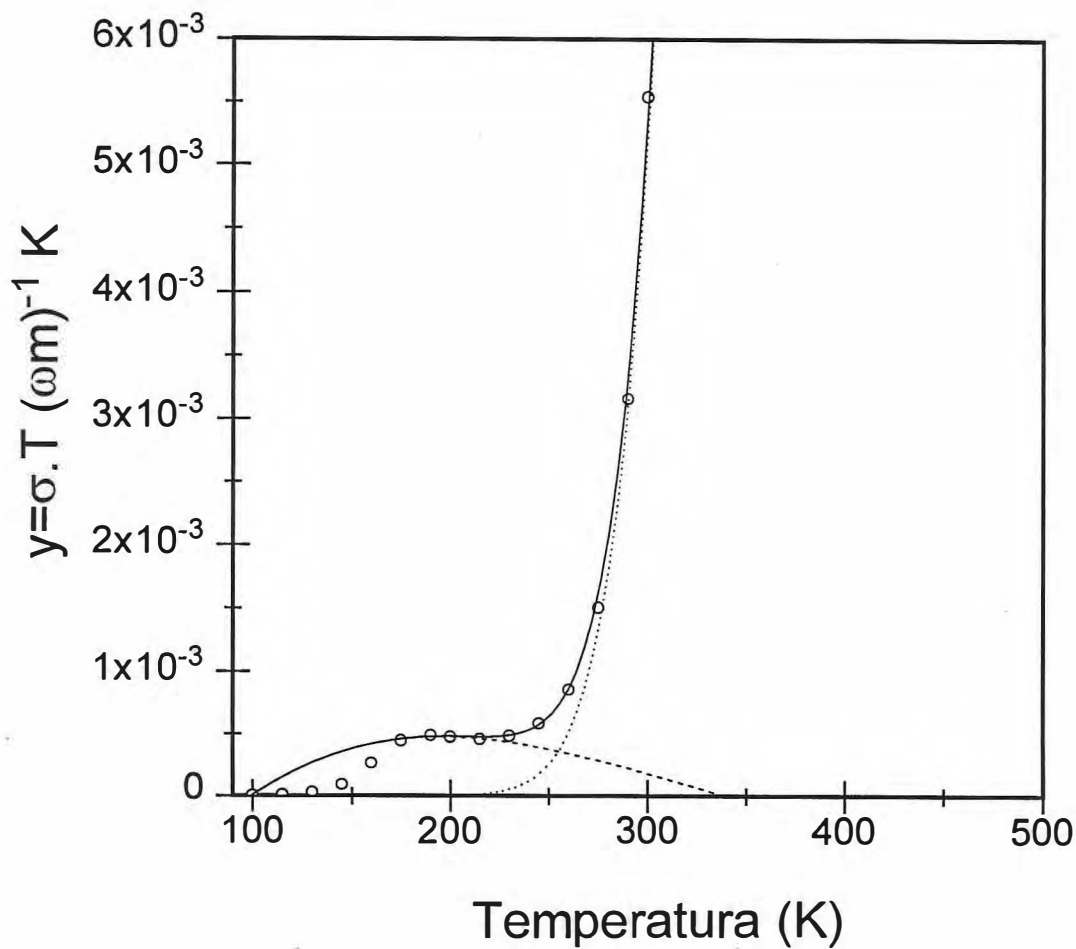


figura 5.11: Dados equivalentes a amostra 8, de condutividade A.C. com a temperatura para a frequência fixa de 20 kHz. As linhas tracejada e pontilhada correspondem as duas contribuições esperadas no modelo, que somadas darão a linha cheia, ajustando os dados experimentais, conforme eq. 5.33. Sendo os parâmetros dados por:

$$A=17.10^3 (\Omega.m)^{-1}.K; a=4,5.10^3 K; B=3.10^{-7} (\Omega.m)^{-1}/K; b=2,78.10^{-2}; c=350 K;$$

$$C=-1,07.10^{-3} (\Omega.m)^{-1}.K$$

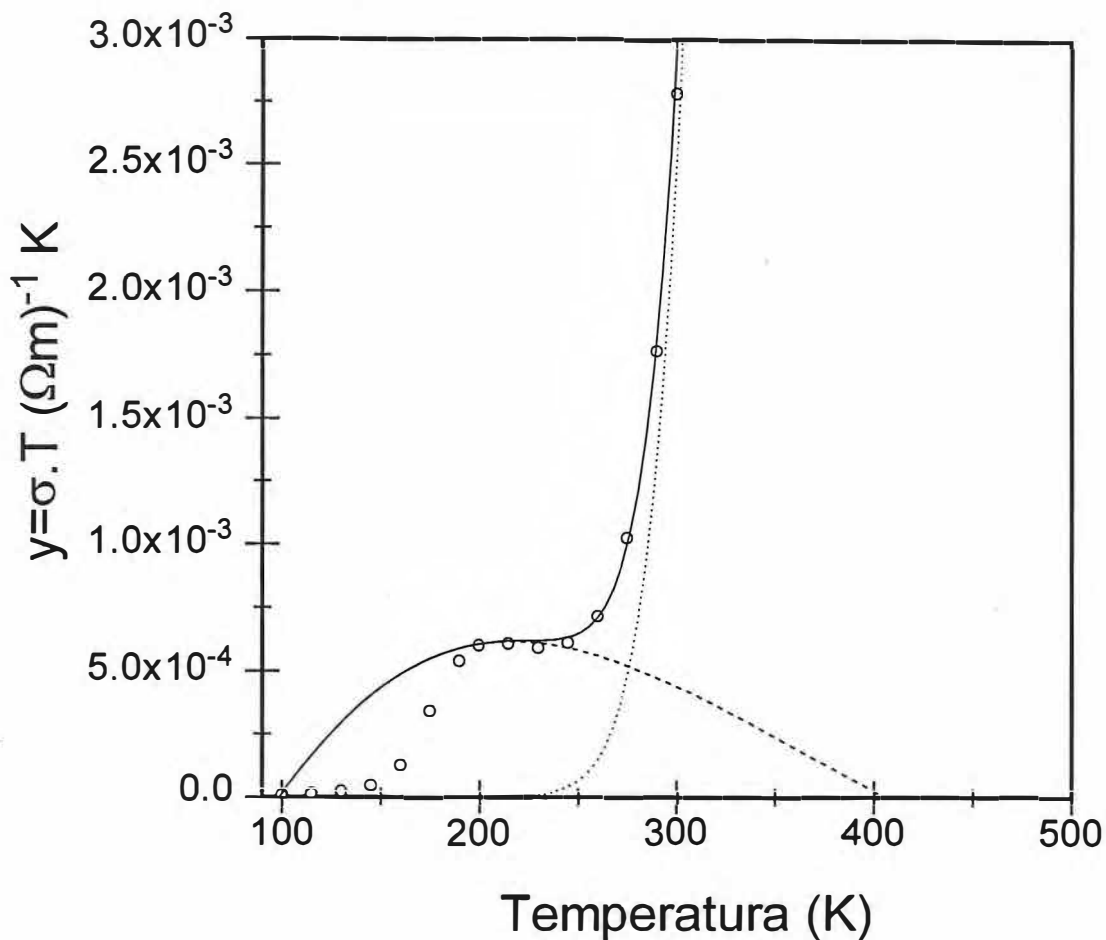


figura 5.12: Dados equivalentes a amostra 8, de condutividade A.C. com a temperatura para a frequência fixa de 60 kHz. As linhas tracejada e pontilhada correspondem as duas contribuições esperadas no modelo, que somadas darão a linha cheia, ajustando os dados experimentais, conforme eq, 5.33. Sendo os parâmetros dados por:

$$A=23 \cdot 10^4 (\Omega \cdot m)^{-1} \cdot K; a=5,5 \cdot 10^3 K; B=2,5 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot m)^{-1} / K; b=3,98 \cdot 10^{-2}; c=350 K;$$

$$C=-9,8 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot m)^{-1} \cdot K$$

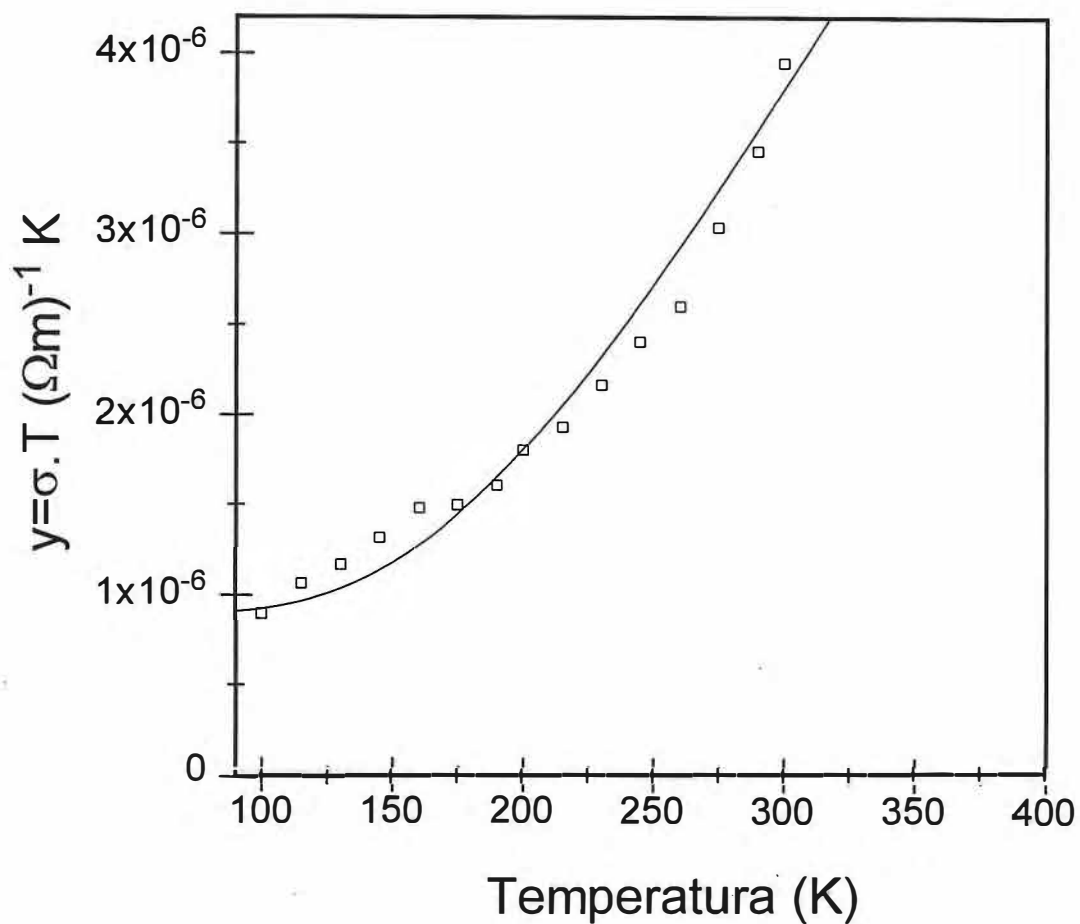


figura 5.13: Dados equivalentes a amostra 2, de condutividade A.C. com a temperatura para a frequência fixa de 100 kHz. A linha cheia corresponde ao ajuste esperado no modelo, conforme eq.5.34. Sendo os parâmetros dados por:

$$A=3 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1} \cdot K; a=7 \cdot 10^2 K; B=9 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot m)^{-1} \cdot K.$$

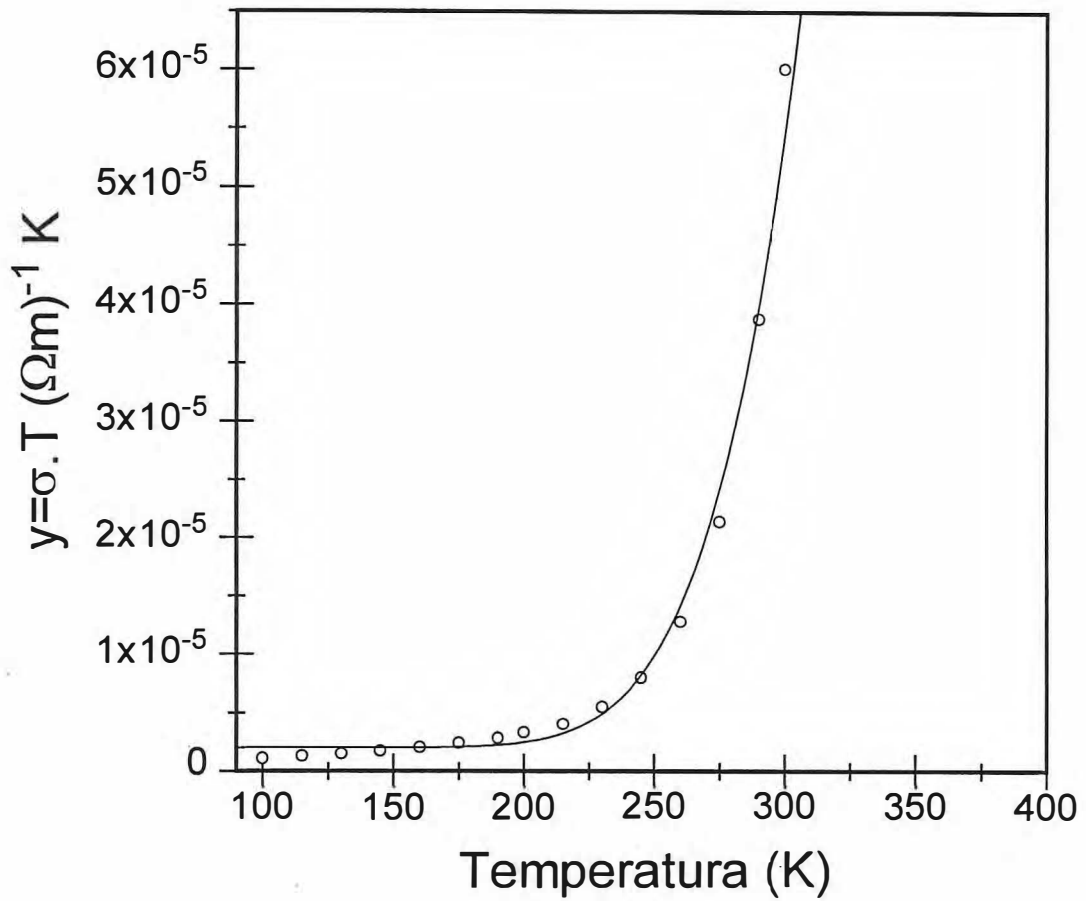


figura 5.14: Dados equivalentes a amostra 5, de condutividade A.C. com a temperatura para a frequência fixa de 100 kHz. a linha cheia corresponde ao ajuste esperado no modelo, conforme eq.

5.34. Sendo os parâmetros dados por:

$$A=7.10^{-1} (\Omega.m)^{-1}.K; a=2850 K; B=2.10^{-6} (\Omega.m)^{-1}.K.$$

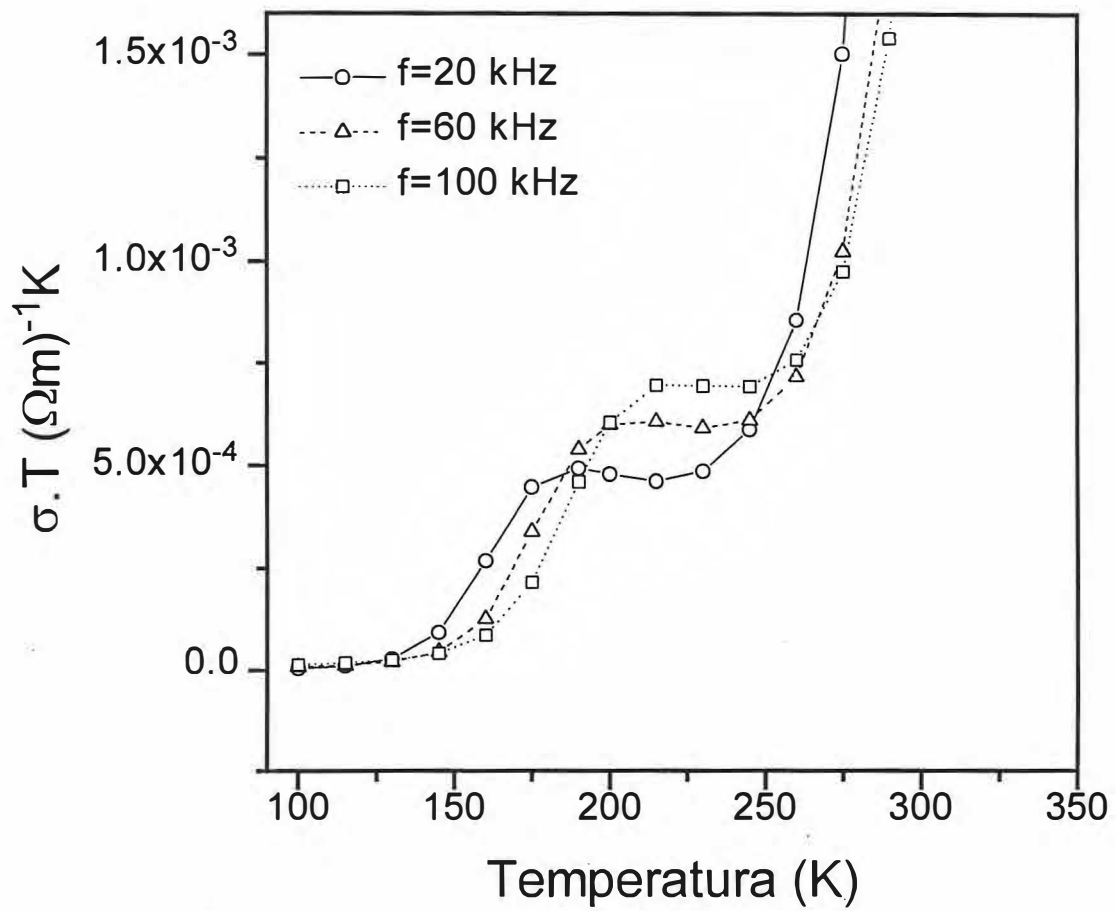


figura 5.15: Dados equivalentes a amostra 8, de condutividade A.C. com a temperatura para três frequências, 20, 60 e 100 kHz.

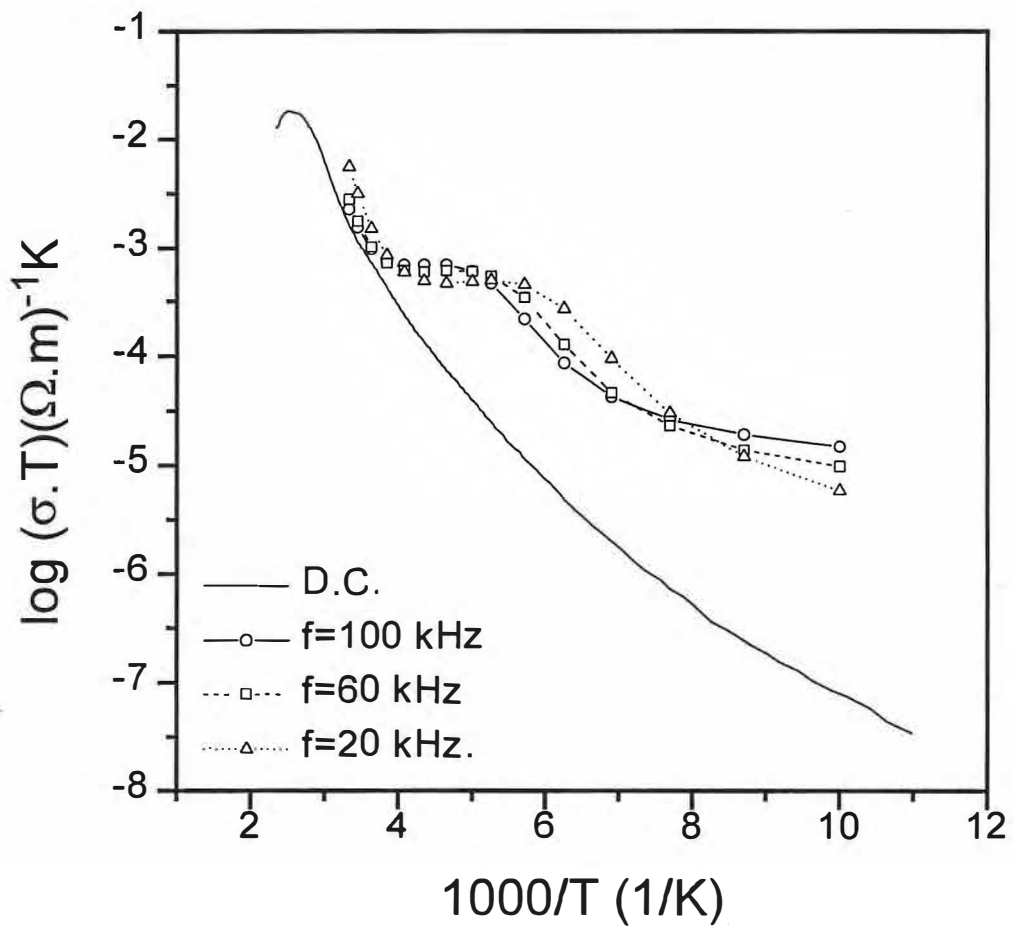


figura 5.16: Dados equivalentes a amostra 8, de condutividade A.C. com a temperatura para três frequências, 20, 60 e 100 kHz, onde a linha cheia são os dados de condutividade D.C. com a temperatura para um campo aplicado de 1000 V/cm.

5.7 Referências

- [1] J. Zarzik, *Glasses and Vitreous States*, Cambridge University Press, Cambridge, (1982);
- [2] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids*, 1, (1968), 1;
- [3] K. S. Giroy and N. A. Phillips, *Phil. Mag.*, B, 43, (1981), 735;
- [4] A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids*, 25, (1977), 372;
- [5] S. W. Martin and C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, (1986), 185;
- [6] S. R. Elliott, *Advanced Physics*, 36, (1987), 135;
- [7] X. Lu, H. Jain, *J. Phys. Chem. Solids*, 55, (1994), 1433;
- [8] X. Lu, H. Jain, O. Karnet, R. Kuchler and J. Dieckhofer, *Phil. Mag.*, B, Vol.5, (1994), 1045;
- [9] M. Pollak and E. G. Pike, *Phys. Review Lett.*, 28, (1972), 1449;
- [10] L. Murawski and O. Gozowski, *Acta Phys.*, A 50, (1976), 463;
- [11] A. Mogus-Milankovic and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 162, (1993), 275;

Capítulo 6

Conclusões

No presente trabalho estudamos a série de vidros de molibdênio-fosfatos com ferro: $0,4\text{Li}_2\text{O}:\text{xMoO}_3:(0,6-\text{x})\text{P}_2\text{O}_5:\text{yFe}_2\text{O}_3$, com $0 \leq \text{x} \leq 0,6$. Sendo que para $\text{x}=0$ temos duas amostras, $\text{y}=0$ e $\text{y}=0,03$, e para $\text{x} \geq 0$ temos sempre $\text{y}=0,03$ (todas as proporções estão em mol %). Utilizamos diversas técnicas no estudo destas amostras, com o intuito de compreender o papel do molibdênio entrando na rede de vidros de lítio-fosforo.

A análise da difração de raios-x nos mostrou que as amostras com concentrações de molibdênio variando entre $0 \leq \text{x} \leq 0,4$ apresentam-se no estado vítreo. Já as amostras com $0,5 \leq \text{x} \leq 0,6$ de MoO_3 , apresentaram fases cristalinas. Foi confirmada a presença de Li_2MoO_4 na amostra de $\text{x}=0,6$ de MoO_3 .

Os resultados da espectroscopia infravermelho, indicam que as amostras vítreas, os modos característicos dos complexos de fósforos estão presentes. Com a introdução do MoO_3 verificamos a provável existência de estruturas do tipo MoO_2 . Verificamos também a formação do Li_2MoO_4 , fato confirmado na difração de raios-x.

Os resultados da espectroscopia Mössbauer mostram a existência de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} em simetria octaédrica. O acréscimo de MoO_3 leva o Fe^{+3} para uma simetria octaédrica mais organizada.

Nas medidas elétricas foi observado a existência de um pico de despolarização nas amostras de $0 \leq x \leq 0.5$ de MoO_3 . Verificamos que ao acrescentarmos molibdênio houve uma diminuição da energia de ativação do processo de relaxação. Foi identificado que nas amostras de $x=0; y=0$ e $x=0.4; y=0.03$.

Temos uma relaxação com uma forte contribuição dipolar, Já a amostra com $x=0; y=0.03$, a relaxação não é puramente dipolar, tendo provavelmente contribuições interfaciais.

Nas medidas de condutividade, foi observado o aumento da condutividade D.C. e diminuição da energia de ativação com o aumento da concentração de molibdênio, provavelmente este seja o motivo do não surgimento do pico de despolarização na amostra de $x=0.6$. O aumento da condutividade D.C. está em concordância com o aumento de Fe^{+2} nas amostras.

A condutividade A.C. a temperatura ambiente e $f=100$ kHz, aumentou com o crescimento da concentração de MoO_3 .

Nas medidas de condutividade A.C com a frequência a temperatura constante nas amostras, verificamos que para determinada região de frequência e temperatura, a condutividade A.C. cresce linearmente com a frequência, como era de se esperar em vidros fosfatos. Já as medidas de condutividade A.C. com a temperatura a frequência constante comprovam a aplicabilidade do modelo do duplo poço assimétrico para o nosso sistema.

Acreditamos que os resultados obtidos referentes as propriedades estruturais e de transporte nos vidros em estudo, são uma forte indicação do papel desempenhado

pelo molibdênio na estrutura vítrea. Pretendemos preparar outras baterias de molibdatos em atmosferas redutoras que deverão proporcionar uma maior população de Fe^{+2} , o que nos levaria mais próximo do limite teórico de máxima condutividade D.C., e estudarmos melhor o comportamento da condutividade A.C. com a concentração de Fe^{+2} .

Por outro lado pretendemos aprofundar o estudo teórico-experimental referente a utilização do modelo do duplo poço de potencial assimétrico, para uma melhor compreensão a nível microscópico do processo de transporte.