



**Universidade de  
Aveiro**

Departamento de Física

2011

**Alexandre António  
Gomes Meireles**

**Ortoniobatos de iões terras raras - propriedades  
elétricas e óticas**



**Universidade de  
Aveiro**

Departamento de Física

2011

**Alexandre António  
Gomes Meireles**

**Ortoniobatos de iões terras raras - propriedades  
elétricas e óticas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi parcialmente  
financiado pelo projeto QREN 05  
NbO/5309 através dos programas  
FEDER e COMPETE

Dedico esta dissertação ao meu avô José Augusto Gomes, à minha mãe e ao meu pai.

## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. João de Lemos Pinto**  
Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

**Prof. Dr. Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja**  
Professor Auxiliar do Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Orientador

**Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça**  
Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Coorientador

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro**  
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Agradeço ao Doutor Manuel Graça, orientador desta dissertação, à Doutora Teresa Monteiro, coorientadora desta dissertação, por toda a disponibilidade e auxílio dado na realização da mesma. Quero também agradecer ao Laboratório Associado I3N e em particular à linha de Sólidos Não Cristalinos e Sistemas Desordenados e à linha de Espectroscopia pelas condições de trabalho quer para a preparação quer para a caracterização das amostras. Quero também agradecer em particular à Mestre Joana Rodrigues pelo auxílio prestado nas medidas óticas. Por fim quero agradecer a todos os meus amigos que me apoiaram durante a realização desta tese.

## Palavras-chave

Ortoniobatos de terras raras, Pechini, ATD, DRX, MEV, Espectroscopia, Propriedades elétricas, dielétricas e óticas.

## Resumo

Esta dissertação teve como ponto de partida a produção de nanopós cristalinos com a fase  $RENbO_4$  (onde RE= Sm, Eu, Dy, Er e Tm) usando o método de Pechini. As amostras obtidas foram sujeitas a caracterização estrutural, morfológica, elétrica e ótica. Medidas de difração de raios-X evidenciaram que os pós calcinados a baixas temperaturas (500 °C) permanecem amorfos. Para temperaturas de tratamento térmico entre 600 °C e 800 °C apresentam uma estrutura polifásica, sendo visíveis duas fases cristalinas: monoclinica e tetragonal. Para altas temperaturas, superiores a 800 °C, as amostras cristalizam apenas no sistema monoclinico. Por este motivo escolheu-se esta temperatura para a calcinação de pastilhas dos vários Niobatos utilizadas na caracterização elétrica. Através de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho analisou-se o efeito do deslocamento dos máximos de vibração em função da aditivção com diferentes íons lantanídeos, nomeadamente em função do decréscimo do raio iónico. A caracterização elétrica das amostras permitiu verificar que a amostra de  $EuNbO_4$  apresenta a maior condutividade dc. À temperatura ambiente, a amostra de  $SmNbO_4$  apresenta o maior valor de constante dielétrica (~26 a 300 K) e simultaneamente menores perdas dielétricas (~0.030). Contudo é a amostra de  $DyNbO_4$  que apresenta menor variação da constante dielétrica, com o aumento da frequência. O estudo do comportamento da luminescência das amostras de  $RENbO_4$  incidiu sobre a amostra  $EuNbO_4$  de modo a testar as potencialidades desta matriz como emissor na região do laranja/vermelho, de interesse para aplicações em dispositivos óticos. Em suma, este trabalho permitiu inferir quanto aos efeitos da influência dos diferentes íons terras raras em diversas propriedades físicas das matrizes, nomeadamente nas morfológicas, estruturais, óticas, elétricas e dielétricas.

**keywords**

Orthoniobates rare earth, Pechini, DTA, DRX, SEM, Spectroscopy, electric, dielectric and optical properties.

**abstract**

The starting point of this thesis was the production of nanocrystalline powders with  $RENbO_4$  (where RE = Sm, Eu, Dy, Er and Tm) structure, using the Pechini method. The samples were subjected to structural, morphological, electrical and optical characterization. X-ray diffraction measurements showed that the powders calcinated at low temperatures (500 °C) remain amorphous. Heat treatment using temperatures between 600 °C and 800 °C showed a polyphase structure, been visible two different crystalline phases: monoclinic and tetragonal. For high temperatures, above 800 °C, the samples are single phase and crystallize in the monoclinic system, which was the reason to use this calcination temperature for electrical characterizations of the various orthoniobates samples. Through Raman spectroscopy and infrared absorption, we analyzed the maximum displacement of the vibration depending on the additives with different lanthanide ions, particularly due to the decrease of ionic radius.

Electrical characterization of the samples enables the verification of higher conductivity dc of  $EuNbO_4$ . At room temperature,  $SmNbO_4$  sample showed the highest dielectrical constant (~26 to 300 K) and simultaneity lower dielectrical losses (~0.030). However, the  $DyNbO_4$  sample is the one that presents the smaller variation of the dielectrical constant with frequency.

Luminescence behaviour for  $RENbO_4$  samples was focused on the  $EuNbO_4$  sample in order to test the viability of this matrix as a light emitter on the red/orange region.

This work allowed verifying the influence of different rare earth ions inserted in the niobium oxide matrix on their morphological, structural, optical, electrical and dielectric proprieties.

# Índice

Capítulo 1 - Introdução .....	1
Capítulo 2 - Técnicas experimentais .....	5
2.1. Preparação das amostras.....	5
2.1.1. Preparação do gel .....	5
2.1.2. Preparação dos pós .....	6
2.2. Técnicas de caracterização estrutural .....	7
2.2.1. Análise térmica diferencial (ATD).....	7
2.2.2. Difração de raios-X (DRX) .....	8
2.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV) .....	9
2.2.4. Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR).....	10
2.2.5. Espectroscopia Raman .....	11
2.2.6. Espectroscopia de emissão (PL) e absorção ótica no UV-visível .....	11
2.3. Técnicas de caracterização elétrica .....	13
2.3.1. Preparação das pastilhas .....	13
2.3.2. Propriedades dielétricas.....	13
2.3.3. Condutividade dc.....	14
2.3.4. Condutividade ac.....	15
2.3.5. Micro-ondas .....	15
Capítulo 3 – Resultados e discussão .....	19
3.1. Análise estrutural e morfológica .....	19
3.2. Análise elétrica e dielétrica .....	28
3.2.1. Condutividade dc e ac .....	28
3.2.2. Propriedades dielétricas à temperatura de 300 K .....	31
3.2.3. Propriedades dielétricas em função da temperatura .....	35
3.2.4. Propriedades dielétricas à frequência de 2,7 GHz.....	37
Capítulo 4 – Estudos de fotoluminescência e absorção da amostra $\text{EuNbO}_4$ .....	39
Capítulo 5 – Conclusões.....	43
Referências.....	45



## Capítulo 1 - Introdução

O Nióbio é um metal transição, descoberto por Charles Hatchett, químico inglês, em 1801, quando examinava o mineral columbite, proveniente da América do Norte e enviado para Inglaterra por John Winthrop, por volta de 1750. Hatchett verificou que após aquecer esse mineral com carbonato de potássio, dissolvendo-o em seguida em água, neutralizando-o através da adição de ácido, obtinha um precipitado. Verificou que o precipitado tinha por base um metal desconhecido ao qual deu o nome de Colômbio. Em 1802, A.G. Ekeberg descobriu, na Suécia, o elemento químico Tântalo. Como o Nióbio e o Tântalo são bastante semelhantes quimicamente, ocorrem juntos na natureza e são difíceis de separar, supôs-se que Charles Hatchett tinha descoberto uma forma de Tântalo e não o elemento Nióbio. Em 1844, Heinrich Rose, químico alemão provou que o mineral denominado de columbite continha o elemento químico Nióbio mas também o elemento químico Tântalo. Em 1864, Christian Blomstrand, obteve pela primeira vez uma amostra de Nióbio metálico na sua forma pura [1].

O Nióbio metálico não é encontrado livremente na natureza, mas sim em minerais tais como a columbite, columbite-tantalita, pirocloro, enxemita e carbono silicato. Os minerais que contêm este elemento, geralmente também contêm o elemento químico tântalo. O Nióbio, na forma metálica, tem um aspeto branco-acinzentado, brilhante, mole e dúctil. Torna-se azulado quando colocado ao ar durante algum tempo. Em contacto com o ar e para temperaturas superiores a 200 °C o nióbio metálico tende a oxidar e a sua coloração modifica-se para branco. Os estados de oxidação mais comuns são 2+ (NbO), 3+ (NbO<sub>2</sub>) e 5+ (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [1].

No final do século XVIII, cientistas denominavam “terra” para classificar os óxidos de metais. Durante esse século foram encontradas diversas terras em minerais raros, por esse motivo foram chamadas de “terras raras”. Os elementos provenientes dos minerais eram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos [1, 2].

Os elementos terras raras pertencentes ao grupo dos lantanídeos são caracterizados por possuírem a orbital 4f incompleta (com exceção dos elementos La, Yb e Lu) sendo esta interna e blindada pelas orbitais mais externas. A tabela 1.1 apresenta algumas das propriedades dos elementos terras raras utilizados neste trabalho. Salienta-se que estes podem apresentar vários estados de oxidação, sendo mais comum o estado 3+, embora alguns também apresentam estados de oxidação 2+ e 4+ [1].

Tabela 1.1. Configuração atômica dos elementos terras raras estudados neste trabalho e o seu respetivo número atômico e raio iónico [3]. [Xe]= Configuração do Xénon.

Elemento	Configuração atômica	Número atômico	Configuração atômica RE <sup>3+</sup>	Raio iónico (assumindo coordenação de 6) (pm) [1]
<b>Sm</b>	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	62	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	95.8
<b>Eu</b>	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	63	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	94.7
<b>Dy</b>	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	66	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	91.2
<b>Er</b>	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	68	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	89.0
<b>Tm</b>	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	69	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	88.0

A mistura destes elementos terras raras com outros, particularmente na forma de óxidos, tem sido vastamente explorada devido às potencialidades que apresentam a nível de aplicações tecnológicas [4, 5]. Os ortoniobatos, representados por RENbO<sub>4</sub>, onde RE representa um elemento terra rara, constituem um exemplo de sistemas de mistura de óxidos com elementos terras raras. Esta classe de materiais caracteriza-se por apresentar mudanças estruturais reversíveis com a temperatura. Um exemplo desta mudança é a passagem da estrutura tipo Scheelite (tetragonal, I4<sub>1</sub>/a, onde a=b≠c; α=β=δ=90°), existente a altas temperaturas, para uma estrutura do tipo fergusonite (monoclínica, C2/c, a≠b≠c; α=δ=90°, β≠90°). A temperatura de transição depende do tipo de ião terra rara na matriz [4]. Salienta-se ainda que quando o ortoniobato se encontra com uma estrutura tetragonal também apresenta característica ferroelástica [4]. A figura seguinte ilustra as estruturas em que cristalizam os ortoniobatos de terras raras.

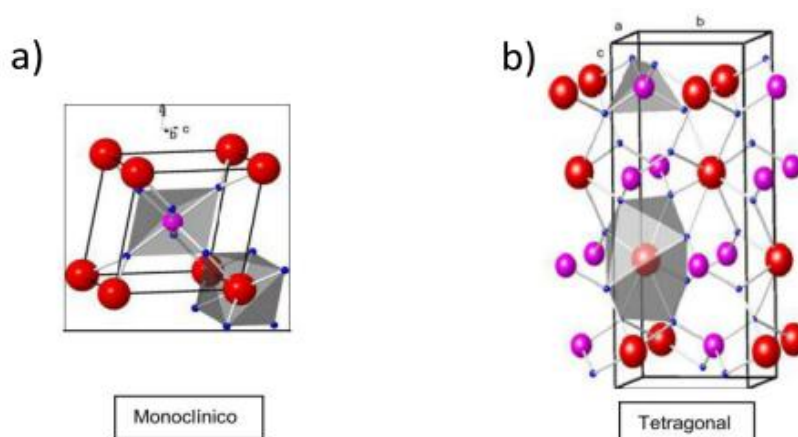


Figura 1.1. Estruturas cristalinas dos ortoniobatos de terras raras, a) Monoclínica, b) Tetragonal [6].

Estes sistemas têm sido recentemente referidos na literatura como materiais de elevado interesse para diversas aplicações tecnológicas entre as quais se destacam as optoelectrónicas [5]. Entre as diversas funcionalidades destes materiais salienta-se a sua potencial utilização como: sensores, lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos, lasers, etc. Têm sido também estudados como potenciais células de combustível [4, 5].

A preparação de pós de ortoniobatos de terras raras tem sido efetuada por vários métodos, entre os quais se destaca o de reação de estado sólido [6, 7]. Este método baseia-se na mistura estequiométrica dos reagentes base, normalmente na forma de óxidos, e na sua homogeneização e reação usando moinhos planetários de elevada energia. As principais desvantagens deste método são a baixa homogeneidade e a elevada distribuição de tamanhos de grão que o material final apresenta [8]. Como alternativa a este método, o método de sol-gel permite além de matérias finais com elevada homogeneidade e tamanhos de grão (ou partícula) controláveis, a obtenção de novas composições, morfologias e estruturas. A figura seguinte apresenta, de uma forma resumida, as diferentes abordagens do método de sol-gel no âmbito da preparação de materiais [9].

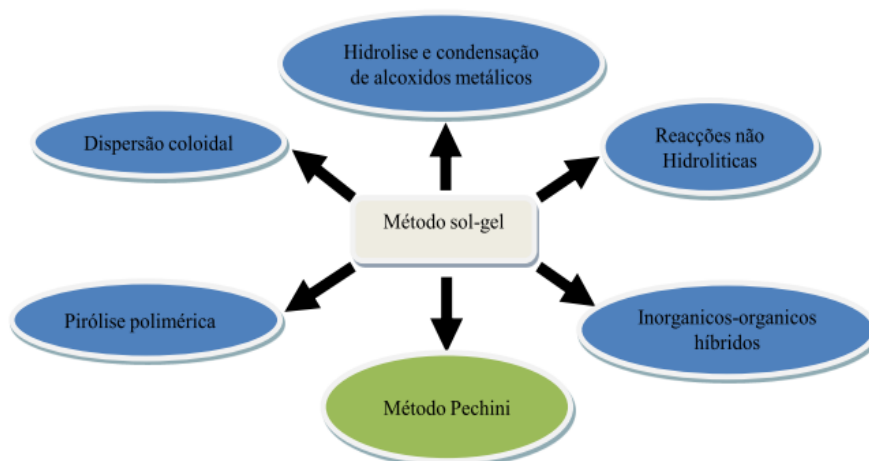


Figura 1.2. Ilustração esquemática de diferentes percursos na preparação de materiais utilizando o método sol-gel [9].

No método sol-gel, o processo de Pechini apresenta-se como um dos mais simples adequando-se à preparação de pós e filmes finos com características bem definidas, como por exemplo o controlo do tamanho, homogeneidade, morfologia e possui um custo de produção relativamente baixo devido à simplicidade do processo [10]. De uma forma resumida, o processo de Pechini, esquematizado na figura 1.3, consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em solução aquosa com ácidos carboxílicos (ex.: ácido cítrico) e posteriormente polimerizado através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (ex.: etilenoglicol), obtendo-se uma boa distribuição dos cátions metálicos na estrutura polimérica. Normalmente, o aquecimento da solução a temperaturas moderadas (entre a 100 a 200 °C) favorece a reação de

condensação. Durante o aquecimento ocorre a poliesterificação onde o excesso de água é removido, resultando num gel polimérico que facilmente é dissolvido em água [11].

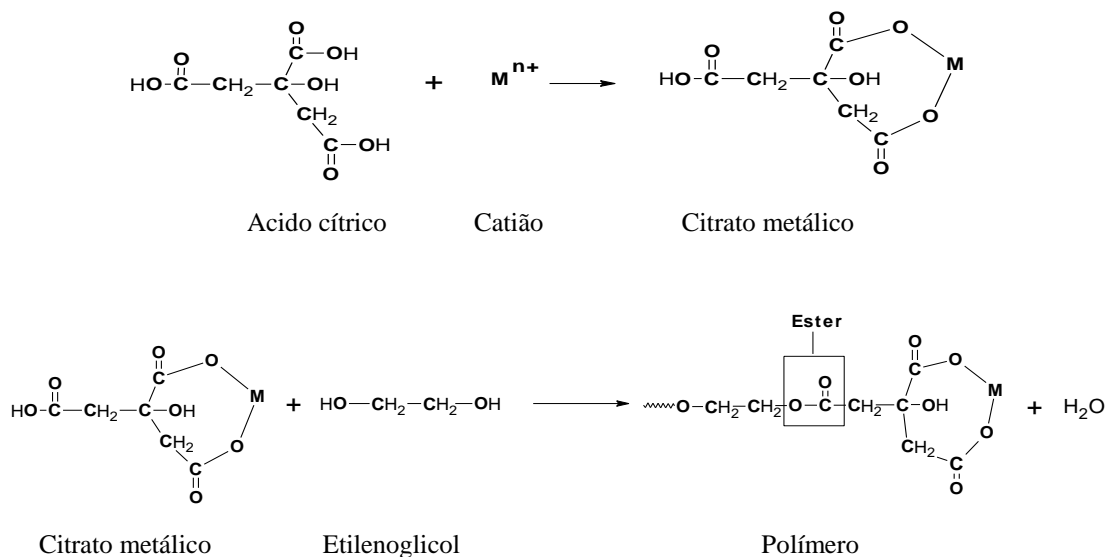


Figura 1.3. Ilustração esquemática do processo de Pechini [12].

Embora existam vários trabalhos documentados na literatura sobre a síntese de ortoniobatos de terras raras preparados pelo método de reação de estado sólido [6, 7], a informação das propriedades físicas dos  $\text{RENbO}_4$  preparados pelo processo de Pechini é praticamente inexistente. Deste modo o objetivo deste trabalho consiste na preparação de nanopós cristalinos com a fase  $\text{RENbO}_4$  (onde RE= Eu, Er, Sm, Dy e Tm) utilizando para tal o processo de Pechini e a sua caracterização estrutural, morfológica, elétrica e ótica. A ênfase deste trabalho foi colocada no estudo das propriedades elétricas, nomeadamente nos efeitos da influência dos diferentes iões terras raras no comportamento elétrico das matrizes. Por último, e embora tenham sido utilizadas várias técnicas óticas que ajudaram na interpretação das características estruturais e químicas, tais com as espectroscopias de Raman e infravermelho, efetuaram-se medidas complementares de fotoluminescência sobre a amostra de ortoniobato de európio.

Esta dissertação está subdividida em cinco capítulos sendo o capítulo 1 dedicado à apresentação dos objetivos, motivações e breve revisão do estado da arte, no capítulo 2 apresenta-se uma descrição sumária das técnicas experimentais usadas, no capítulo 3 apresentam-se os principais resultados e respetiva discussão, no capítulo 4 apresentam-se os resultados complementares de fotoluminescência sobre a amostra de ortoniobato de európio. O capítulo 5 é dedicado às conclusões finais e trabalhos futuros.

## Capítulo 2 - Técnicas experimentais

Este capítulo é dedicado à descrição das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Numa primeira secção (2.1) é descrito o método utilizado para a preparação dos pós. Na secção 2.2, é apresentada, de forma sucinta, as técnicas experimentais empregues na caracterização estrutural, morfológica e ótica das amostras. Finalmente, na secção 2.3 apresenta-se uma breve descrição das técnicas de caracterização elétrica usadas, assim como o formalismo matemático inerente à análise dos dados obtidos.

### 2.1. Preparação das amostras

#### 2.1.1. Preparação do gel

O gel foi obtido pelo método de sol-gel usando o processo de Pechini [11]. Foram preparadas, separadamente, amostras de  $\text{EuNbO}_4$ ,  $\text{ErNbO}_4$ ,  $\text{SmNbO}_4$ ,  $\text{DyNbO}_4$  e  $\text{TmNbO}_4$  usando sempre o mesmo procedimento. Assumiu-se como ponto de partida uma grama de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), e as seguintes razões:

- 1 ( $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) : 1 ( $\text{NbCl}_5$ ), em moles (RE= Sm, Eu, Dy, Er e Tm);
- 3 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) : 1 ( $\text{NbCl}_5$ ), em moles ;
- 2 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) : 3 ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), em massa.

A figura 2.1 esquematiza o processo de preparação do gel das várias amostras. Todo o processo foi realizado à temperatura ambiente.

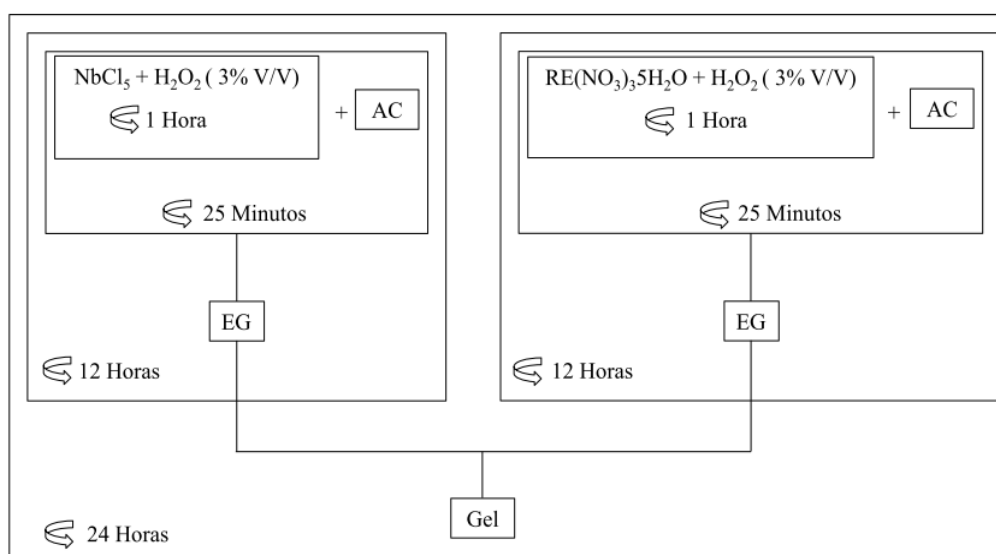


Figura 2.1. Esquema de preparação do gel (AC=ácido cítrico; EG=etilenoglicol; RE= Sm, Eu, Dy, Er e Tm).

O aspeto macroscópico do gel obtido, para as várias composições, encontra-se ilustrado na figura 2.2. De salientar que não existem diferenças significativas ao nível da cor entre os vários géis, sendo a cor amarela devido ao ião nióbio. A transparência das soluções revela uma total dissolução dos iões.

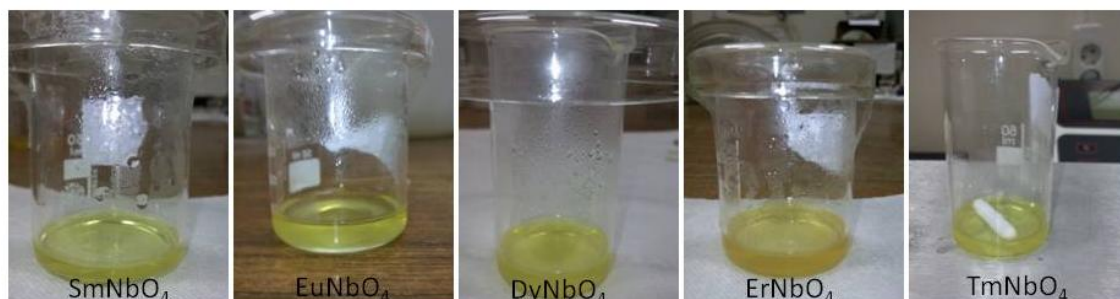


Figura 2.2. Fotografia dos géis das várias amostras preparadas.

### 2.1.2. Preparação dos pós

Os pós foram obtidos através de tratamento térmico dos respetivos géis. Um primeiro passo deste tratamento foi a secagem do gel. Este processo foi realizado tendo por base o esquema da figura 2.3 usando como temperatura de patamar ( $T_x$ ) 400 °C. Neste processo os géis, colocados em cadinhos de alumina, foram simultaneamente secos no mesmo forno.

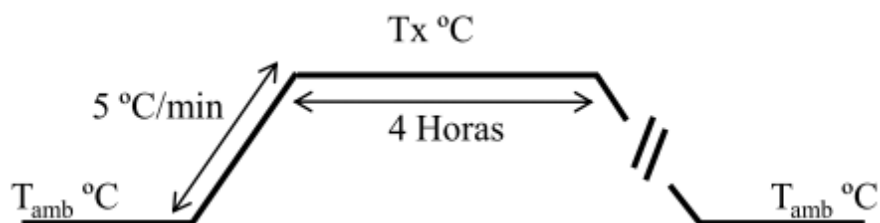


Figura 2.3. Esquema de tratamento térmico usado para a preparação de pós ( $T_x$ = temperatura de patamar).

Posteriormente, e utilizando o mesmo esquema de tratamento que a secagem (fig. 2.3.), o gel seco foi tratado termicamente a diferentes temperaturas de patamar ( $T_x$ ) escolhidas de acordo com os resultados da análise térmica diferencial (ATD – figura 3.1). Dessa forma, efetuaram-se tratamentos térmicos às temperaturas de 500 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1100 °C.

## 2.2. Técnicas de caracterização estrutural

### 2.2.1. Análise térmica diferencial (ATD)

A técnica de análise térmica diferencial (ATD) é utilizada para detetar transformações estruturais ativadas termicamente. Nesta técnica, a amostra a ser analisada, assim como a amostra referência, são aquecidas num forno sob condições idênticas. É colocado um termopar na amostra a ser analisada e outro na amostra de referência. Os dois termopares são ligados em oposição de modo a medir a diferença de potencial, ou seja a diferença de temperatura entre as duas amostras. No sistema usado, quando a amostra não sofre qualquer reação, exotérmica ou endotérmica, o que significa que a temperatura de ambas amostras é a mesma, a diferença de potencial medida entre os dois termopares é nula. Quando ocorre uma reação endotérmica na amostra, a diferença de potencial é positiva ( $\geq 0$ ), a temperatura da amostra a ser analisada é inferior à temperatura da amostra referência. Quando ocorre uma reação exotérmica, a diferença de potencial é negativa ( $\leq 0$ ), a temperatura da amostra a ser analisada é superior à temperatura da amostra de referência [13]. Salienta-se que a relação entre as diferenças de potencial (positiva ou negativa) e a reação ser exotérmica ou endotérmica depende da configuração do sistema a usar. A figura 2.4 representa este processo.

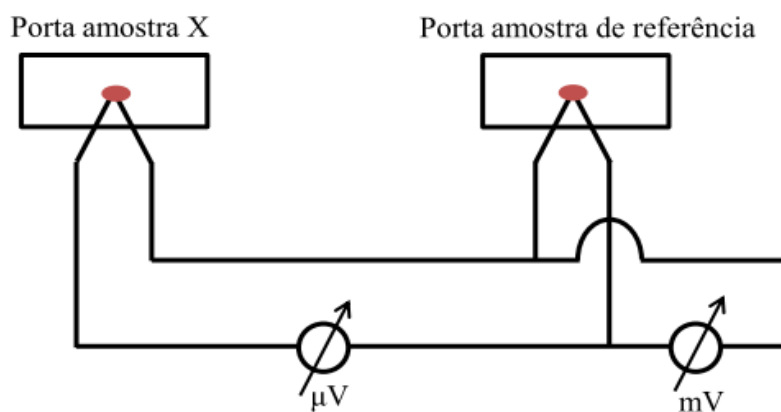


Figura 2.4. Princípio de funcionamento de um sistema de ATD.

No sistema usado, um *Linseis Aparatus*, as amostras em pó (40 mg) foram cuidadosamente empacotadas num porta amostras de alumina ( $Al_2O_3$ ). A análise térmica foi efetuada usando uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ C/\text{minuto}$  e  $Al_2O_3$  (pureza  $> 99.9\%$ ) como amostra de referência.

### 2.2.2. Difração de raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi efetuada recorrendo à técnica de difração de raios-X (DRX). Quando um feixe de raios-X é disperso por um arranjo periódico de átomos ordenados em planos cristalinos (separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X), ocorre interferência construtiva para determinadas direções de incidência, originando um padrão de difração característico de cada material. A DRX é analisada de acordo com a lei de Bragg (equação (1)), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

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

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de difração.

Esta técnica tem várias vantagens tais como a simplicidade e rapidez do método, a reprodutibilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [14].

A DRX foi realizada à temperatura ambiente, num sistema *X'Pert da Phillips*, onde a produção de raios-X é realizada num tubo de Cu, operando a 40 kV e 30 mA, emitindo radiação  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) monocromática (monocromador de grafite). Neste sistema o varrimento é contínuo, dos  $10,0^{\circ}$  até aos  $60,0^{\circ}$ , com uma velocidade de  $11,95^{\circ}/\text{minuto}$ , tendo a deteção sido realizada em passos de  $0,04^{\circ}$ . Efetuou-se a análise a todas as amostras na forma de pó e de pastilhas, estas últimas sinterizadas à temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  e utilizadas na caracterização elétrica.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com base na base de dados disponibilizados pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Esta técnica (DRX) permite o cálculo do tamanho da cristalite ( $L_c$ ) associado às fases cristalinas. Esse tamanho é calculado através da equação de Scherrer (equação (2)) [15]:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta} \quad (2)$$

onde  $K$  representa o coeficiente de forma,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $\beta$  a largura a meia altura do máximo de difração da fase cristalina em análise e  $\theta$  o ângulo de difração. Para determinar o coeficiente de forma usa-se o  $\text{LaB}_6$  (SRM 660- National Institute of Standard Technology) como referência de pó padrão, sendo a largura instrumental utilizada  $W_{\text{inst}}=0,087^{\circ}$ . O parâmetro  $\beta$  foi corrigido utilizando a equação (3):



$$\beta = \sqrt{W_{exp}^2 - W_{inst}^2} \quad (3)$$

onde  $W_{exp}$  e  $W_{inst}$  correspondem à largura experimental e instrumental, respetivamente. Posteriormente o cálculo do tamanho da cristalite é efetuado pela equação (2) [15].

### 2.2.3. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica experimental que permite a obtenção de imagens de superfície com elevada ampliação e resolução espacial. Esta técnica permite analisar as características morfológicas e a microestrutura das amostras.

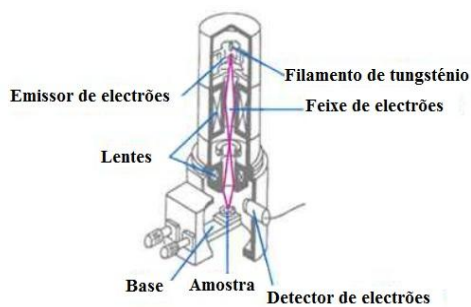


Figura 2.5. Princípio de geração do feixe de eletrões num sistema de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) [16].

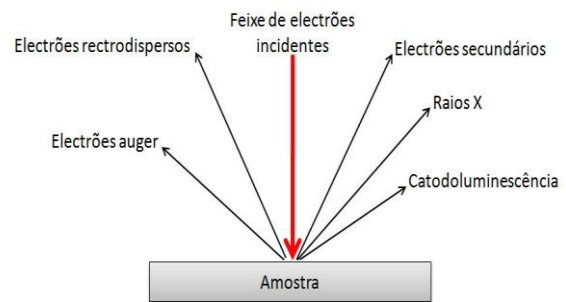


Figura 2.6. Interação do feixe de eletrões com a matéria.

Nesta técnica um feixe de eletrões acelerado incide na amostra e como resultado da interação ocorre emissão de eletrões secundários, retro espalhados, auger e absorvidos, assim como raios-X característicos e catodoluminescência, figura 2.6.

As amostras devem possuir três características essenciais: suportar alto vácuo, suportar o feixe de eletrões incidentes e a superfície da amostra tem de ser condutora. As amostras isolantes têm de ser previamente metalizadas. A metalização consiste na deposição de uma película de material condutor, carbono neste caso, sobre toda a superfície da amostra [17]. A necessidade da metalização está relacionada com a deteção, isto é, se a superfície não for condutora a interação com o feixe incidente cria um efeito de carga, que afeta a deteção.

O sistema de microscopia eletrónica de varrimento usado foi um *Hitachi S4100-1*, com as seguintes características: 25 kV, 10 mA, vácuo = 1E-6 mbar.

## 2.2.4. Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) é um método direto que permite observar transições entre vários estados vibracionais, baseando-se na interação da radiação eletromagnética nesta região espectral com os constituintes da amostra. Os átomos e moléculas que compõem a matéria vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequências da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz ou com comprimentos de onda de 0,01 a 0,1 Å, correspondendo a radiação no infravermelho. Desta forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações das unidades base constituintes do material. O registo gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) pela amostra, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação incidente dá origem ao espectro de infravermelho [18]. A figura seguinte esquematiza o funcionamento de um sistema de FTIR.

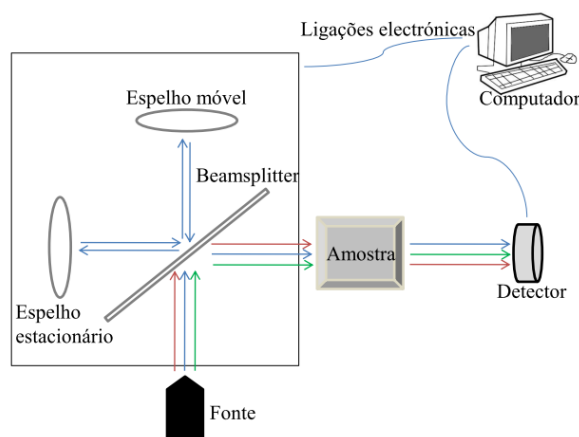


Figura 2.7. Esquema de funcionamento típico de um sistema de FTIR.

Para a realização destas medidas experimentais foi necessário preparar pastilhas/discos com diâmetro de 6 mm. Estes são constituídos por uma mistura de brometo de potássio (KBr), material transparente entre os  $1400$  e os  $350\text{ cm}^{-1}$  no infravermelho, e uma quantidade de pó de  $\text{RENbO}_4$  calcinado a  $1000\text{ °C}$  na razão de 1:100, em miligramas. A mistura foi colocada num molde, em aço, sob a qual foi aplicada uma pressão uniaxial de 5 toneladas, durante 5 minutos, obtendo-se assim os discos.

O espectrómetro usado foi um *FTIR Mattson 7000* com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.2.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho são complementares. A espectroscopia Raman é vulgarmente utilizada para estudar vibrações, rotações (em sistemas moleculares), caracterizar transformações de fases e transformações de estruturas.

Tipicamente as amostras são irradiadas com uma fonte laser e a luz dispersa permite detetar dois tipos de dispersão: a dispersão de Rayleigh, que ocorre à mesma frequência que o feixe incidente, e a dispersão Raman, onde a frequência é alterada. Quando a frequência aumenta estamos perante a dispersão Raman anti-Stokes, quando a frequência diminui estamos perante a dispersão Raman Stokes [19]. A figura 2.8 esquematiza os processos de dispersão da espectroscopia Raman.

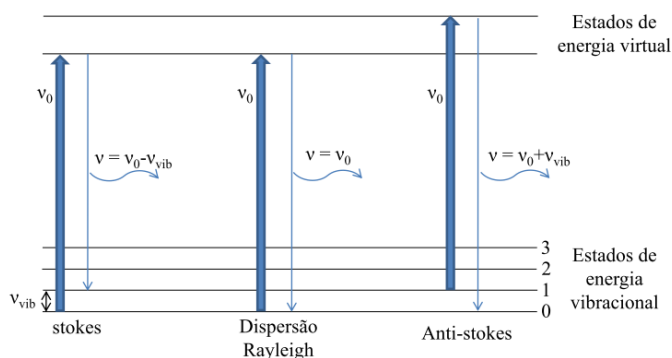


Figura 2.8. Diagrama energético para a dispersão de Rayleigh e dispersão Raman Stokes e anti-Stokes ( $\nu_0$  corresponde à frequência de excitação).

Os espectros de Raman, medidos entre  $200 \text{ cm}^{-1}$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos usando um laser de estado sólido operando aos  $532 \text{ nm}$  (*Ventus LP - 532nm*, CW feixe com uma potência de até  $0,5 \text{ W}$ ) como fonte de excitação. Usou-se um filtro para retirar as linhas de plasma. A luz dispersa foi coletada por um espectrómetro *ARC-Spectra Pro* ( $1200$  linhas / mm) e detetada por uma CCD ( $1024 \times 1024$  pixels). A radiação de Rayleigh foi minimizada através de um filtro notch. O tempo de exposição usado foi de  $1 \text{ s}$ .

## 2.2.6. Espectroscopia de emissão (PL) e absorção ótica no UV-visível

Por ser uma técnica de análise não destrutiva, a espectroscopia de fotoluminescência sob condições de estado estacionário (PL) é uma técnica frequentemente utilizada na caracterização de materiais. Sob excitação ótica com fótons de energia superior ao hiato energético de um dado material, elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução, criando pares elétron-

buraco. Antes de se recombinarem radiativamente (correspondendo à emissão de fótons, PL), ou não radiativamente, os portadores de carga termalizam nos extremos das respectivas bandas via a emissão de fótons [20]. Um espectro de luminescência consiste então de vários tipos de linhas ou bandas associadas a diferentes processos de recombinação ótica possíveis, dentro do material em estudo.

Neste trabalho utilizou-se como fonte de excitação um laser de He-Cd ( $\lambda=325$  nm,  $E=3,81$  eV) e a luminescência das amostras foi estudada na região entre os 350 nm e 850 nm. As amostras foram colocadas na ponta fria de um criostato e a radiação emitida foi dispersa por um monocromador de varrimento e coletada por um fotomultiplicador. O estudo foi efetuado em função da temperatura ente 14 K e a temperatura ambiente.

Por sua vez a espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível permite inferir quanto às transições eletrônicas nesta região espectral, sejam elas entre estados de defeitos (como no caso das transições intrainiônicas dos íons terras raras) ou entre estados eletrônicos que envolvam as bandas de valência e de condução. Numa experiência clássica de transmissão ótica, considerando um material homogêneo e isotrópico de faces paralelas, a radiação eletromagnética que atravessa uma amostra de espessura  $L$  é atenuada de acordo com a lei de Lambert-Beer [21]:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha L} \quad (4)$$

onde  $I_0$  é a radiação incidente,  $I_T$  é a radiação transmitida e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção. A figura 2.9 ilustra uma representação esquemática do processo.

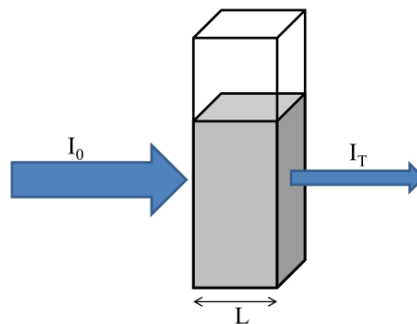


Figura 2.9. Representação esquemática do processo de transmissão ótica.

A transmitância  $T$  é definida como a razão entre a intensidade da radiação transmitida pela radiação incidente ( $T=I_T/I_0$ ) variando entre 0 e 1 e frequentemente expressa em percentagem. Admitindo uma dispersão desprezável, a absorvância é dada pela seguinte equação (5) [21]:

$$A_\lambda = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I_T} \quad (5)$$

Os espectros de absorção foram medidos entre  $190\text{ cm}^{-1}$  e os  $900\text{ cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro *Jasco-V560 UV/Vis*.

## 2.3. Técnicas de caracterização elétrica

### 2.3.1. Preparação das pastilhas

Para a caracterização elétrica, foram preparadas pastilhas usando uma prensa uniaxial e um molde de aço dentro do qual se colocou 50 mg do pó tratado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Este pó foi escolhido de acordo com os resultados de DRX (figs. 3.2 a 3.6). Essa massa foi sujeita a uma carga de 1 tonelada, durante 5 minutos. As pastilhas obtidas, com 4 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aproximadamente, foram sinterizadas à temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , seguindo o esquema térmico representado na figura 2.2. De salientar que as amostras dos diferentes ortoniobatos foram sinterizadas simultaneamente no mesmo forno.

### 2.3.2. Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas foram obtidas em função da temperatura ( $80\text{ K} - 400\text{ K}$ ) e da frequência. Para efetuar a caracterização em função da temperatura as amostras foram colocadas num criostato de banho sendo o controle da temperatura efetuado por um *IT54 da Oxford Instruments*. Usou-se um LCR – *Agilent 4294A* que opera na gama de frequência entre 40 Hz e 110 MHz, medindo a impedância complexa da amostra na configuração  $C_p$ - $R_p$ , onde  $C_p$  representa a capacidade em paralelo e  $R_p$  a resistência em paralelo da amostra.

Conhecidos os valores da capacidade ( $C_p$ ) e da resistência ( $R_p$ ) da amostra o valor da permissividade complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ ) pode ser obtido através de [22]:

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{w} \frac{1}{R_p} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (7)$$

onde  $d$  representa a espessura da amostra,  $A$  a área da amostra,  $\epsilon_0$  a permissividade no vazio ( $8,854 \times 10^{-12}\text{ Fm}^{-1}$ ) e  $w$  a frequência angular.

### 2.3.3. Condutividade dc

Para a medição da condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ) foi usado um sistema que consiste numa fonte de tensão dc variável e um eletrômetro (*Keithley 617*). O controlo da temperatura da amostra foi realizado de acordo com a descrição mencionada na secção 2.3.2. O cálculo da condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ) foi efetuado através da lei de Ohm, equação (8) [23]:

$$V = RI \quad (8)$$

onde V é a diferença de potencial ao terminais da resistência (R) e I a intensidade de corrente que a atravessa. Como a resistividade dum material é dada por:

$$\rho = R \times \frac{A}{d} \quad (9)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material, A é a área da amostra, d a sua espessura e como a relação entre a condutividade ( $\sigma$ ) e a resistividade ( $\rho$ ) é dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

conclui-se que a condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ) pode ser representada pela equação (11):

$$\sigma_{dc} = \frac{I d}{V A} \quad (11)$$

Se os dados experimentais de condutividade em função da temperatura forem ajustáveis através de um modelo clássico descrito por uma equação de Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{-E_A}{K_B T}} \quad (12)$$

onde  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $K_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) e T é a temperatura, facilmente se obtém o valor da energia de ativação ( $E_A$ ) associada a este processo. Este valor é calculado através do valor do declive da linearização da representação  $\ln(\sigma_{dc})$  versus  $1/T$ :

$$\ln(\sigma_{dc}) = -\frac{E_A}{K_B T} + \ln(\sigma_0) \quad (13)$$

### 2.3.4. Condutividade ac

Para a medição da condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) foi usado o sistema descrito na secção 2.3.2.

O cálculo da condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) foi efetuado através do seguinte raciocínio: se uma carga  $Q$ , em unidades de coulomb, está entre duas placas com diferença de potencial  $V$ , área,  $A$ , e distância  $d$ , então a condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) é expressa por [24]:

$$\sigma_{ac} = \frac{J}{E} = \varepsilon j\omega \quad (14)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente e  $E$  o vetor campo elétrico. Como  $\varepsilon$  é uma quantidade complexa,  $\sigma_{ac}$  pode ser representada por:

$$\sigma_{ac} = (\varepsilon' - j\varepsilon'')j\omega = \varepsilon'j\omega + \omega\varepsilon'' \quad (15)$$

e sendo a condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) uma quantidade real, então o termo que contem  $j$  é desprezado. Assim a condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) é dada por:

$$\sigma_{ac} = \omega\varepsilon'' \quad (16)$$

Sendo  $tg\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \Leftrightarrow \varepsilon''(\omega) = tg\delta \varepsilon'(\omega)$ , logo a condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) é dada por:

$$\sigma_{ac} = \omega tg\delta \varepsilon'(\omega) \quad (17)$$

onde  $\omega = 2\pi f$  e  $\varepsilon' = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ , concluindo-se assim que a condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) pode ser representada pela equação (18):

$$\sigma_{ac} = 2\pi f tg\delta \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (18)$$

onde  $f$  representa a frequência linear,  $\varepsilon_0$  a permissividade no vazio e  $\varepsilon_r$  a permissividade relativa.

### 2.3.5. Micro-ondas

A medição da permissividade complexa, na região das altas frequências (GHz), foi efetuada usando o método da cavidade ressonante. Este consiste na variação da frequência na cavidade ressonante,  $\Delta f$ , causada pela inserção da amostra no interior da cavidade, que está relacionada com a parte real da permissividade complexa,  $\varepsilon'$ , enquanto a variação do inverso do fator de qualidade da cavidade,  $\Delta(1/Q)$ , está relacionado com a parte imaginária,  $\varepsilon''$ , figura 2.10.

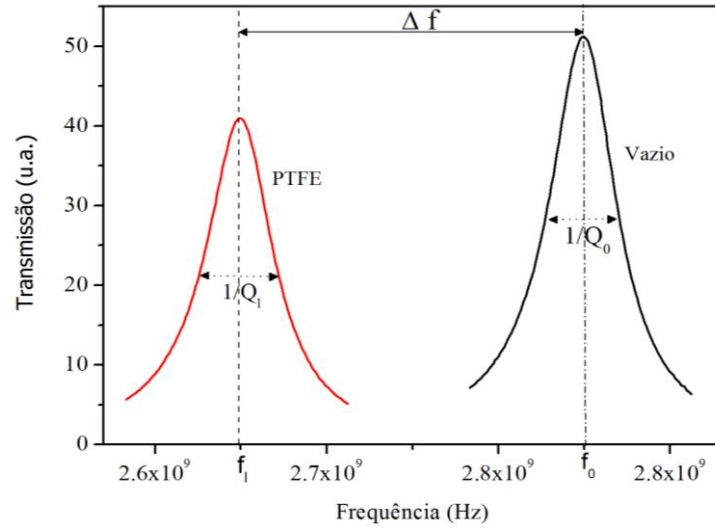


Figura 2.10. Transmissão da cavidade com e sem politetrafluoretileno (PTFE), mostrando as duas ressonâncias separadas por  $\Delta f$ .

Considerando apenas a perturbação de primeira ordem no campo elétrico causado pela amostra, tem-se a equação (19) [25]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} + i \Delta \left( \frac{1}{2Q} \right) = \varepsilon_0 (\varepsilon^* - 1) \frac{\int_{V_s} E_i^* E_0 dV}{\int_V \varepsilon_0 E_0^2 dV} \quad (19)$$

onde  $f_0$  é a frequência de ressonância da cavidade,  $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$  é a permitividade complexa do material,  $E_i$  e  $E_0$  são os campos elétricos dentro e fora do material. A integração é feita no volume da amostra,  $V_s$ , e no volume da cavidade,  $V$ . Dividindo as partes real e imaginária podemos obter as expressões para  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ .

$$\varepsilon' = K_d \frac{\Delta f}{f_0} \frac{V}{V_s} + 1 \quad (20)$$

$$\varepsilon'' = \frac{K_d}{2} \Delta \left( \frac{1}{Q} \right) \frac{V}{V_s} \quad (21)$$

onde  $K_d$  é uma constante relacionada com o fator de despolarização, o que depende dos parâmetros geométricos. Este parâmetro pode ser determinado por meio de uma amostra de constante dielétrica conhecida. Neste caso, usou-se uma amostra de politetrafluorretileno (PTFE), com a mesma forma, mas com diâmetro e altura semelhante às amostras em estudo.



As medidas foram efetuadas utilizando uma cavidade retangular a operar no modo TE 105 com frequência de ressonância 2,7 GHz. A transmissão da cavidade é medida utilizando um *HP8753D Network Analyzer*.



## Capítulo 3 – Resultados e discussão

### 3.1. Análise estrutural e morfológica

A figura 3.1 apresenta os resultados da ATD dos pós base preparados ( $T_x=400$  °C). Entre a temperatura ambiente e os 1100 °C, apenas se observaram fenômenos exotérmicos situados, entre os 300 °C e os 630 °C. Estes fenômenos de liberação de energia correspondem a possíveis alterações na estrutura. Assim, com base nestes resultados, efetuaram-se tratamentos térmicos de acordo com o esquema representado pela figura 2.3 às temperaturas de patamar  $T_x$  de 500, 600, 800, 1000 e 1100 °C.

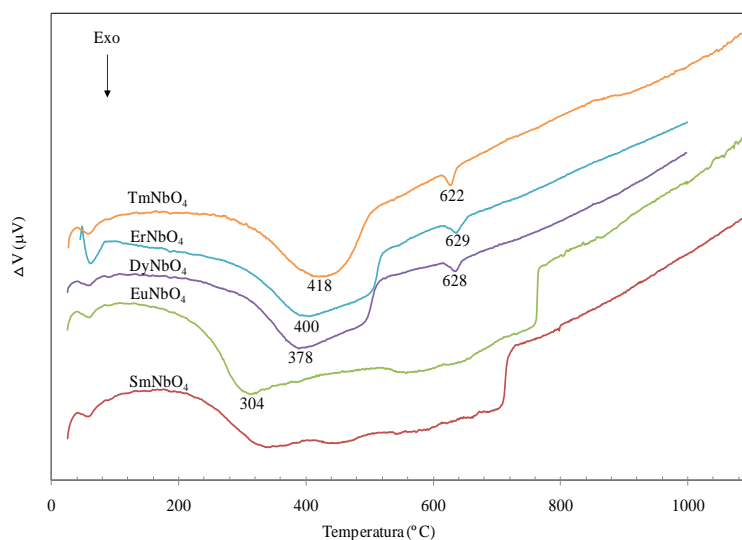


Figura 3.1. Análise térmica diferencial (ATD) dos pós.

As figuras 3.2 a 3.6 ilustram os difractogramas de raios-X dos vários Niobatos calcinados entre 500 °C e 1100 °C. Para todas as amostras em estudo, verifica-se a mesma tendência em função da temperatura. A baixas temperaturas de tratamento, isto é aos 500 °C, todas as amostras são amorfas. O tratamento a 600 °C induz, em alguns dos ortoniobatos de terras raras, o aparecimento de máximos de difração, evidenciando a presença de cristais nas amostras. O comportamento polifásico das amostras é perfeitamente identificável para tratamentos térmicos entre 600 °C e 800 °C onde são visíveis as duas fases cristalinas, monoclinica (M) e tetragonal (T), dos sistemas  $RENbO_4$ . Para altas temperaturas, isto é, superiores a 800 °C, as amostras de  $RENbO_4$  são monofásicas e cristalizam apenas no sistema monoclinico (M). Por esta razão escolheu-se esta temperatura na calcinação das pastilhas dos vários Niobatos para a caracterização elétrica.

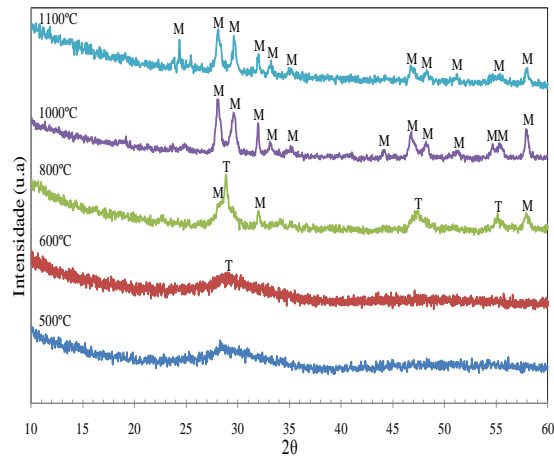


Figura 3.2. DRX do pó de  $\text{SmNbO}_4$ , T – Tetragonal, M – Monoclínico.

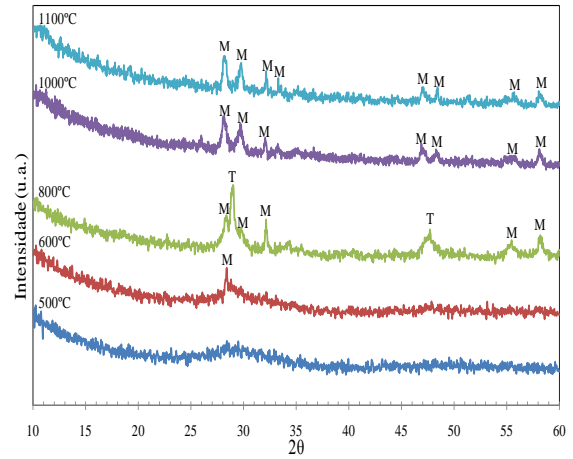


Figura 3.3. DRX do pó de  $\text{EuNbO}_4$ , T – Tetragonal, M – Monoclínico.

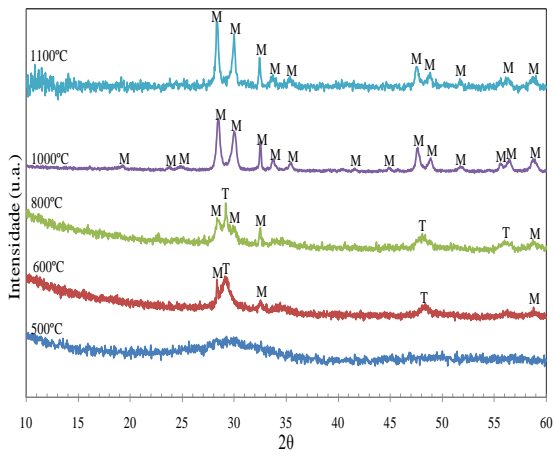


Figura 3.4. DRX do pó de  $\text{DyNbO}_4$ , T – Tetragonal, M – Monoclínico.

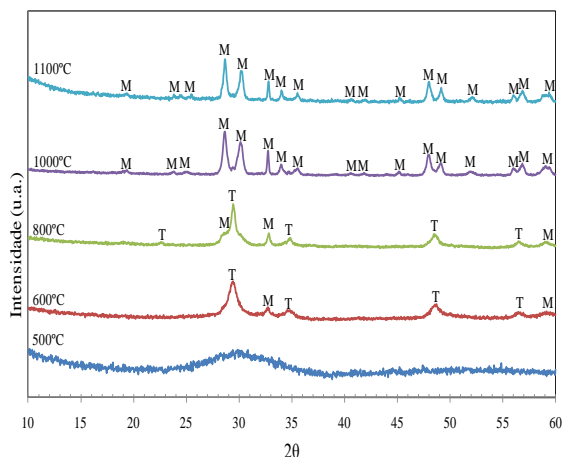


Figura 3.5. DRX do pó de  $\text{ErNbO}_4$ , T – Tetragonal, M – Monoclínico.

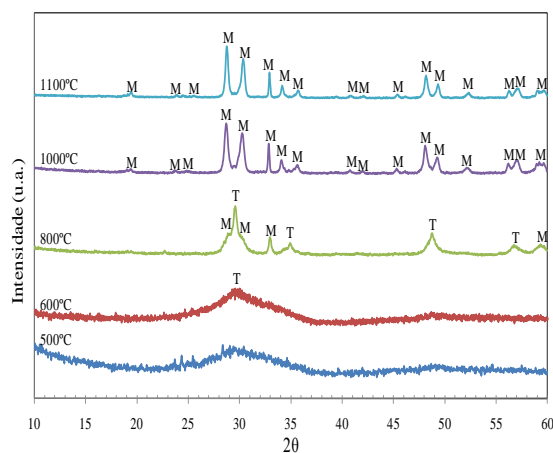


Figura 3.6. DRX do pó de  $\text{TmNbO}_4$ , T – Tetragonal, M – Monoclínico.

A tabela 3.1. apresenta uma síntese dos parâmetros estruturais das fases detetadas por DRX nos diversos sistemas. Estes parâmetros foram retirados da base de dados disponibilizada pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Tabela 3.1. Resultado dos sistemas apresentados pelos Niobatos calcinados entre 500 e 1100 °C.

	Temperatura (°C)	Sistema	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\delta$ (°)
<b>SmNbO<sub>4</sub></b>	$\leq 800$	Tetragonal	5,280	5,280	11,300	90	90	90
		Monoclínico	7,156	11,171	5,122	90	131,1	90
	$> 800$	Monoclínico	5,421	11,170	5,120	90	94,7	90
<b>EuNbO<sub>4</sub></b>	$\leq 800$	Tetragonal	3,705	3,705	5,595	90	90	90
		Monoclínico	5,321	10,986	5,090	90	94,5	90
	$> 800$	Monoclínico	5,393	11,130	5,112	90	94,7	90
<b>DyNbO<sub>4</sub></b>	$\leq 800$	Tetragonal	3,675	3,675	5,456	90	90	90
		Monoclínico	5,321	10,986	5,090	90	94,5	90
	$> 800$	Monoclínico	5,321	10,986	5,090	90	94,5	90
<b>ErNbO<sub>4</sub></b>	$\leq 800$	Tetragonal	5,212	5,212	11,034	90	90	90
		Monoclínico	7,041	10,934	5,067	90	131	90
	$> 800$	Monoclínico	5,278	10,915	5,055	90	94,5	90
<b>TmNbO<sub>4</sub></b>	$\leq 800$	Tetragonal	5,212	5,212	11,034	90	90	90
		Monoclínico	6,999	10,876	5,049	90	131,5	90
	$> 800$	Monoclínico	5,258	10,870	5,044	90	94,6	90

Para as amostras polifásicas, os ortoniobatos de iões terras raras apresentam variações de parâmetros de rede dependentes do ião lantanídeo. Para temperaturas de calcinação superiores a 800 °C, para as quais todas as amostras cristalizam no sistema monoclínico, embora os parâmetros de rede sejam próximos, identifica-se de forma clara uma diminuição dos parâmetros de rede com a diminuição do raio iónico dos iões lantanídeos, como se ilustra na figura 3.7.

A figura 3.8 mostra os difractogramas de raios-X dos vários Niobatos (em pastilha) obtidos por sinterização a 1000 °C, dos pós previamente calcinados a 1000 °C. Como se pode verificar, tal como para o caso dos pós, as amostras sinterizadas são monofásicas cristalizando no mesmo sistema monoclínico, não ocorrendo qualquer tipo de alteração de fase após o segundo tratamento térmico. Da figura identifica-se ainda que embora os padrões de difração sejam idênticos ocorre um desvio para maiores ângulos, ou seja menores distâncias interplanares, em função do decréscimo do raio iónico do ião lantanídeo. Na figura 3.9 apresenta-se o resultado do cálculo, com base na

equação de Scherrer (ver secção 2.2.2), do tamanho de cristalite para os ortoniobatos de íons terras raras, em pastilha, calcinados a 1000 °C. O tamanho de cristalite foi calculado usando apenas o máximo de difração centrado aproximadamente a  $2\theta=32^\circ$ . Verifica-se que o tamanho de cristalite varia entre 104 e 146 nm. O valor máximo ocorre para o  $\text{SmNbO}_4$ , decrescendo até ao  $\text{ErNbO}_4$  com o aumento do número atômico do íon terra rara incorporado na matriz. Esta tendência não é seguida no caso do  $\text{TmNbO}_4$  que apresenta um valor de cristalite superior e próximo do  $\text{SmNbO}_4$ .

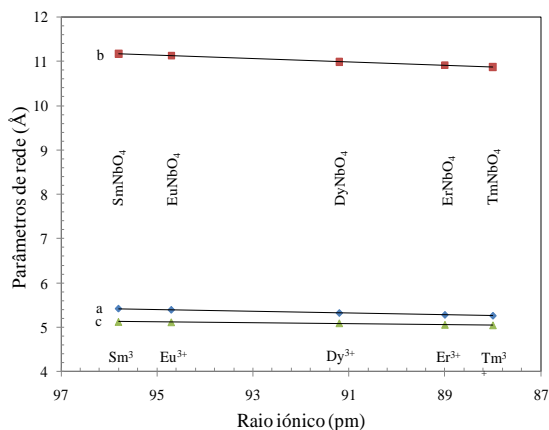


Figura 3.7. Variação dos parâmetros de rede (a, b e c) com o raio iônico dos íons lantanídeos para as amostras calcinadas a 1000 °C de acordo com os dados da Tabela 3.1.

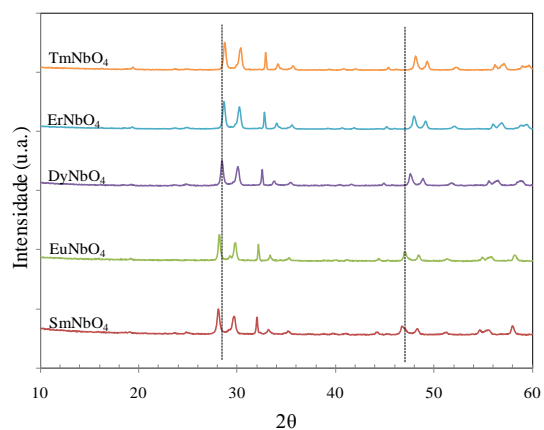


Figura 3.8. DRX das amostras em pastilhas tratadas termicamente a 1000 °C.

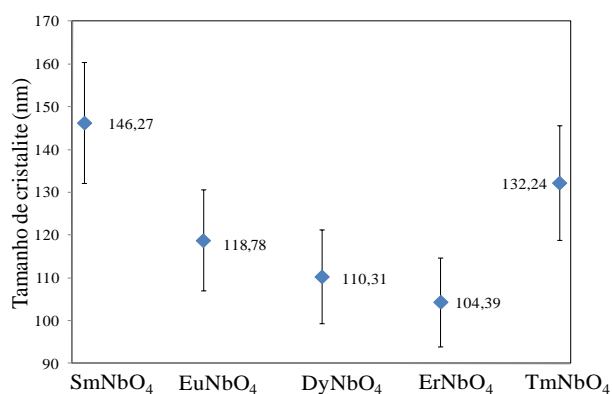


Figura 3.9. Tamanho da cristalite para os vários ortoniobatos de íons terras raras calcinados a 1000 °C.

As figuras 3.10 e 3.12 apresentam os resultados de transmissão ótica na região do infravermelho e os espectros de Raman para os vários ortoniobatos de íons terras raras calcinados a 1000 °C.

O espectro da figura 3.10 revela a complexidade das estruturas em análise pelo vasto número de absorções observadas. Os ortoniobatos de terras raras com a estrutura monoclinica C2/c (grupo

espacial  $C_{2h}^6$  na notação de Schoenflies, com os nióbios e lantanídeos a ocupar posições de simetria pontual  $C_2$  e os oxigénios em locais de simetria  $C_1$ ) possuem quatro unidades estruturais  $RENbO_4$  por célula unitária. Cada unidade estrutural possui seis átomos e o número de pontos de rede corresponde a dois pelo que o número total de átomos na célula unitária de Bravais é de  $6 \times 4 / 2 = 12$ . Os doze átomos da célula unitária conduzem a um total (incluindo modos acústicos) de  $3N = 3 \times 12 = 36$  modos vibracionais para o sistema em análise envolvidos na representação irreduzível do grupo  $C_{2h}$  como  $\Gamma = 8A_g \oplus 10B_g \oplus 8A_u \oplus 10B_u$  [26]. Como se infere da tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$  (tabela 3.2) esperam-se 18 modos ativos em Raman ( $8A_g$  e  $10B_g$ ) que produzem alteração na polarizabilidade e cujas componentes do tensor se transformam como produtos cartesianos quadráticos e como o operador dipolar elétrico se transforma como funções de base x, y e z, os modos ativos em infravermelho correspondem aos modos  $A_u$  e  $B_u$ . Destes, três dos modos ( $1A_u$  e  $2B_g$ ) correspondem a modos acústicos.

Tabela 3.2. Tabela de caracteres do grupo  $C_{2h}$  [27].

$C_{2h}$ (2/m)	E	$C_2$	I	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	z	
$B_u$	1	-1	-1	1	x, y	

Na gama de números de onda em estudo, dos 400 aos  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 3.10), os espectros de infravermelho exibem pelo menos oito bandas de absorção para os diferentes sistemas  $RENbO_4$ .

A figura 3.11 evidencia o efeito do decréscimo do raio iónico nas frequências de vibração dos modos ativos em infravermelho. Da figura infere-se um aumento da frequência de vibração com o decréscimo do raio iónico como o esperado a partir de um empacotamento mais próximo visualizado na figura 3.7 com o decréscimo dos parâmetros de rede. De fato, a contração dos iões lantanídeos (raio iónico decresce com o aumento do número atómico) é um fenómeno bem estabelecido conduzindo a um maior empacotamento dos aniões ( $NbO_4^{3-}$ ) com os catiões  $RE^{3+}$ . Consequentemente, para iões lantanídeos com menor raio, o empacotamento é maior, a distância entre as ligações Nb-O decrescem e as frequências de vibração são maiores, como ilustrado na figura 3.11. Este resultado está também de acordo com o observado recentemente por outros autores utilizando espectroscopia Raman [26].

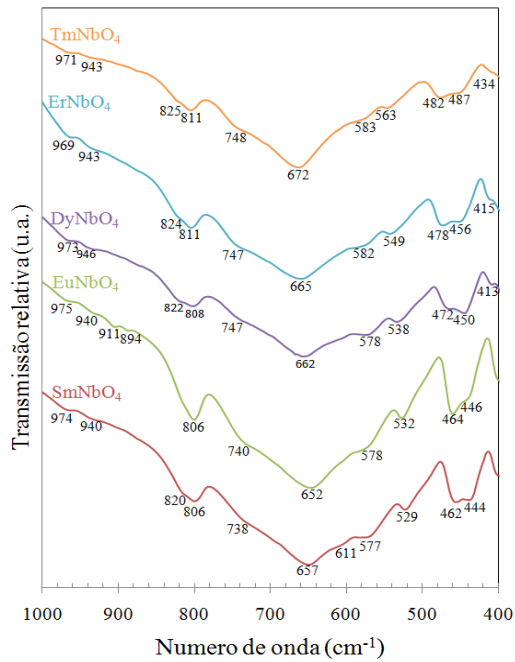


Figura 3.10. Espectros de transmissão no infravermelho dos vários ortonióbato de íons terras raras calcinados a 1000 °C

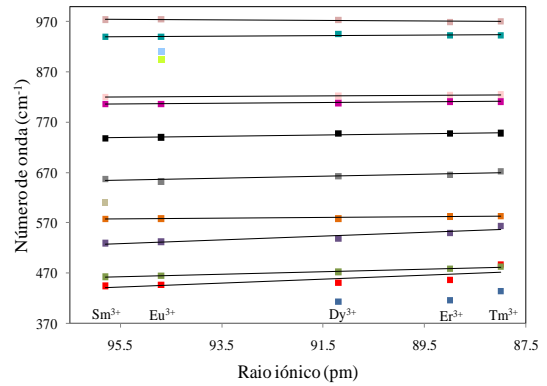


Figura 3.11. Dependência das frequências de vibração em função do raio iônico.

As figuras 3.12 e 3.13 ilustram os modos ativos observados por espectroscopia Raman nas amostras em estudo e o respectivo desvio das frequências de vibração em função do decréscimo do raio iônico. As amostras foram observadas em geometria de retrodispersão e não foram realizados estudos em função da polarização.

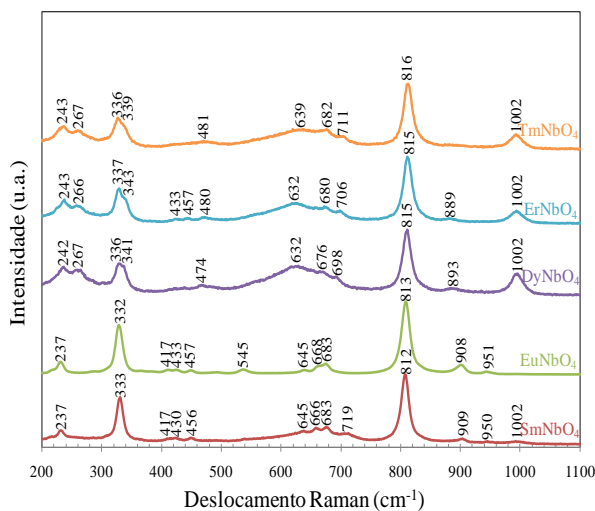


Figura 3.12. Espectro de Raman dos vários ortonióbato de íons terras raras calcinados a 1000 °C.

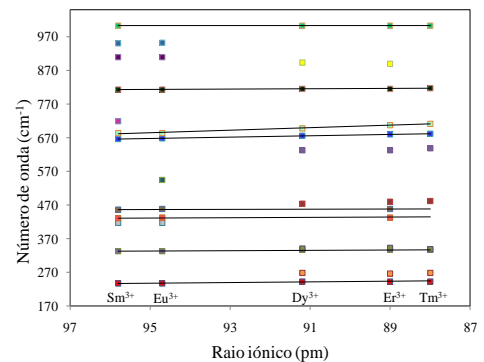





Figura 3.13. Dependência das frequências de vibração em função do raio iônico.



Em todos os espectros são visíveis duas bandas de Raman relativamente intensas, em torno de 332 e 813  $\text{cm}^{-1}$  e um vasto conjunto de bandas com uma intensidade inferior entre 200 e 300  $\text{cm}^{-1}$ , 400 e 750  $\text{cm}^{-1}$  e entre 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com Souza e colaboradores [28], as bandas observadas na região de altas-frequência estão relacionadas com modos vibracionais das estruturas básicas, isto é, o octaedro  $[\text{NbO}_6]$  e o tetraedro  $[\text{NbO}_4]$  (tabela 3.3) e os desvios nas frequências de vibração destes poliedros refletem o seu grau de distorção. A banda detetada em torno dos 813  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao movimento de estiramento simétrico ( $\nu_1-\nu_{\text{sim}}$ ) das ligações Nb-O no tetraedro  $[\text{NbO}_4]$  [28]. Como se visualiza da figura 3.13 ocorre, para este modo, um desvio linear para maiores frequências com o decréscimo do raio devido à distância da ligação Nb-O ser menor. A outra banda intensa que ocorre em torno de 332  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída ao movimento simétrico de deformação angular ( $\nu_2-\delta_{\text{sim}}$ ) do tetraedro [28]. Neste caso a influência da diminuição do raio iónico não é tão acentuada como se visualiza por um desvio quase nulo na frequência de vibração. Contudo, o decréscimo do raio iónico favorece o aparecimento de um modo  $\sim 338 \text{ cm}^{-1}$  acompanhado pela presença de outros modos entre os quais o localizado próximo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta situação permite colocar como hipótese a deteção de modos com diferentes orientações de polarização para as amostras de  $\text{DyNbO}_4$ ,  $\text{ErNbO}_4$  e  $\text{TmNbO}_4$ .

As bandas que ocorrem entre os 400 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas deformações assimétricas ( $\nu_4-\delta_{\text{as}}$ ) na estrutura tetraédrica [28]. As bandas que ocorrem entre os 600 e os 700  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas a estiramentos antissimétricos Nb-O ( $\nu_3-\nu_{\text{as}}$ ) [28]. Também nesta gama de frequências são visíveis os efeitos do decréscimo do raio iónico.

Tabela 3.3. Relação entre as estruturas básicas de óxidos de nióbio com as frequências Raman [28].

Estrutura	Bandas de Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Compostos
	790-830	$\text{YNbO}_4$ , $\text{YbNbO}_4$ , $\text{EuNbO}_4$
	500-700	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (amorfo, TT, T e H), $\text{LiNbO}_3$ , $\text{NaNbO}_3$ , $\text{KNbO}_3$
	850-1000	$\text{AlNbO}_4$ , $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ , $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$

A figura 3.14 e tabela 3.4 apresentam resultados da espectroscopia de absorção na região ultravioleta, visível e infravermelho-próximo para os vários ortoniobatos de íons terras raras calcinados a 1000  $^\circ\text{C}$ . Os espectros foram medidos à temperatura ambiente. As bandas largas compreendidas entre os 250 e os 370 nm ocorrem na região espectral das transições intra-configuracionais  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  e bandas de transferência de carga, não se podendo excluir de momento que alguma destas bandas possa estar relacionada com transições entre a banda de

valência e de condução dos  $\text{RENbO}_4$ , vulgo hiato energético. De fato, existe muito pouca informação até à data sobre o hiato destes materiais e como a absorção ótica foi apenas realizada até 220 nm, não se pode excluir que haja absorções a maiores energias correspondendo ao hiato dos  $\text{RENbO}_4$ . Para além das bandas largas ocorrem absorções correspondentes a linhas mais estreitas devido a transições internas dentro da configuração  $4f^n$ , refletindo a absorção ótica para estados excitados dos diferentes iões lantanídeos. As assinaturas destas transições estão indicadas na tabela 3.4.

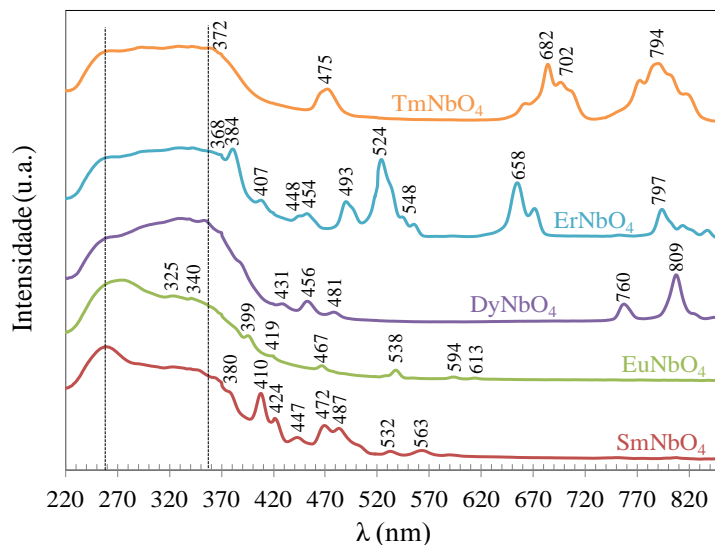


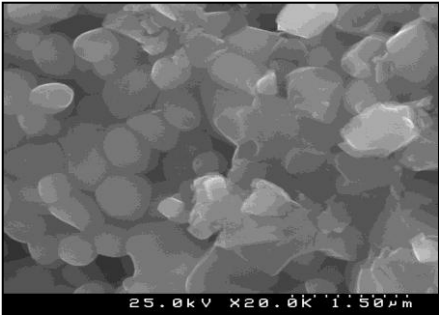
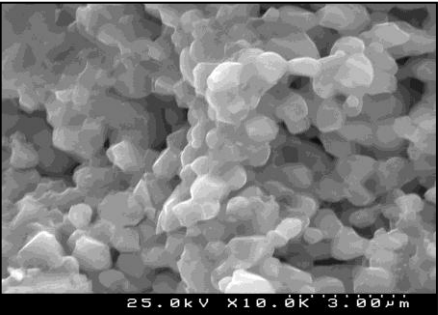
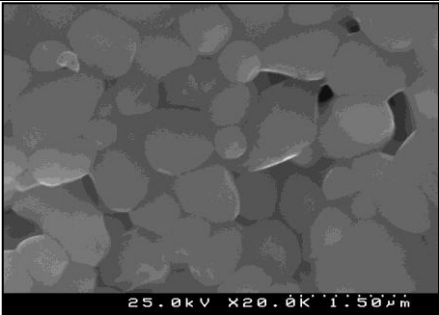
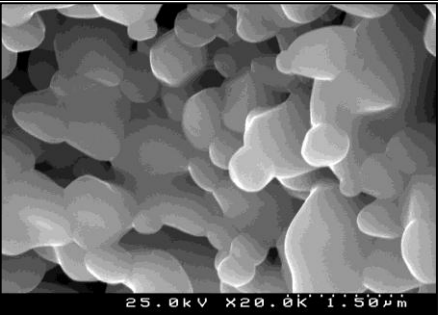
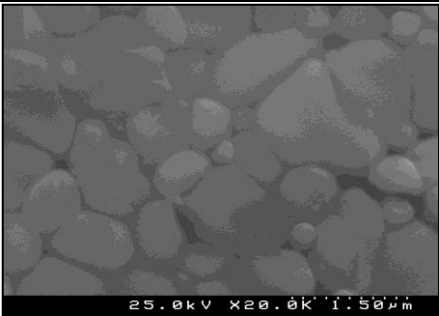
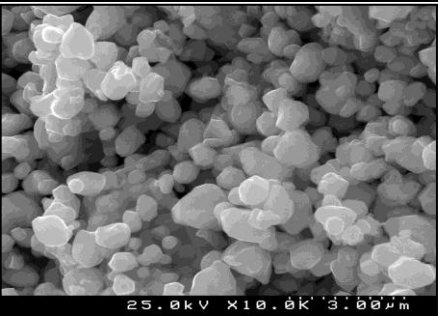
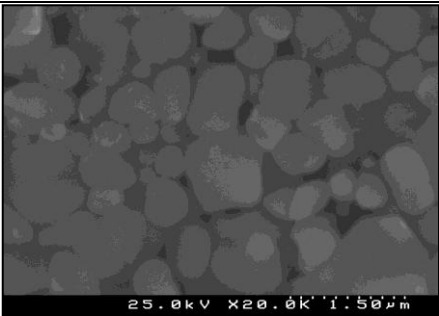
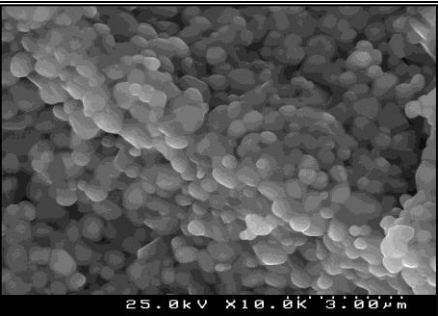
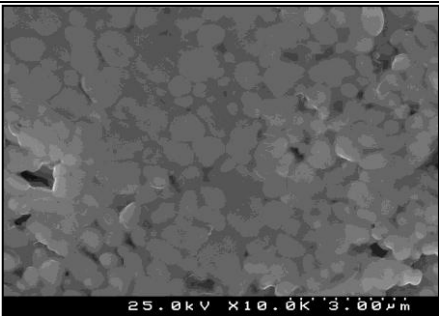
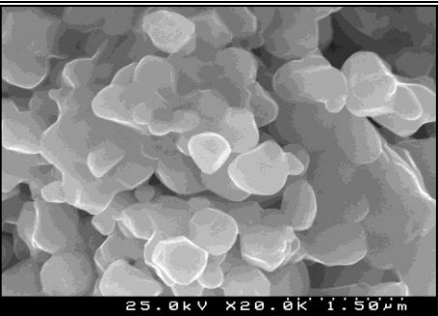
Figura 3.14. Espectro de absorção dos vários ortoníobatos de iões terras raras calcinados a 1000 °C.

Tabela 3.4. Assinatura das transições óticas observadas para os vários ortoníobatos de iões terras raras calcinados a 1000 °C

$\text{SmNbO}_4$ [29]		$\text{EuNbO}_4$ [30]		$\text{DyNbO}_4$ [29]		$\text{ErNbO}_4$ [31]		$\text{TmNbO}_4$ [32]	
$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)	Transição
380	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$	325	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	431	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	368	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$	372	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$
410	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{K}_{11/2}$	340	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^3\text{G}_{2-4}$	456	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	384	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	475	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$
424	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2} + ^4\text{M}_{19/2}$	395	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	481	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	407	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$	682	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$
447	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{I}_{15/2}$	420	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$	760	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$	448	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{F}_{3/2}$	702	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$
472	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{I}_{13/2}$	467	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	809	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{7/2}$	454	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$	794	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$
487	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2} + ^4\text{M}_{15/2}$	538	$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$			493	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$		
532	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{3/2}$	593	$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$			524	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$		
563	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$	613	$^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_0$			548	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$		
						658	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$		
						797	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$		

A morfologia e microestrutura das amostras sinterizadas foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento e os resultados deste estudo estão sumariados na tabela 3.5.

Tabela 3.5. Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (MEV) das amostras sinterizadas a 1000 °C.

	Superfície	Fratura
<b>SmNbO<sub>4</sub></b>		
<b>EuNbO<sub>4</sub></b>		
<b>DyNbO<sub>4</sub></b>		
<b>ErNbO<sub>4</sub></b>		
<b>TmNbO<sub>4</sub></b>		

As micrografias dos ortoniobatos de íons terras raras tratados a 1000 °C apresentam, no geral, uma aglomeração de cristais com uma morfologia aproximadamente hexagonal, sendo que, a amostra de DyNbO<sub>4</sub> apresenta alternadamente duas morfologias: hexagonal e circular. Todas as amostras apresentam elevada porosidade (propriedade extrínseca) com exceção das amostras EuNbO<sub>4</sub> e DyNbO<sub>4</sub>. A fronteira de grão (propriedade intrínseca) é visível em todas as amostras com exceção da amostra EuNbO<sub>4</sub> que apresenta uma ligação entre grãos bastante forte. A figura 3.15 ilustra a variação do tamanho do grão (propriedade intrínseca) em função dos ortoniobatos de íons terras raras.

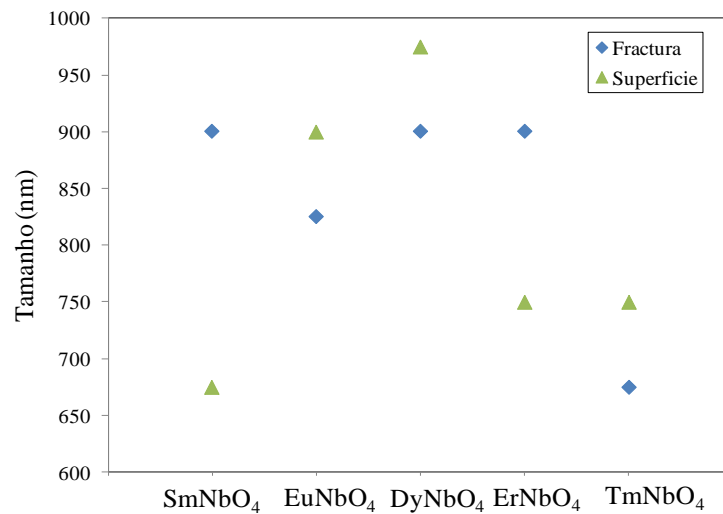


Figura 3.15. Tamanho do grão em função dos ortoniobatos de íons terras raras.

## 3.2. Análise elétrica e dielétrica

### 3.2.1. Condutividade dc e ac

As figuras 3.16 e 3.17 apresentam a variação da condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ) e da condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ), em escala logarítmica, em função de  $1000/T$ , para os vários ortoniobatos de íons terras raras calcinados a 1000 °C. Aplicando a equação de Arrhenius (equação (10)) aos valores experimentais registados a mais alta temperatura foi possível obter um valor para a energia de ativação associada a este processo (fig. 3.16; tabela 3.6).

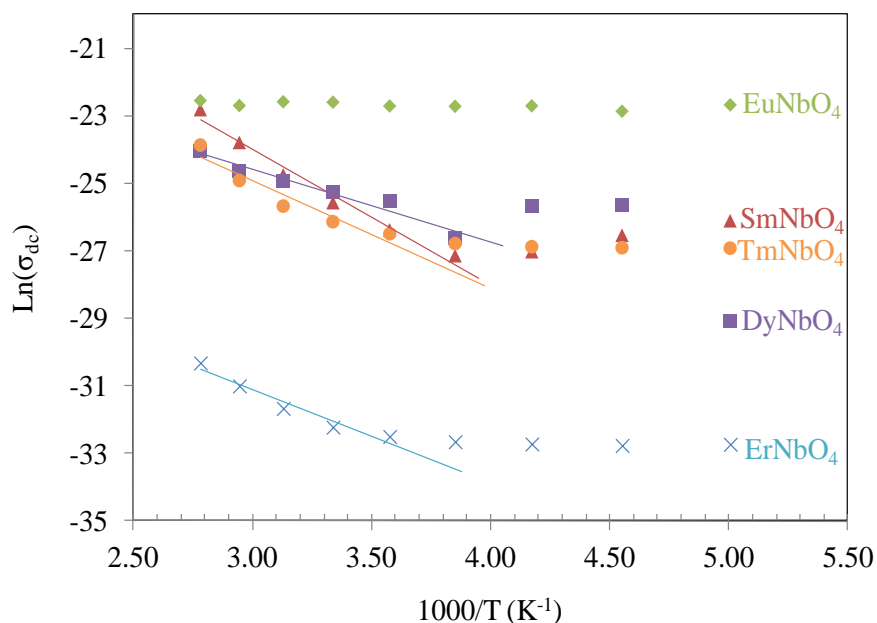


Figura 3.16. Condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ) em função do inverso da temperatura.

Da análise dos resultados da condutividade dc verifica-se que a amostra ErNbO<sub>4</sub> é aquela que apresenta o menor valor de  $\sigma_{dc}$  e a amostra EuNbO<sub>4</sub> a que apresenta o maior valor em todo o intervalo de temperaturas medido. Dos valores de energia de ativação obtidos verifica-se que não existe uma relação direta do comportamento observado com características como o número atômico ou o raio atômico do elemento terra rara de cada composto, com o tamanho de cristalite, obtido por DRX (fig. 3.9) ou com o tamanho de grãos, observados por MEV (fig. 3.15). A amostra EuNbO<sub>4</sub> apresenta uma energia de ativação inferior a 0,02 eV. A ativação do processo de condução detetado nas restantes amostras deve ocorrer para a amostra de EuNbO<sub>4</sub> a temperaturas mais elevadas o que poderá indicar que os níveis eletrônicos envolvidos são mais profundos. A amostra DyNbO<sub>4</sub> apresenta a menor energia de ativação (tabela 3.6), indicando que a mobilidade dos portadores de carga para iniciarem o processo de condução será a mais facilitada. Todas as amostras, com exceção da EuNbO<sub>4</sub>, apresentam mais do que um processo de condução, um a temperaturas inferiores a 200 K e outro a temperaturas mais elevadas.

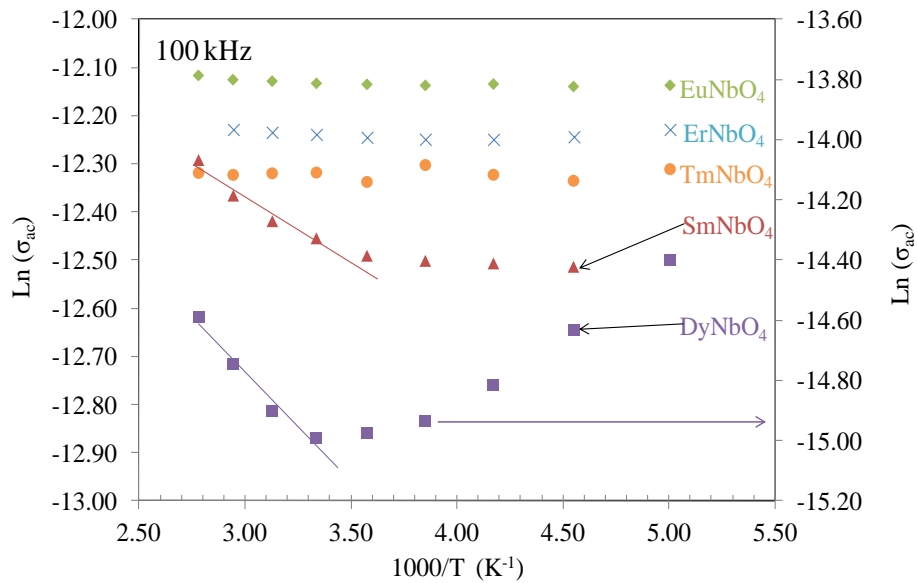


Figura 3.17. Condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) em função do inverso da temperatura, à frequência fixa de 100 kHz.

Da análise dos resultados da condutividade ac (fig. 3.17) verifica-se que a amostra  $\text{EuNbO}_4$  é aquela que apresenta a maior condutividade, como também verificado no mecanismo dc (fig. 3.16). Foi possível, usando a expressão de Arrhenius, calcular a energia de ativação nas amostras  $\text{DyNbO}_4$  e  $\text{SmNbO}_4$ , na região de temperatura mais elevada. As restantes amostras apresentam uma energia de ativação inferior a 0.02 eV, sugerindo que a ativação do processo de condução nestas amostras ocorre a temperaturas mais baixas. O facto da amostra  $\text{DyNbO}_4$  apresentar a energia de ativação ac mais elevada (tabela 3.6) indica que a barreira de potencial a ser transposta pelos portadores de carga será maior, justificando o menor valor de condutividade ac registado (fig. 3.17), pois quanto maior for a energia de ativação. A  $\sigma_{ac}$  pode também ser relacionada com o elevado tamanho de grão e baixa porosidade apresentada (tabela 3.5; fig. 3.15). A tabela 3.6 apresenta os valores da condutividade dc e ac, à temperatura ambiente ( $T=300$  K), e as respetivas energias de ativação.

Tabela 3.6. Resultado das medidas elétricas à temperatura de 300K.

	$\sigma_{dc} [\Omega\text{m}]^{-1}$ (300 K)	$E_a(\sigma_{dc})$ [eV]	$\sigma_{ac} [\Omega\text{m}]^{-1}$ ; (300 K; 100 kHz)	$E_a(\sigma_{ac})$ [eV]
$\text{SmNbO}_4$	7,81E-12	0,34	3,89E-06	0,02
$\text{EuNbO}_4$	1,53E-10	*	5,38E-06	*
$\text{DyNbO}_4$	1,06E-11	0,18	3,09E-07	0,06
$\text{ErNbO}_4$	1,02E-14	0,24	4,84E-06	*
$\text{TmNbO}_4$	4,44E-12	0,28	4,47E-06	*

### 3.2.2. Propriedades dielétricas à temperatura de 300 K

As figuras 3.18 e 3.19 mostram os resultados das medidas da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e das perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) em função da frequência, respetivamente, para os vários ortonioabatos de iões terras raras sinterizados a 1000 °C.

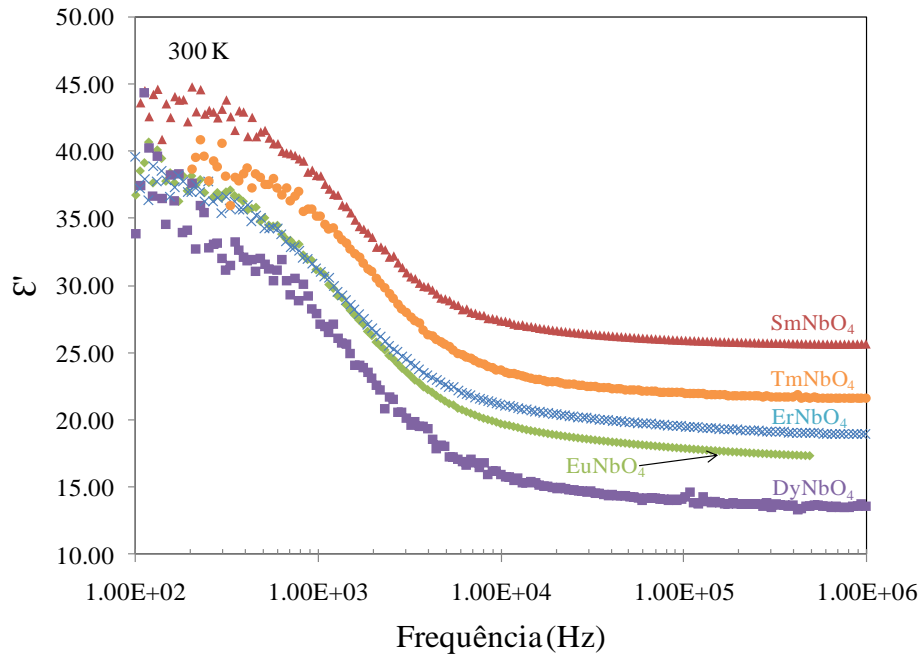


Figura 3.18. Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da frequência, medido a 300 K.

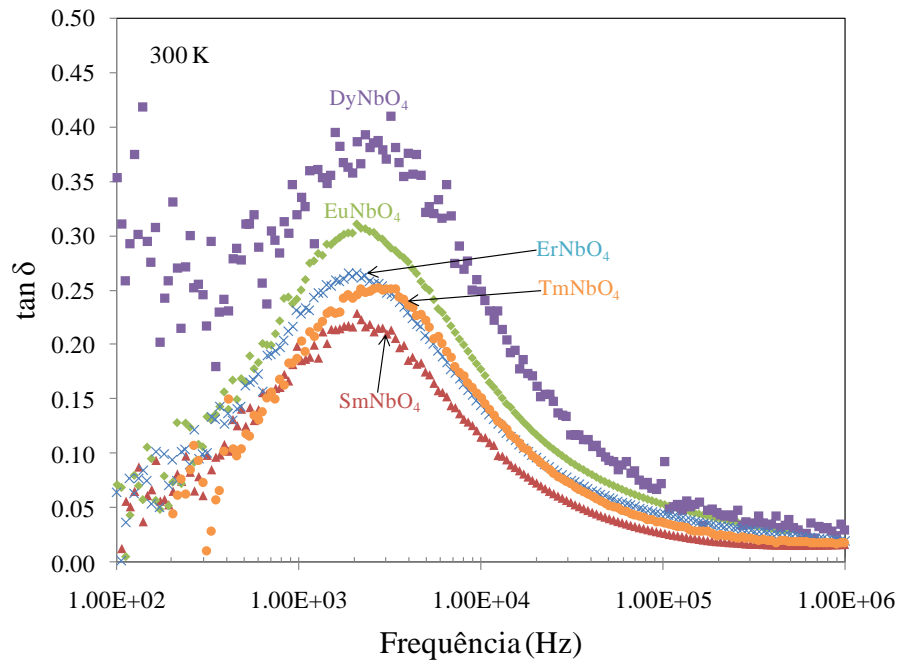


Figura 3.19. Perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) em função da frequência, medido a 300 K.

À temperatura de 300 K (fig. 3.18) e para todas as amostras  $\text{RENbO}_4$  verifica-se que a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência apresentando uma relaxação dielétrica na região de frequência entre 1 kHz e 10 kHz. Com a exceção da amostra de  $\text{SmNbO}_4$ , a resposta dielétrica tende a aumentar de valor com o aumento do número atômico do íon terra rara. Também se verifica que o aumento do valor de  $\epsilon'$  tende a seguir o aumento do valor da cristalite (fig. 3.9 sugerindo que quanto maior for a cristalite mais fácil é a orientação dipolar. Ao nível das perdas dielétricas verifica-se que o comportamento é o inverso, quando comparado com a variação do tamanho da cristalite. Este comportamento indica que o parâmetro  $\epsilon'$  predomina em relação ao  $\epsilon''$ . A amostra  $\text{DyNbO}_4$  é aquela que tem apresenta o valor mais elevado de perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) apresentando também, a baixas frequências, uma elevada dispersão que deverá ser relacionada com fenómenos interfaciais amostra-eléctrodo. Assim, sugere-se que este comportamento poderá estar relacionado com a resposta dos dipolos formados entre a superfície e o eléctrodo ao campo eléctrico externo. Na superfície, além dos grãos, é necessário ter também em consideração as contribuições das fronteiras de grão e existência de porosidade. Esta amostra apresenta o tamanho de grão máximo entre todas as amostras (tabela 3.5; fig. 3.15). Assim, sugere-se que o aumento da contribuição dos dipolos formados entre eléctrodo e grão é o responsável pela dispersão observada.

Uma análise mais pormenorizada à relaxação dielétrica foi efetuada usando o formalismo módulo dielétrico ( $M^*$ ), proposto por Macedo em 1972 [33], porque minimiza a contribuição da polarização interfacial entre eléctrodo e amostra [33-35]. A representação de  $M''$  em função da frequência (em escala logarítmica) muitas vezes mostra pico (s) associado (s) com contribuição (ões) de reduzida capacidade [33]. O tempo de relaxação é definido por  $\tau_\sigma = (\omega_{\text{peak}})^{-1}$ , onde  $\omega_{\text{peak}}$  representa a frequência angular do pico (s) de  $M$  [33]. Matematicamente o módulo dielétrico define-se por:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (23)$$

A figura 3.21 mostra o espectro da parte imaginária do módulo dielétrico ( $M''$ ) em função da frequência, para os vários ortoniobatos de íões terras raras calcinados a 1000 °C.



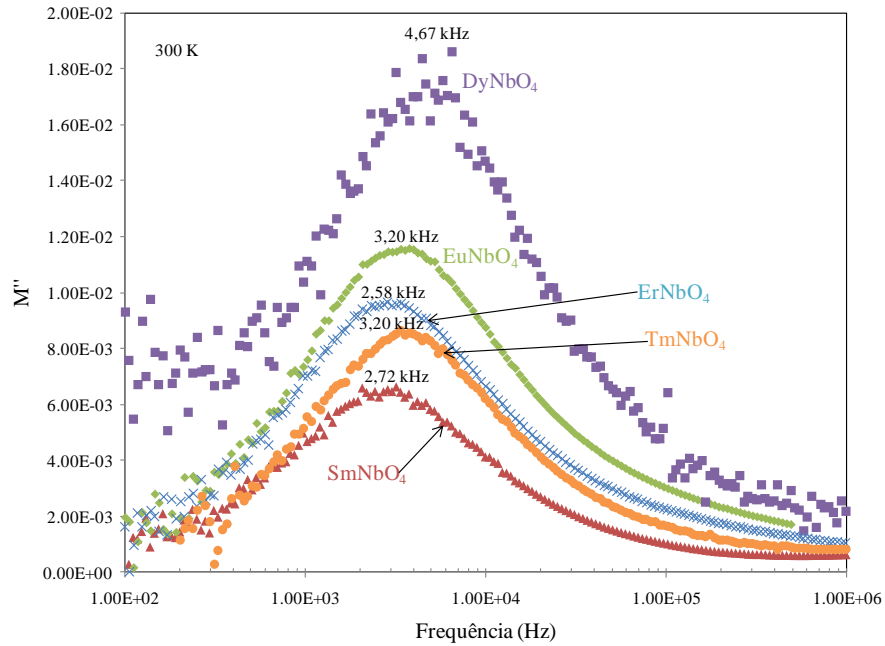


Figura 3.21. Módulo dielétrico ( $M''$ ) em função da frequência.

Verifica-se que a contribuição dipolar a baixas frequências é minimizada e que em todas as amostras é observado apenas um mecanismo de relaxação, nesta gama de frequências. Este mecanismo, também observado usando o formalismo da permitividade dielétrica (fig. 3.19), ocorre na região de 1 kHz a 10 kHz. A tabela 3.7 apresenta os resultados das medidas dielétricas à temperatura de 300 K e frequência de 100 kHz.

Tabela 3.7. Resultado das medidas dielétricas à temperatura de 300 K e frequência de 100 kHz.

	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan \delta$	$f_{\max}$ [Hz]
<b>SmNbO<sub>4</sub></b>	25,94	0,69	0,030	1,86E+03
<b>EuNbO<sub>4</sub></b>	17,84	0,95	0,050	1,97E+03
<b>DyNbO<sub>4</sub></b>	14,30	1,33	0,090	2,44E+03
<b>ErNbO<sub>4</sub></b>	19,50	0,85	0,044	1,86E+03
<b>TmNbO<sub>4</sub></b>	21,96	0,79	0,036	2,58E+03

A necessidade de ajustar os dados dielétricos experimentais, em função da frequência e temperatura, a modelos físicos é de elevado interesse, porque as informações resultantes podem permitir uma interpretação quantitativa das medições efetuadas. Normalmente, os modelos físicos

usados em ajustes deste tipo estão associados a circuitos elétricos equivalentes [36]. Neste caso realizou-se uma caracterização quantitativa dos resultados obtidos à temperatura ambiente, usando o modelo (função) de Havriliak-Negami (HN), incluindo um termo de condutividade, equação 22:

$$\varepsilon^* = -j \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \right)^n + \left( \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \varepsilon_\infty \right) \quad (22)$$

onde  $\omega$  e  $\varepsilon_0$  representam a frequência angular e a permitividade do vazio, respectivamente.  $\sigma_0$  representa a condutividade dc e o parâmetro  $n$  o expoente da dependência de  $\varepsilon''$  com a frequência.  $\Delta\varepsilon$  representa a diferença de  $\varepsilon'$  à frequência de 0 Hz e  $\varepsilon'$  à frequência infinita ( $\varepsilon_\infty$ ).  $\Delta\varepsilon$  é também proporcional à área localizada sob o pico de relaxação ( $\varepsilon''$ ). O tempo de relaxação ( $f = 1/(2\pi\tau)$ ) é, para valores de  $\alpha$  e  $\beta$  próximos de 1.0, a frequência do pico máximo em  $\varepsilon''$ . Os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  descrevem a largura e assimetria do espectro, respectivamente. Além disso, o parâmetro de largura  $\alpha$  especifica o declive do espectro na zona de baixas frequências da relaxação. O valor de  $(-\alpha, \beta)$  representa o declive do espectro de  $\varepsilon''$  na zona de altas frequências da relaxação.

A função Havriliak-Negami inclui implicitamente os modelos de relaxação dielétrico de Debye ( $\alpha=\beta=1$ ), de Cole-Cole ( $\beta=1$ ) e de Cole-Davidson ( $\alpha=1$ ) [34, 35].

As figuras 3.20 a) e b) apresentam o resultado do ajuste dos dados dielétricos obtidos à temperatura ambiente para as amostras  $\text{SmNbO}_4$  e  $\text{DyNbO}_4$  com a função HN. Os parâmetros do ajuste encontram-se registados na tabela 3.8.

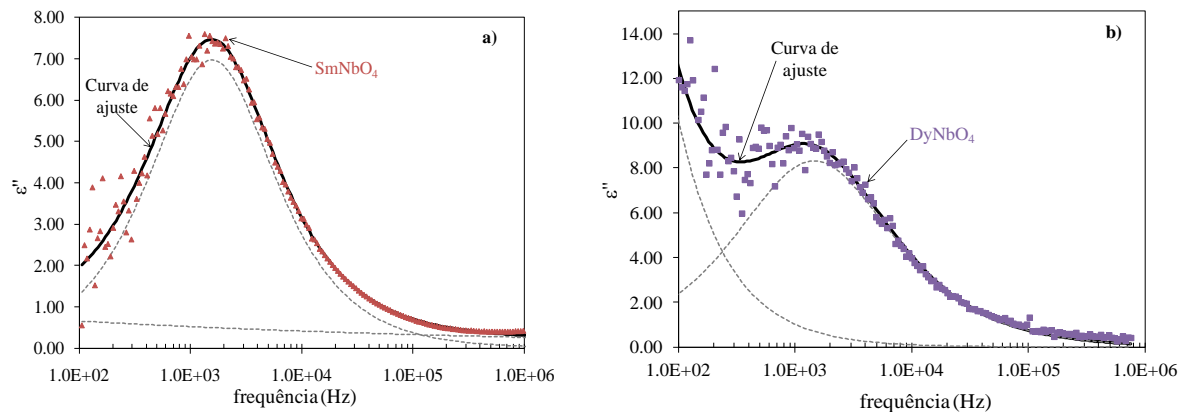


Figura 3.20. Ajuste de  $\varepsilon''$  em função da frequência: a)  $\text{SmNbO}_4$ ; b)  $\text{DyNbO}_4$ .

Tabela 3.8. Parâmetros do ajuste das curvas de  $\epsilon''$  com o modelo de HN.

	$\sigma_0$ [ $\Omega\text{m}$ ] <sup>-1</sup>	n	$\Delta\epsilon$	$\tau$ [s]	$\epsilon_\infty$	$\alpha$	$\beta$
<b>SmNbO<sub>4</sub></b>	8,16E-11	1,00E-01	1,63E+01	1,02E-04	2,00E+01	9,03E-01	1,00E+00
<b>EuNbO<sub>4</sub></b>	3,88E-11	1,00E-01	1,85E+01	1,07E-04	2,00E+01	8,83E-01	1,00E+00
<b>DyNbO<sub>4</sub></b>	5,65E-08	1,00E+00	2,30E+01	1,09E-04	2,00E+01	7,98E-01	1,00E+00
<b>ErNbO<sub>4</sub></b>	3,59E-08	1,17E-01	1,44E+01	1,07E-04	2,00E+01	9,22E-01	1,00E+00
<b>TmNbO<sub>4</sub></b>	5,18E-10	1,00E-01	1,55E+01	8,25E-05	2,00E+01	9,39E-01	1,00E+00

Dos resultados obtidos com o ajuste dos dados experimentais à função HN salienta-se que o parâmetro n do termo da condutividade apresenta o máximo valor para a amostra DyNbO<sub>4</sub> o que deverá ser associado à dispersão verificada a baixa frequência e associada a polarização interfacial. O fato de todas as amostras apresentarem um mesmo valor de  $\epsilon_\infty$  sugere que na região de mais altas frequências a resposta dielétrica de cada uma destas amostras deverá ser semelhante. O parâmetro  $\beta=1$  em todas as amostras indica que o modelo de relaxação Cole-Cole ajusta estes dados experimentais. O parâmetro  $\alpha$ , característico do modelo Cole-Cole, é máximo para a amostra TmNbO<sub>4</sub>, indicando que nesta amostra a relaxação ocorre numa maior amplitude de frequência. Assim, esta amostra deverá apresentar a maior distribuição de tipos de diferentes tipos de dipolos que contribuem para a relaxação dielétrica observada.

### 3.2.3. Propriedades dielétricas em função da temperatura

As figuras 3.22. mostram os resultados das medidas de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e das perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura, às frequências fixas de 100 Hz, 1 kHz e 1 MHz dos vários ortoniobatos de íons terras raras calcinados a 1000 °C.

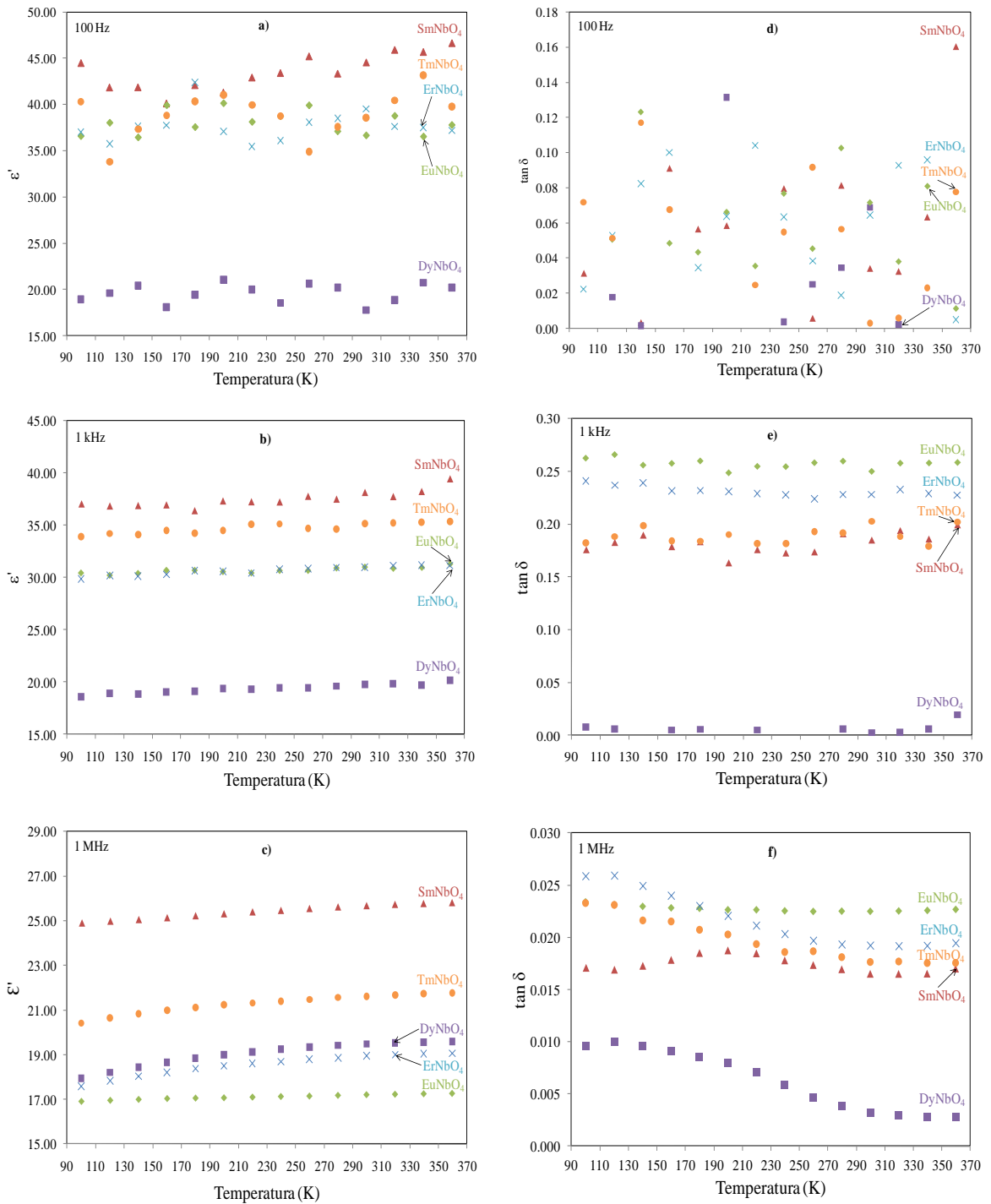


Figura 3.22. Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função da temperatura, à frequência fixa de: a) 100 Hz; b) 1 kHz; c) 1 MHz e Perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura, à frequência fixa de: d) 100 Hz; e) 1 kHz; f) 1 MHz.

Os resultados da resposta dielétrica em função da temperatura obtidos mostram que a amostra  $\text{DyNbO}_4$  é aquela onde o aumento da frequência influencia menos as propriedades dielétricas. A 100 Hz, as restantes amostras apresentam um valor de constante dielétrica quase o dobro do

registado para o DyNbO<sub>4</sub>. As perdas dielétricas apresentam a esta frequência uma elevada dispersão que deverá ser atribuída à influência do fator condutividade dc. Para frequências mais elevadas o valor de  $\epsilon'$  tende a aumentar ligeiramente com o aumento da temperatura o que indica que o parâmetro temperatura influencia a  $\epsilon'$  de todos estes compostos mas de uma forma pouco significativa. O aumento observado é justificado por uma maior facilidade dos dipolos em se orientarem na direção do campo externo aplicado.

O aumento da frequência promove uma diminuição das perdas dielétricas que tendem a diminuir com o aumento da temperatura de medição. Este fato indica que o parâmetro que influencia de forma predominante o fator  $\tan \delta$  é o parâmetro polarização.

### 3.2.4. Propriedades dielétricas à frequência de 2,7 GHz

A figura 3.23. apresenta os resultados da transmissão da cavidade com e sem politetrafluoretileno (PTFE) e dos vários ortonioabatos de íões terras raras calcinados a 1000 °C.

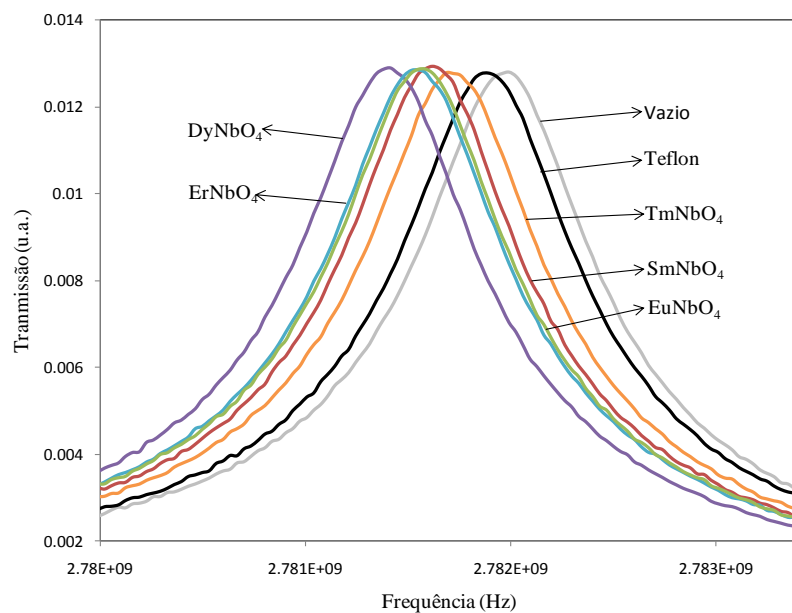


Figura 3.23. Transmissão da cavidade ressonante em função da frequência para os vários ortonioabatos de íões terras.

O valor da componente imaginária da permitividade dielétrica ( $\epsilon''$ ) medida nesta região de elevada frequência, é igual para todas as amostras (tabela 3.9) e não corresponde ao valor real associado a cada amostra. Este valor está associado ao mínimo que o sistema usado consegue medir, sugerindo que os valores da permitividade dielétrica imaginária associada a cada amostra é mais baixa do que o sistema usado consegue medir. Relativamente ao valor da constante dielétrica

verifica-se que esta varia entre 9,5 e 12,20. Esta gama de valores sugere a existência de, pelo menos, um fenómeno de relaxação dielétrica na região de frequência entre 100 MHz e 2.7 GHz visto que são aproximadamente metade do valor obtido a 100 MHz. Na tabela 3.9 é indicado o valor do volume de cada amostra para explicar o valor de  $\epsilon'$  também apresentado, visto que o gráfico 3.23 não se encontra normalizado em relação ao volume. Destes resultados salienta-se o fato de que a constante dielétrica aumenta com a diminuição do raio iónico do íon terra rara característico de cada amostra. O  $\text{SmNbO}_4$  é exceção a esta tendência. Uma diminuição deste parâmetro deverá induzir uma contração volumétrica da rede. Desta forma, uma maior proximidade entre as unidades estruturais deverá favorecer o aumento do momento dipolar.

Tabela 3.9. Resultado das medidas dielétricas à temperatura ambiente ( $T=300\text{K}$ ) e frequência de 2,75 GHz.

Amostra	2,75 GHz; temperatura ambiente		Volume ( $\text{m}^3$ )
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	
$\text{SmNbO}_4$	9,50	0,01	2,55E-08
$\text{EuNbO}_4$	9,80	0,01	2,83E-08
$\text{DyNbO}_4$	10,30	0,01	3,57E-08
$\text{ErNbO}_4$	10,30	0,01	2,87E-08
$\text{TmNbO}_4$	12,20	0,01	2,00E-08

## Capítulo 4 – Estudos de fotoluminescência e absorção da amostra $\text{EuNbO}_4$

A emissão dos estados 4f nos íons lantanídeos no estado de carga +3 assemelha-se à dos íons livres, uma vez que, os íons são pouco sensíveis ao campo cristalino local devido ao efeito de blindagem das camadas externas. No trabalho em análise deu-se ênfase à análise da luminescência das amostras de  $\text{EuNbO}_4$  uma vez que a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  que ocorre na região laranja/vermelha é de interesse para inúmeras aplicações em dispositivos óticos [5].

A figura seguinte ilustra o esquema de níveis de energia para o íon de  $\text{Eu}^{3+}$  isolado (inclui as interações de Coulomb entre os elétrons da camada 4f e a interação spin-órbita, excluindo no entanto a interação de campo cristalino vista como uma pequena perturbação quando os íons são incorporados num dado meio cristalino). Os níveis de energia dos íons são apresentados na nomenclatura convencional  $^{2S+1}L_J$  de acordo com os seus números quânticos de momento angular e de spin.

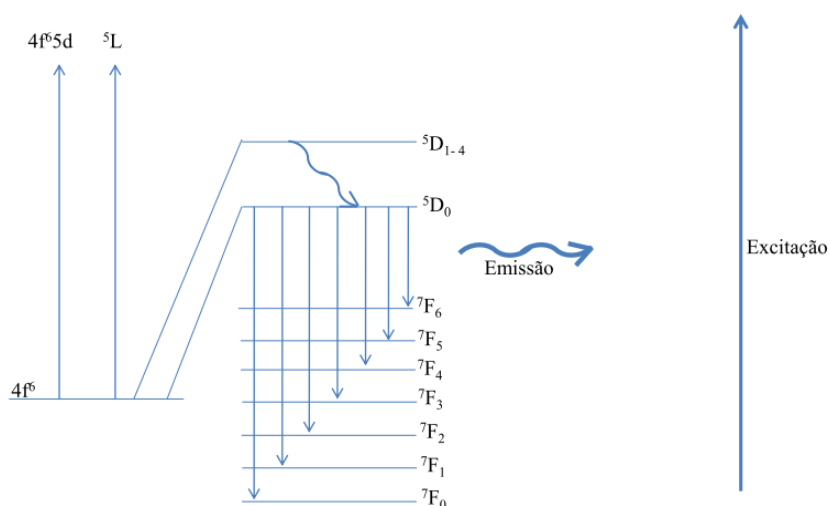


Figura 4.1. Processo de excitação e emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , adaptada de [37].

Quando os íons estão embebidos numa matriz cristalina, os termos  $^{2S+1}L_J$  sofrem desdobramentos adicionais (desdobramentos de Stark) que dependem da simetria local do íon. As transições intraconfiguracionais- $4f^n$  são proibidas por paridade embora ocorra relaxação desta regra de seleção devido à mistura de funções de onda de paridade oposta. A emissão dos íons pode então ser observada quer quando os materiais são excitados banda a banda quer através de excitação com fótons de menor energia. Neste caso a excitação pode ser feita através da absorção em estados interconfiguracionais onde se incluem as transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  e bandas de transferência de carga ou de forma ressonante, diretamente para os estados excitados da configuração  $4f^n$ .

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os espectros de luminescência obtidos a 14 K para a amostra  $\text{EuNbO}_4$  sob excitação no ultravioleta ( $\lambda_{\text{exc}}=325 \text{ nm}$ ).

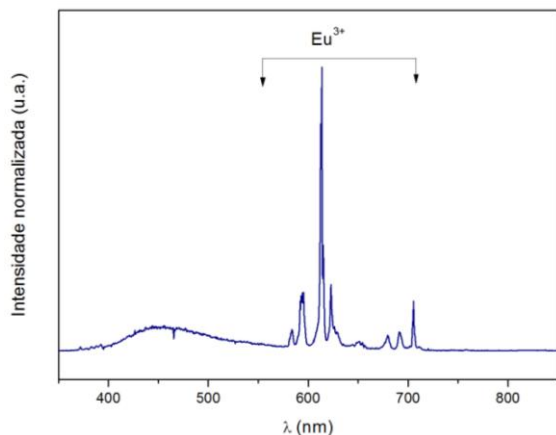


Figura 4.2. Espectro de emissão da amostra  $\text{EuNbO}_4$  obtida a 14 K sob excitação no ultravioleta.

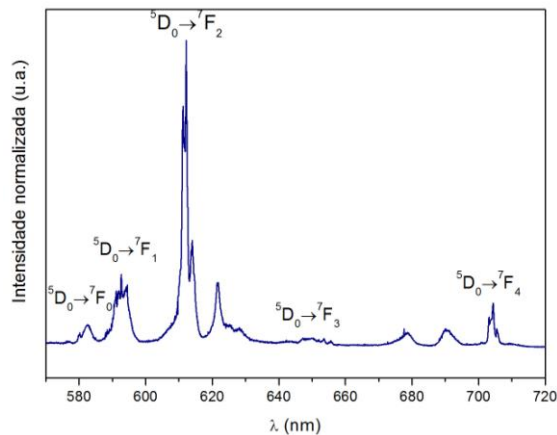


Figura 4.3. Espectro de maior resolução da amostra  $\text{EuNbO}_4$  na região da detecção da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ . O espectro foi registrado a 14 K sob excitação ultravioleta.

O espectro de emissão da amostra  $\text{EuNbO}_4$  mostra as linhas de emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que se situam a 582, 592, 612, 649 e 704 nm, respetivamente. A observação da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está a ocupar sítios sem centro de inversão, de baixa simetria, em conformidade com a localização do íon lantanídeo em posição de simetria  $\text{C}_2$  como previamente referido. A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é de natureza dipolar magnética e a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  corresponde a uma transição forçada por dipolo-elétrico. A razão de intensidades entre as bandas constitui uma boa medida da simetria local do íon [5, 38, 39]. A maior intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  pode estar relacionada com a ausência de simetria de inversão local na posição do Európio, refletindo assim, em conjunto com o aparecimento da transição estritamente proibida  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  a baixa simetria local do íon na matriz. A largura da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  sugere a presença de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  em baixa simetria com diferentes ambientes locais.

A figura seguinte apresenta uma comparação do espectro de luminescência registrado a 14 K sob excitação ultravioleta com a absorção da amostra de  $\text{EuNbO}_4$  registrada à temperatura ambiente na região ultravioleta-visível (figura 3.14).



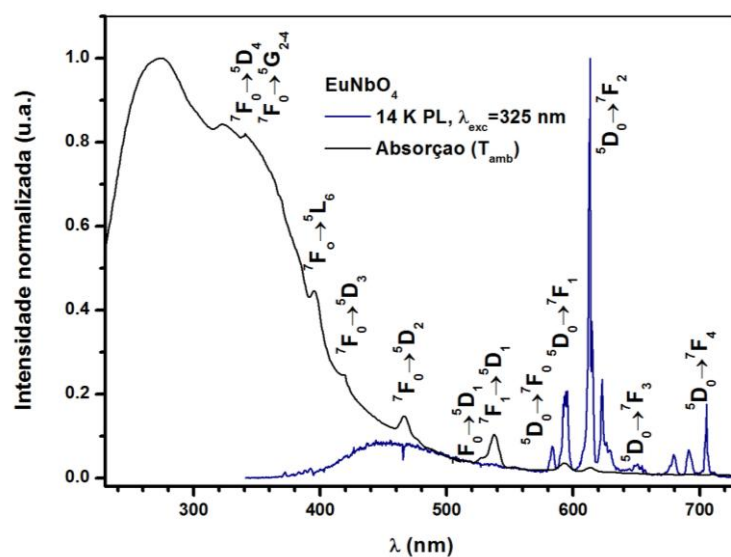


Figura 4.4. Espectro de emissão da amostra  $\text{EuNbO}_4$  obtida a 14 K e espectro de absorção obtido a temperatura ambiente (figura 3.14).

A comparação espectral permite verificar que nesta matriz a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  é preferencialmente excitada na região ultravioleta, como se atesta pela banda larga de absorção observada nesta região. Paralelamente, é possível ainda identificar absorções dos multipletos  ${}^7F_{0,1}$  para estados excitados do ião, sugerindo que a emissão do ião possa ser observada sob condições de excitação ressonante nestes estados.

O estudo do comportamento da emissão intraiônica com a temperatura foi efetuado sob excitação no ultravioleta e encontra-se apresentado na figura 4.5.

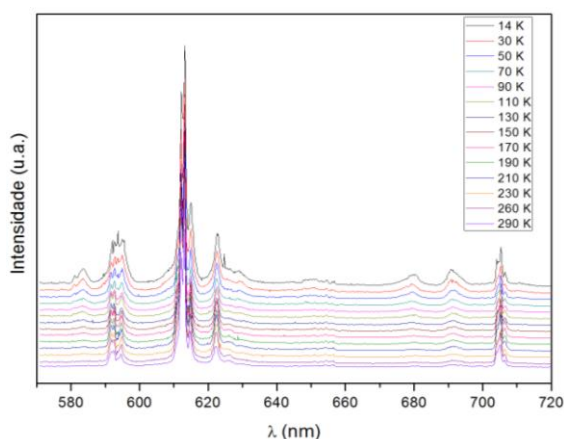


Figura 4.5. Dependência da emissão dos iões de  $\text{Eu}^{3+}$  na amostra  $\text{EuNbO}_4$  em função da temperatura.

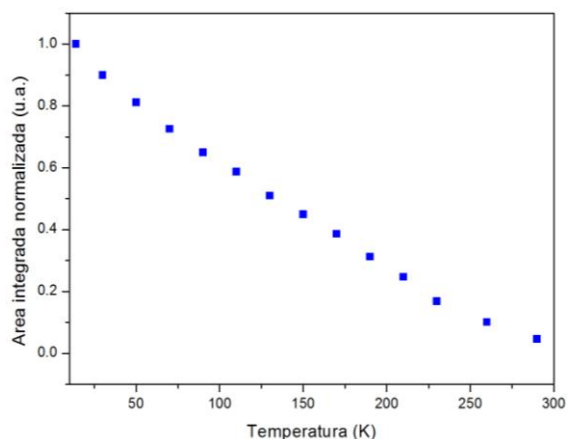


Figura 4.6. Comportamento da área integrada com a temperatura.

Na figura 4.5, observa-se um decréscimo da intensidade de emissão com o aumento da temperatura devido a processos não radiativos que competem com a emissão. A evolução da

intensidade integrada da emissão em função da temperatura, ilustrada na figura 4.6, evidencia este decréscimo da intensidade global para o qual, à temperatura ambiente, apenas se observa cerca de 5% da emissão detetada a baixa temperatura.

Em jeito de conclusão, os iões de európio ficam óticamente ativos na rede mas a emissão global sofre uma forte extinção térmica com o aumento de temperatura.

## Capítulo 5 – Conclusões

Com este trabalho conclui-se que:

- O processo Pechini permite a preparação de nanopós de  $RENbO_4$ , onde RE= Sm, Eu, Dy, Er e Tm.
- A análise térmica diferencial dos pós base (calcinados a 400 °C) permitiu escolher as temperaturas de tratamento.
- A difração de raios X (DRX) mostra que para baixas temperaturas de tratamento (500 °C) as amostras apresentam um comportamento amorfo. Para tratamentos térmicos entre 600 °C e 800 °C as amostras apresentam um comportamento polifásico, onde são visíveis duas fases cristalinas: monoclinica (M) e tetragonal (T). Para altas temperaturas (superiores a 800 °C) as amostras são monofásicas e cristalizam apenas no sistema monoclinico (M).
- O tamanho de cristalite nas amostras varia entre 104 e 146 nm, mostrando uma tendência de decréscimo com o aumento do número atômico do íon terra rara. A amostra  $SmNbO_4$  não segue este comportamento.
- A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a espectroscopia Raman, técnicas que se complementam, revelam um deslocamento da frequência de vibração, para maiores frequências, com a diminuição do raio iônico.
- Na caracterização elétrica, verifica-se que a amostra  $EuNbO_4$  é a que apresenta o maior valor de condutividade dc e ac. A amostra  $DyNbO_4$  é a que apresenta a menor energia de ativação para a condutividade dc (~ 0,18 eV), indicando que a mobilidade dos portadores de carga será a mais facilitada relativamente às restantes amostras.
- Na caracterização dielétrica à temperatura de 300 K, a amostra  $SmNbO_4$  é a que apresenta maior constante dielétrica (~25,94) e por sua vez a menor perda dielétrica (~0,030). Sendo que constante dielétrica de todas as amostras  $RENbO_4$  diminui com o aumento da frequência apresentando uma relaxação dielétrica na região de frequência entre 1 kHz e 10 kHz.
- Na caracterização dielétrica em função da temperatura, a amostra  $DyNbO_4$  é aquela onde o aumento da frequência influencia de forma menos significativa as propriedades dielétricas.
- Os íons de európio ficam oticamente ativos na rede mas a emissão global sofre extinção térmica com o aumento da temperatura.

Em suma, os resultados deste trabalho contribuíram para um aumento do conhecimento sobre a relação entre a estrutura, morfologia e as propriedades físicas dos ortoniobatos de terras raras. Da

análise dos resultados obtidos, propõem-se vários trabalhos futuros. O estudo das propriedades óticas em função da temperatura numa gama espectral mais alargada, com o objetivo de obter mais informações, tais como o hiato ótico.

A análise elétrica em função da temperatura de tratamento e consequentemente em função das diferentes estruturas é um outro tópico a abordar. Para uma análise mais pormenorizada das características dielétricas, o estudo elétrico usando os métodos de correntes de polarização ou despolarização termicamente estimulados é um outro tópico a desenvolver.

Através da análise da resposta ótica destes materiais a produção de compósitos constituídos por diferentes ortoniobatos é um tema que poderá dar origem a materiais com potenciais aplicações tecnológicas.

A produção de ortoniobatos por outros métodos é um outro objetivo futuro.

## Referências

- [1] Greenwood N. N., Alan E., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [2] Quirino W. G., *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos electroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de mesquita Filho (UNESP), Brasil, 2000.
- [3] Hufner S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
- [4] Kim D., Kwon D., Yoon S. H., Hong K. S., *Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity*, J. Am. Ceram. Soc., 89 (12) (2006) 3861-3864.
- [5] Xiao X., Yan B., *Synthesis and luminescent properties of novel  $RENbO_4:Ln^{3+}$  ( $RE= Y, Gd, Lu; Ln=Eu, Tb$ ) micro-crystalline phosphors*, Journal of non-crystalline solids 351 (2005) 3634-3639.
- [6] Siqueira K. P. F., *Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstatos de metais alcalinos terrosos*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2010.
- [7] Toda K., Honda M., Ishimoto Y., Ye Z., Sato M., *Oxygen defect in non-stoichiometric europium orthoniobate,  $Eu_xNbO_{4-1.5(1-x)}$* , Solid State Ionics (Elsevier) 136-137 (2000) 25-30.
- [8] Gonçalves P. R. G., Rangel J. H. G., Oliveira M. M., Azevedo E., Santos L. P. S., Longo E., *Synthesis of Fe-, Co- and Cr-based black pigments by the polymeric precursor route*, Cerâmica 52 (2006) 293-297.
- [9] Dimitriev Y., Ivanova Y., Jordanova R., *History of sol-gel science and technology*, journal of the university of chemical technology and metallurgy 43 (2) (2008) 181-192.
- [10] Vieira D. A., Ribeiro M. A., Costa A. C. F. M., Simões A. N., Kiminami R. H. G. A., Gama L., *Avaliação estrutural e morfológica de pós de  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$  sintetizado pelos métodos de reacção de combustão e pechini*, Revista Electrónica de materiais e Processos 3 (3) (2008) 26-30.
- [11] Carreño N. L. V., Leite E. R., Santos L. P. S., Longo E., Araújo G. C. L., Barison A., Ferreira A. G., Valentini A., Probst L. F. D., *Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de  $SiO_2$* , Quimica Nova 25 (6) (2002) 935-942.

- [12] Bouquet V., Longo E., Leite E. R., Varela J. A., *Influence of heat treatment on LiNbO<sub>3</sub> thin films prepared on Si(111) by the polymeric precursor method*, J. Mater. Res., 14 (7) 3115-3121 (1999).
- [13] Operating manual for the DTA equipment L62.
- [14] Albers A. P. F., Melchiades F. G., Machado R., Baldo J. B., Broschi A. O., *A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction*, Cerâmica 48 (305) (2002) 34-37.
- [15] Silva C. C., Filho F. P., Graça M. F. P., Valente M. A., Sombra A. S. B., *Dielectrical and structural characterization of iron oxide added to hydroxyapatite*, Bull. Mater. Sci. 31 (4) (2008) 635-638.
- [16] Imagem retirada de: <http://www.colegiosaofrancisco.com.br/alfa/microscopio/microscopia-eletronica-de-varredura.php>, acessado em: 04/01/2011.
- [17] Duarte L. C., Juchem P. L., Pulz G. M., Brum T. M. M., Chodur N., Liccardo A., Fischer A. C., Acauan R. B., *Aplicações de microscopia electrónica de varredura (MEV) e sistema de dispersão (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros*, Pesq. Geo. 30 (2) (2003) 3-15.
- [18] Barbetta C. M., Magini M. R., *Espectros electromagnéticos na região do infravermelho: utilização na caracterização de novos materiais*, X encontro Latino Americano de iniciação científica e VI encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do vale Paraíba, 304-307.
- [19] Ferraro J. R., Nakamoto K., Brown C. W., *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier (2) (2003) 234.
- [20] Hannewald K., Glutsch S., Bechstedt F., *Nonequilibrium theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors*, Phys. Stat. Sol. 238 (3) (2003) 517- 520.
- [21] Vij D. R., *Handbook of applied solid state spectroscopy*, Springer, United States of America, 2006.
- [22] Graça M. P. F., *Preparação e estudo de propriedades de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO<sub>3</sub>*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal, 2001.
- [23] Chand N., Nigrawal A., *Investigations on d.c conductivity behaviour of milled carbon fibre reinforced epoxy graded composites*, Bull. Mater. Sci., 31 (4) (2008) 665-668.
- [24] Sindhu S., Anantharaman M. R., Thampi B. P., Malini K. A., Philip K., *Evaluation of a.c. conductivity of rubber ferrite composites from dielectric measurements*, Bull. Mater. Sci., 25 (7) (2002) 599-607.

- [25] Rubinger C. P. L., Costa L. C., *Building a resonant cavity for the measurement of microwave dielectric permittivity of high loss materials*, Microwave and optical technology letters 49 (7) (2007) 1687-1690.
- [26] Siqueira K. P. F., Moreira R. L., Dias A., *Synthesis and Crystal of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy*, Chem. Mater. 22 (2010) 2668-2674.
- [27] Hollas J. M., *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, England, 2004.
- [28] Souza L. A., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L., Fredericci C., Lanciotti F., Pizani P. S., *Preparação de  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  pelo método dos precursores poliméricos*, quim. Nova, 25 (2002) 1067-1073.
- [29] Li Y. C., Chang Y. H., Lin Y. F., Chnag Y. S., Lin Y. J., *Synthesis and luminescent properties of  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ )-doped lanthanum aluminium germanate  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$  phosphors*, Journal of alloys and compounds 439 (2007) 367- 375.
- [30] Soares M. R. N., Nico C., Peres M., Ferreira N., Fernandes A. J. S., Monteiro T., Costa F. M., *Structural and optical properties of europium doped zirconia single crystals fibres grown by laser floating zone*, Journal of applied physics 109 (2011) 013516 (4pp).
- [31] Graça M. P. F., Valente M. A., Peres M., Cruz A., Soares M. J., Neves A. J., Monteiro T., Alves L. C., Alves E., *Structural and optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  ion in sol-gel grown  $\text{LiNbO}_3$* , J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 016213 (14pp).
- [32] Zhekov V. I., Asatiani G. G., Melikishvili Z. G., Tsintsadze G. A., Sanadze T. I., Medoidze T. D., Petriashvili G. I., Papashvili A. G., *Absorption Spectra and selective excitation of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Tm}^{3+}$  and  $\text{YLiF}_4 : \text{Tm}^{3+}$  laser systems*, Laser Physics 10 (2) (2000) 532- 539.
- [33] Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R., *The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors*, Phys. Chem. Glasses, 13 (6) (1972) 171-179.
- [34] Kremer F., Schönhal A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Germany, 2002.
- [35] Jonscher A. K., *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [36] Boukamp B. A., *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry*, Solid State Ionics, 62 (1993) 131-141.

- [37] Reisfeld R., Saraidarov T., Ziganski E., Gaft M., Lis S., Pietraszkiewicz M., *Intensification of rare earths luminescence in glasses*, Journal of Luminescence 102-103 (2003) 243-247.
- [38] Nassar E., Ávila L., Perreira P., Nassor E., Cestari A., Ciuffi K., Calefi P., *Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método Sol-Gel*, Quim. Nova 30 (7) (2007) 1567-1572.
- [39] Nasar E., Avila L., Perreira P., Lima O., Rocha L., Katia C., Ciuffi K., Carlos L., *Óxidos mistos de ítrio-alumínio dopado com Eu(III)*, Quim. Nova 28 (2) (2005) 238-243.