



Estudios Mössbauer del sistema vítreo Fe: Li₂O-TiO₂-TeO₂

Dalber R. Sanchez,^{a*} Elisa Baggio S,^a Raúl F. Cuevas,^b V.C Solano R^b y LuiZ C. Barbosa^b

^aCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rua Xavier Sigaud 150. Urca 22290-180, Rio de Janeiro, Brazil

^bInstituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, PO Box 6165, Campinas, SP, 13083-970, Brazil

Resumen:

La espectroscopia Mössbauer del ⁵⁷Fe ha sido utilizada para investigar el proceso de transformaciones de las unidades de Te(Fe)-O por la acción del óxido modificador Li₂O. Nuestros experimentos en el sistema vítreo Fe: Li₂O-TiO₂-TeO₂ mostraron que para concentraciones menores que 0.19 Mol de Li₂O las bi-pirámides se transforman en pirámides debido a la acción del óxido modificador Li₂O, mientras que para concentraciones mayores que 0.19 Mol el ión de Fe³⁺, a diferencia del Te⁴⁺, tiende a atraer oxígenos extras llevando así a un aumento de las unidades bi-piramidales. © 2002 CSI. Todos los derechos reservados

Palabras Clave: espectroscopia Mössbauer; sistemas vítreos; Fe: Li₂O-TiO₂-TeO₂

1. Introducción

Vidrios de telureto (a base de TeO₂) son de mucha importancia en la industria del vidrio y son considerados serios candidatos a nuevos materiales ópticos [1] debido a sus relevantes propiedades ópticas tales como: alto índice refractivo, coeficiente óptico no lineal de tercer orden y alta transparencia en un amplio rango de frecuencia [desde la región visible hasta el infrarrojo (IR)]. Así mismo, su baja temperatura (relativa) de transición vítrea es ventajosa para la preparación de los llamados materiales avanzados, como por ejemplo un dispositivo con memoria óptica que puede ser utilizado en el campo de la opto-electrónica.

Es bien conocido que matrices vítreas de telureto consisten de bi-pirámides trigonales de TeO₄ con una vacante de oxígeno en el sitio ecuatorial [2]. Por otro lado, se conoce también que en diferentes sistemas vítreos de telureto binario, sucede una transformación de las unidades de TeO₄ (bi-pirámides) en TeO₃₊₁ (bi-pirámides

destorcidas) ó en TeO₃ (pirámides) al aumentar el óxido modificador (ver Fig. 1), lo que está en completa concordancia con el modelo estructural para la recombinación [3].

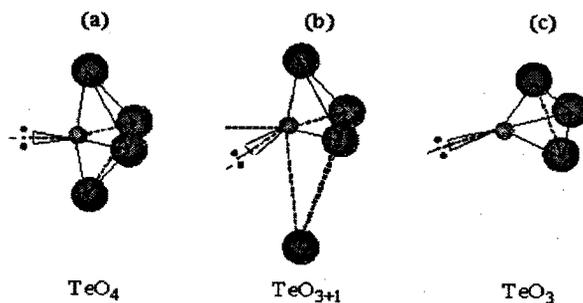


Figura 1. Unidades básicas de muestras vítreas basadas en TeO₂

El presente estudio Mössbauer en el sistema vítreo Li₂O-TiO₂-TeO₂, el cual contiene una pequeña cantidad de Fe₂O₃ (0.05 Mol %), fue realizado con el objetivo de monitorear

* Corresponding author. e-mail: dalber@cbpf.br

la modificación estructural local causado por el óxido alcalino modificador Li_2O .

2. Experimental

El grupo de reactivos TeO_2 , TiO_2 , Li_2CO_3 y Fe_2O_3 fueron los materiales iniciales utilizados en la preparación de las muestras. Preparamos la serie de vidrios de composición estequiométrica: $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3:0.95[x\text{Li}_2\text{O}:0.05\text{TiO}_2:(0.95-x)\text{TeO}_2]^*$ ($x=0.05, 0.15, 0.20, 0.25$). Hornadas para 20 gr. de vidrio fueron derretidos en crisoles de alúmina a 850°C durante 30 min. en atmósfera de aire. Las mezclas derretidas fueron resfriadas rápidamente (quenched) entre una placa de acero y un bloque de hierro y recocidas cerca de la temperatura de transición vítrea durante 30 minutos en una atmósfera de aire. Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente fueron obtenidos en geometría de transmisión, utilizando una fuente de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ la cual fue mantenida también a temperatura ambiente y moviéndose en un modo senoidal.

Para las medidas Mössbauer a bajas temperaturas se utilizó un criostato "Sulfrian Cryogenics" en la cual la muestra y la fuente quedan sumergidas en un baño de He líquido. Los espectros a 4.2 K no mostraron ninguna diferencia en relación a los espectros a temperatura ambiente y por lo tanto no serán mostrados aquí.

3. Resultados y Discusión

Antes de discutir los resultados asumimos que el Fe substituye al Te y que se comporta de una manera similar a éste frente a la acción del Li_2O . La espectroscopia Mössbauer ofrece la posibilidad de usar el ^{57}Fe como una sonda local y detectar pequeñas variaciones en la energía de interacción entre el núcleo y los electrones extra nucleares (tanto electrones del propio átomo como las externas a él), obteniendo así información relevante sobre la estructura electrónica y magnética en torno del átomo Mössbauer (^{57}Fe). Siendo el núcleo del Fe muy sensible a pequeñas variaciones en la distribución de carga eléctrica, y por ende sensible a pequeñas modificaciones estructurales entorno del Fe, la espectroscopia Mössbauer no solamente nos dará información sobre las diferentes coordinaciones del Fe(Te) sino también sobre el porcentaje de cada una de éstas en una determinada muestra, permitiéndonos así monitorear las diferentes transformaciones de las unidades de Te(Fe)-O por la acción del óxido modificador Li_2O .

La interacción del momento cuadrupolar de un núcleo con la componente principal del gradiente de campo eléctrico (GCE) $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$ creado en el sitio del núcleo, por

las distribuciones asimétricas de cargas electrónicas y puntuales de la red, desdobra el estado nuclear en subniveles con autovalores [10]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \frac{\eta^2}{3})^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

donde I es el espín nuclear y $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ es la componente z . Q es el momento cuadrupolar del núcleo y η ($(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$) el parámetro de asimetría. Para el ^{57}Fe (con un estado fundamental $I=1/2$), la interacción cuadrupolar eléctrica desdobra el primer estado nuclear excitado ($I=3/2$) en dos subniveles:

$$\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle \quad \text{y} \quad \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

La diferencia de energía entre estos dos subestados, que es lo que se mide en un experimento Mössbauer y es lo que llamamos de desdoblamiento cuadrupolar. Por ejemplo, para el caso de un GCE con simetría axial ($\eta=0$), tenemos que el desdoblamiento cuadrupolar esta dado por [6]:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \quad (2)$$

que es lo que se mide en un experimento Mössbauer:

La Fig. 2 muestra todos los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de todos los vidrios del tipo $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3:0.95[x\text{Li}_2\text{O}:0.05\text{TiO}_2:(0.95-x)\text{TeO}_2]$ estudiados aquí. Todos los espectros fueron ajustados con dos dobletes cuadrupolares, teniendo en consideración que los ajustes preliminares con una distribución cuadrupolar indicaron siempre dos dobletes cuadrupolares principales.

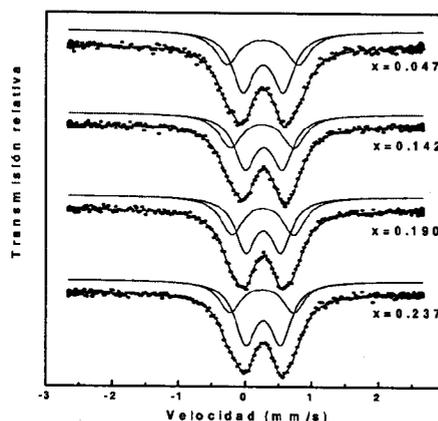


Figura 2. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente del sistema $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3:0.95[x\text{Li}_2\text{O}:0.05\text{TiO}_2:(0.95-x)\text{TeO}_2]$ con 0.047, 0.142, 0.190 y 0.237 Mol de Li_2O . Para todas las muestras los dos subespectros, correspondientes a dos dobletes, son mostrados.

La variación del desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) en función del contenido de Li_2O es mostrado en la Fig. 3. El corrimiento isomérico $\delta \approx 0.26 \text{ mm/s}^*$ es aproximadamente la misma para ambos componentes y casi no varía con la concentración de Li_2O . Este valor de δ indica la presencia del Fe^{3+} en todos los compuestos.

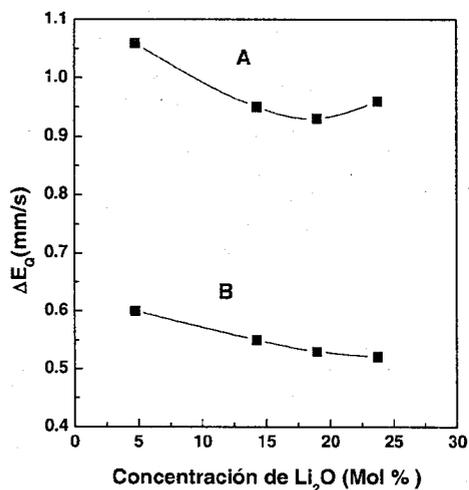


Figura 3. Desdoblamiento cuadrupolar en función del contenido de Li_2O para la serie de muestras $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.95[x\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.05\text{TiO}_2 \cdot (0.95-x)\text{TeO}_2]$

Fue mostrado que en el sistema no dopado $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{TeO}_2$ el aumento del contenido de Li_2O induce cambios estructurales en el vidrio, con la subsecuente transformación de la bi-pirámide trigonal TeO_4 , característico del vidrio puro de TeO_2 , en pirámides trigonales TeO_3 [4]

Para poder interpretar la variación de las áreas relativas de los dos subespectros con la concentración de Li_2O , atribuimos (considerando elementos simples de simetría) al doblete mayor con $\Delta E_Q = 1.06 \text{ mm/s}$ al Fe^{3+} en una coordinación piramidal (especie A, Fig. 1c) y al doblete menor con $\Delta E_Q = 0.6 \text{ mm/s}$ a una coordinación bi-piramidal (especie B, Fig. 1a).

La principal información obtenida esta relacionada con las áreas relativas de los dobletes (especies A y B), los cuales son graficados en la Figura 4. En este punto es bueno recordar que en espectroscopia Mössbauer, el área de un subespectro asignada a una determinada fase es proporcional a la cantidad de Fe en esta fase. Así, podemos ver de la Fig. 4 que la especie A es formada a expensas de la especie B hasta una concentración de 0.19 Mol de Li_2O . Estos resultados sugirieron que en este rango de concentración más especies piramidales son formadas a expensas de las especies bi-piramidales así que la

concentración de Li_2O es aumentada, en concordancia con los estudios previos realizados en muestras no dopadas con Fe, en el cual se observó que el aumento de la concentración de Li_2O inducía una transformación de bi-pirámides.

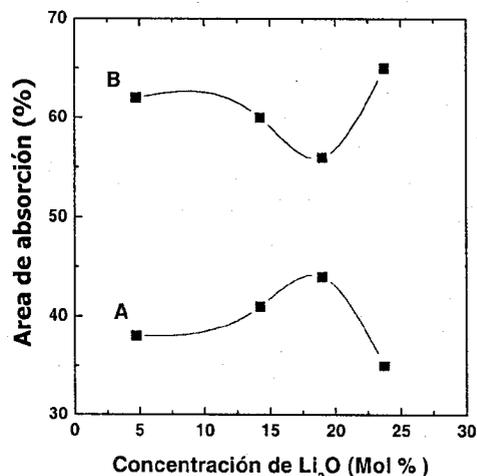


Figura 4. Variación de las áreas de absorción Mössbauer relativa de las dos especies en función de la concentración de Li_2O en el sistema $0.05\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.95[x\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.05\text{TiO}_2 \cdot (0.95-x)\text{TeO}_2]$

Sin embargo, para concentraciones mayores de 0.19 Mol de Li_2O , tiene lugar una reversión y la proporción de bi-pirámides comienza a aumentar. Esto puede ser explicado como sigue: para concentraciones mayores de 0.19 Mol hay un aumento de oxígenos no-enlazados (non-bridging) [4] y los Fe^{3+} con coordinación piramidal probablemente es mas capaz de atraer oxígenos extras [5] que el ión de Te^{4+} y, consecuentemente formar nuevamente bi-pirámides. Por otro lado esto nose cumple para las muestras no dopadas donde las bi-pirámides continúan a decrecer con el aumento de la concentración de Li_2O , probablemente debido a que el ión de Te^{4+} es menos capaz que el Fe^{3+} en atraer oxígenos extras.

4. Conclusiones

Estos experimentos Mössbauer han demostrado que el ión Fe^{3+} substituye al Te^{4+} y que para concentraciones menores que 0.19 Mol de Li_2O las bi-pirámides se transforman en pirámides debido a la acción del óxido modificador Li_2O . Para concentraciones mayores que 0.19 Mol de Li_2O hay un aumento de unidades bi-piramidales debido al aumento de oxígenos no-enlazados (non-bridging) y despolimerización de la estructura para las muestras dopadas, sin embargo este comportamiento no es observado para las muestras no dopadas donde siempre es observado

* Respecto al Fe metálico

una disminución de las unidades bi-piramidales con el aumento de la concentración de Li_2O .

5. Referencias

- [1] H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi and K. Kubodera. *J. Non- Cryst. Solids* 124(1990)275.
- [2] O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* 22(1968)977.
- [3] S. Neov, V. Kozhukharov, I. Gerasimov, K. Krezhov and B. Sidzhimov. *J. Phys. C12* (1979)2475.
- [4] R. F. Cuevas, L. C. Barbosa, A. M. de Paula, Y. Liu, V.C.S. Reynoso, O.L. Alves, N. Aranha and C.L. Cesar. *J. Non-Cryst. Solids* 191(1995)107.
- [5] T. Nishida, T. Hirai and Y. Takashima. *Phys. Chem. Glass.* 22(1981)94.
- [6] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London (1971)