

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE FASES E  
CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS  
NO SISTEMA  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$**

KATIÚSCIA DAIANE FERREIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. JESIEL FREITAS CARVALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA-2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE FASES E  
CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS  
NO SISTEMA  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{ZrO}_2$**

KATIÚSCIA DAIANE FERREIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Federal de Goiás  
como exigência parcial, para obtenção do  
título de Mestre em Química

ORIENTADOR: PROF. DR. JESIEL FREITAS CARVALHO

GOIÂNIA-2008

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(GPT/BC/UFG)**

F383e Ferreira, Katiúscia Daiane.  
Estudo de fases e crescimento de monocristais no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [manuscrito] / Katiúscia Daiane Ferreira. – 2008. x, 54f. : il. : figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr Jesiel Freitas Carvalho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2008.

Bibliografia: f.52-54.

Inclui listas de figuras e de tabelas.

1. Cristais – Crescimento 2. Materiais fotorrefrativos 3. Estado sólido – Síntese 4. Óxido de bismuto - Óxido de zircônio I. Carvalho, Jesiel Freitas II. Universidade Federal de Goiás, **Instituto de Química** III. Título.

CDU: 548.5

Aos meus amados Ghunter e  
Davi.

Às minhas grandes referências,  
meus pais: Nice e João Batista.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que é minha força, esperança e guia em todos os caminhos.

Ao Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho, pelos ensinamentos, apoio, dedicação e incentivo. Sua orientação nesse trabalho foi impecável.

Aos meus queridos irmãos Lorena e Murillo por todo amor e companheirismo.

À Prof. Dra. Rúbia Ribeiro Viana e ao Prof. Rogério Junqueira Prado pelas facilidades para as medidas de difração de raios-X em altas temperaturas no Laboratório Multi-Usuário de Técnicas Analíticas/Lamuta/UFMT.

Ao colega Thiago Martins Amaral pelo apoio e discussões nas medidas ópticas.

A todos os colegas que pertencem ou pertenceram ao Grupo de Cristalografia e Materiais do Instituto de Física, em especial à Lucienne, Fernanda, Murillo e Tatiane pela amizade e momentos de boa conversa.

A todos os amigos e familiares que me apoiaram e incentivaram.

A todos do corpo docente, técnico e administrativo dos Institutos de Física e Química da Universidade Federal de Goiás que colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e a FUNAPE pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	iv
<b>LISTA DE TABELAS</b>	vii
<b>RESUMO</b>	ix
<b>ABSTRACT</b>	x
<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO</b>	1
<b>Capítulo 2 – METODOLOGIA</b>	6
2.1 – Síntese por reação no estado sólido	6
2.2 – Síntese e crescimento de monocristais no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$	9
2.3 – Caracterização	11
Difração de raios X pelo método do pó	11
Difração de raios X pelo método de Laue	12
Análise Térmica Diferencial (DTA)	13
Atividade Óptica	13
Coeficiente eletro-óptico	14
Fotocondutividade	16
<b>Capítulo 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	18
3.1 – Estudo do Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$	18
3.1.1 – Síntese por reação no estado sólido	18
3.1.2 – Estudo da Estabilidade da fase tetragonal	23
3.2 – Estudo dos cristais de BTO dopados com zircônio	36
3.2.1 – Solubilidade do sistema $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y]\text{O}_{20}$	36
3.2.2 – Crescimento dos Cristais de BTO:Zr	37
3.2.3 – Caracterização Óptica	45
Atividade Óptica	45
Fotocondutividade	47
Coeficiente Eletro-óptico	48
<b>Capítulo 4 – CONCLUSÕES</b>	50
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	52

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema ilustrativo da formação da rede de índice de refração via efeito fotorrefrativo, onde, $I$ =Intensidade de luz, $\rho$ =Distribuição da densidade de cargas, $E$ =Modulação do Campo elétrico e $\Delta n$ = Modulação do índice de refração.....	4
Figura 2.1	a)Moinho de bolas utilizado neste trabalho, (b)- Ilustração da condição ideal para moagem dos pós.....	8
Figura 2.2	Programa de temperatura usado para sintetizar os compostos de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ nas várias composições estudadas.....	9
Figura 2.3	Forno de crescimento de cristais, por fusão, do laboratório de Cristalografia e Materiais do IF/UFG.....	10
Figura 2.4	Diagrama esquemático do sistema de medidas da atividade óptica. 1. Laser, 2. lâmina de quarto de onda, 3. diafragma, 4. lente, 5. lente, 6. polarizador, 7. cristal, 8. analisador, 9. lente, 10. detector.....	14
Figura 2.5	Sistema para medida de fotocorrente .....	16
Figura 3.1	Difratograma da fase com composição $6,0\text{Bi}_2\text{O}_3:1,0\text{ZrO}_2$ , indexado para uma célula unitária tetragonal com parâmetros $a = 7,701 \text{ \AA}$ e $c = 5,625 \text{ \AA}$ . Os picos de Bragg da fase tetragonal reportada na ficha STM 43-0445 são também mostrados para efeito de comparação.....	20
Figura 3.2	Difratogramas obtidos para composições $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ (a) $x = 0,5$ ; (b) $x= 0,3$ ; (c) $x= 0,2$ ; (d) $x= 0,1$ ; (e) $x= 0,0$ ; (f) $x= - 0,1$ ; (g) $x= - 0,2$ ; (h) $x= - 0,3$ ; (i) $x= - 0,5$ ; (j) $x= - 0,65$ e (k) $- 0,7$ .....	21
Figura 3.3	Parâmetros de rede da fase tetragonal nas composições $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ para diferentes valores de $x$ .....	22
Figura 3.4	Análise térmica diferencial das amostras com composição $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ para $x= 0,3$ , $x= 0,0$ e $x= - 0,3$ . (a) Curva de aquecimento( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), (b) Curva de resfriamento ( $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).....	24
Figura 3.5	Resultados de DRX a altas Temperaturas para a composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ . $\bullet$ fase tetragonal, $^\circ$ fase monoclinica, $\circ$ fase cúbica de alta temperatura.....	25

Figura 3.6	Difratograma do material $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ tratado até $650^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	27
Figura 3.7	Difratograma do material $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ tratado até $760^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	28
Figura 3.8	Análise por DTA realizado na composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ . A amostra que tinha fase inicial tetragonal, foi aquecida até $650^\circ\text{C}$ e posteriormente resfriada, a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	29
Figura 3.9	Difratogramas das composições $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ cujas estabilidades foram testadas por tratamento térmico a $500^\circ\text{C}/15$ dias. (a) $x=-0,7$ ; (b) $x=-0,65$ ; (c) $x=-0,5$ ; (d) $x=-0,3$ ; (e) $x=0,0$ ; (f) $x=0,2$ ; (g) $x=0,3$ e (h) $x=0,5$ .....	30
Figura 3.10	Difratograma da amostra de composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ aquecida até $800^\circ\text{C}$ e resfriada a uma taxa de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	31
Figura 3.11	Amostras de composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ deixada à temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) para verificar espontaneidade na transição tetragonal-monoclínica. a) 18 meses de envelhecimento, b) 23 meses de envelhecimento.....	32
Figura 3.12	Esquematização das condições de equilíbrio termodinâmico metaestável e estável.....	34
Figura 3.13	Análise por DTA da amostra com composição $x=0,0$ a taxas de aquecimento de 1, 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	35
Figura 3.14	Difratogramas dos pós com composições: (I) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (II) $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}]\text{O}_{20}$ (III) $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0,70}\text{Zr}_{0,30}]\text{O}_{20}$ (IV) $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}]\text{O}_{20}$ . Nos quadros inseridos "S" representa o pico da fase sillenita e "T" o da fase tetragonal.....	37
Figura 3.15	Fotografia do BTO:Zr-06.01 crescido à partir de solução com composição $10\text{Bi}_2\text{O}_3:0,95\text{TiO}_2:0,05\text{ZrO}_2$ .....	38
Figura 3.16	Fotografia do BTO:Zr-06.02, crescido da solução remanescente do crescimento do BTO:Zr-06.01.....	39
Figura 3.17	a) Cristal BTO:Zr-06.04, b) Fatia polida da parte cristalina inicial do BTO:Zr-06.04 c) Fatia polida da parte final policristalina do BTO:Zr-06.04.....	39
Figura 3.18	Difratograma da parte final de crescimento do cristal BTO:Zr-06.04.....	42
Figura 3.19	DTA de uma amostra do cristal BTO:Zr-06.01 a uma taxa de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	43

Figura 3.20	DTA de uma amostra do cristal BTO:Zr-06.04 a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min.....	43
Figura 3.21	(a) Camada de contorno de difusão na interface de crescimento provocada pelos mecanismos de segregação. (b) Distribuição de temperaturas no sistema..... Espectro de fotocorrente para o cristal de BTO:Zr e BTO puro.....	44
Figura 3.22	Espectro de fotocorrente para o cristal de BTO:Zr e BTO puro.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Parâmetros de rede da fase tetragonal para a composição $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ .....	19
Tabela 3.2	Parâmetros de rede calculados para a fase tetragonal nas composições $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ com $x = -,07; -0,65; -0,5; -0,3; -0,2; -0,1; 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ .....	22
Tabela 3.3	Resultados da determinação da concentração de zircônio nos cristais crescidos.....	40
Tabela 3.4	Coefficiente de segregação efetivo $k_{\text{ef}}$ para os cristais do sistema BTO:Zr-06.01 e BTO:Zr-06.04.....	41
Tabela 3.5	Resultados de medidas de atividade óptica para o BTO puro, dopado com Zr e com vários outros metais, para efeito de comparação. Os raios iônicos de cada metal estão apresentados na primeira coluna.....	46
Tabela 3.6	Coefficientes Eletro-ópticos para o BTO puro e dopado com vários metais.....	49

## PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DE 2006-2008

### SOBRE O TEMA DESTE TRABALHO

1. FREJLICH, J., INOCENTE-JUNIOR, N.R., CARVALHO, J.F., FERREIRA, K.D. et al. Characterization of Photorefractive Materials Using Holographic and Photoconductivity Techniques. AIP Conf. Proc. V.22, p704-709, 2008.
2. CARVALHO, J.F., FERREIRA, K.D., AMARAL, T.M., MONTENEGRO, R., HERNANDES, A.C. AND FREJLICH, J. Crystal Growth and Defects in zirconium Doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . ICDIM2008-16th International Conference on Defects in Insulating Materials, Aracaju-SE. Agosto, 2008.
3. FERREIRA, K.D., CARVALHO, J.F. E AMARAL, T.M., Síntese, Crescimento e Caracterização de monocristais no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, Paraty-RJ, 2007
4. FERREIRA, K.D., CARVALHO, J.F. Síntese e Caracterização de material Cerâmico no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, Paraty-RJ, 2007.

### OUTROS TRABALHOS

1. SANTANA, R.C., SANTOS, M.G., CARVALHO, J.F., FERREIRA, K.D., et al. Growth, EPR and optical absorption spectra of L-threonine single crystals doped with  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Journal of Physics and chemistry of solids, 2007.
2. SANTANA, R.C., SANTOS, M.G., CARVALHO, J.F., FERREIRA, K.D., et al. EPR Study of Cu(II) Dopant Ions in Single Crystals of Bis(L-asparaginato)Zn(II), Journal of Physics and chemistry of solids, 2006.

### TRABALHOS EM PREPARAÇÃO

1. FERREIRA, K.D. and CARVALHO, J.F. Study of the tetragonal phase stability in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$
2. FERREIRA, K.D. et al. Crystal growth and characterization of Zr-foped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático das condições de preparação e estabilidade de fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , a solubilidade do íon  $\text{Zr}^{4+}$  no  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) foi investigada e cristais de BTO dopados com  $\text{Zr}^{4+}$  (BTO:Zr) foram crescidos e caracterizados opticamente. Verificou-se que uma fase tetragonal é formada no amplo intervalo de composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ , com  $x = 0,5, 0,3, 0,2, 0,1, 0, -0,1, -0,2, -0,3, -0,5, -0,65$  e  $-0,7$ . As fases foram sintetizadas por reação no estado sólido e os pós foram caracterizados por difração de raios-X e análise térmica diferencial. A fase tetragonal formada, no entanto, é metaestável em todo o intervalo de composições investigadas, sendo sua obtenção condicionada à história térmica da amostra. A fase estável à temperatura ambiente é monoclinica. Foi constatado que a solubilidade do  $\text{Zr}^{4+}$  no BTO é baixa, mas cristais de BTO:Zr foram crescidos através da técnica *Top Seeded Solution Growth* (TSSG). Amostras cristalinas de boa qualidade óptica e estrutural foram preparadas e caracterizadas quanto à composição química e através de medidas de atividade óptica, fotocondutividade e coeficiente eletro-óptico. Os resultados demonstram que o Zr produz uma diminuição na fotosensibilidade do cristal, provocando pouca alteração nos valores de atividade óptica e coeficiente eletro-óptico.

## ABSTRACT

In this work a systematic study on the phase formation and stability in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  was realized, the solubility of the  $\text{Zr}^{4+}$  ion in  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) was investigated and Zr-doped BTO crystals (BTO:Zr) were grown and optically characterized. It was verified that a tetragonal phase was formed in the following wide composition interval:  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ , with  $x = 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0, -0.1, -0.2, -0.3, -0.5, -0.65$  e  $-0.7$ . The phases were synthesized by solid state reaction and the powders were characterized by X-ray diffraction and differential thermal analysis. The formed tetragonal phase, however, was metastable for all investigated compositions and its preparation was dependent on the sample thermal history. The stable phase at room temperature was a monoclinic one. A low solubility of  $\text{Zr}^{4+}$  in BTO was verified, but BTO:Zr single crystals were grown by Top Seeded Solution Growth (TSSG) technique. Good quality crystalline samples were prepared and characterized by chemical composition and by optical activity, photoconductivity and electro-optical measurements. The results shown that Zr-doping produced a decreasing in the crystal photosensitivity, and almost no changes in the optical activity and electro-optical coefficient were generated.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) é um material dielétrico dotado de características estruturais bastante interessantes. Ele apresenta quatro fases cristalinas principais: duas estáveis e duas metaestáveis. A fase estável à temperatura ambiente é monoclinica, geralmente nomeada  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , que em  $729^\circ\text{C}$  sofre uma transição estrutural para a fase estável de alta temperatura, que é cúbica e identificada como  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . O óxido de bismuto funde-se em  $824^\circ\text{C}$ . Duas fases metaestáveis, uma tetragonal ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) e outra cúbica de corpo centrado ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), podem ser formadas dependendo da história térmica do sistema (Radaev; Simonov, 1992).

Os estudos estruturais do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  iniciaram-se com Guertler (1903) que, a partir de análise térmica, verificou que existiam duas fases para esse óxido: uma estável acima de  $704^\circ\text{C}$  e outra estável a baixo desta temperatura. Nessa época ele não foi capaz de obter, por um ensaio de aquecimento, essa fase de alta temperatura. Posteriormente, Sillen (1937), Schumb e Rittner (1943) e Aurivillius e Sillen (1945) conseguiram sintetizar e caracterizar essas duas fases inequivocamente. A forma estável à temperatura ambiente foi chamada  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  e aquela de alta temperatura de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Nesses mesmos trabalhos Sillen (1937), Schumb e Rittner (1943) e Aurivillius e Sillen (1945) identificaram uma fase metaestável com estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) denominada  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Os estudos deles apontaram que a fase bcc era impura, formada por contaminações oriundas dos cadinhos de porcelana usados nos estudos anteriores. Sillen (1937) sugeriu que esta fase bcc impura deveria possuir a seguinte fórmula

química:  $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$ , com Me representando a impureza metálica responsável pela estabilização da fase.

Levin e Roth (1964), verificaram que o resfriamento da fase cúbica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  abaixo da temperatura de transição cúbica-monoclínica em  $730^\circ\text{C}$ , pode levar ao aparecimento, além da fase bcc ao redor de  $640^\circ\text{C}$ , de uma outra fase metaestável, esta tetragonal, a  $650^\circ\text{C}$ . A baixo de  $640^\circ\text{C}$  a fase bcc se mostrou mais estável que a tetragonal, uma vez que só a primeira foi preservada até a temperatura ambiente através do super-resfriamento a partir de altas temperaturas.

Dentre os polimorfos do óxido de bismuto, a fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  é bastante estudada devido à sua alta condutividade iônica, que é resultado de sua estrutura do tipo fluorita, em que vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  são estatisticamente distribuídas devido à disponibilidade de um quarto dos seus sítios na estrutura (West, 2004). Esta característica torna esta fase interessante para aplicações em sensores gasosos e eletrodos para células combustíveis a eletrólito sólido (Kim; Choi, 2000, Sasaki; Maier, 2000 e West, 2004). Obviamente, as aplicações requerem a fase estabilizada à temperatura ambiente, o que é realizado através da formação de solução sólida com outros óxidos como, por exemplo,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Mairesse et al., 1993, Shuk et al., 1996, Bovin; Mairesse, 1998 e Sammes et al, 1999).

Investigando os efeitos da adição de vários óxidos ao  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Levin e Roth (1964 a) verificaram que a fase tetragonal metaestável pode ser estabilizada à temperatura ambiente com adição de certos íons, como  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ . Em trabalho anterior Aurivillius e Sillen (1945) sugeriram que o Zr pode também estabilizar a fase sillenita na relação molar  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ . Esse resultado, no entanto, não foi confirmado em trabalhos posteriores. Hund (1964) reportou a existência da fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  na mistura  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  com concentração entre 10 e 70%mol de  $\text{ZrO}_2$ . Troemel et al.(1992) indexou por uma cela unitária tetragonal o composto com estequiometria  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ . Abrahams et al (2001) verificou a ocorrência de fase tetragonal para uma faixa de composição mais ampla:  $\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3+x/2}$  ( $0,05 < x < 0,17$ ). Nesses trabalhos a fase tetragonal obtida para as misturas

estudadas foi sempre tratada como uma fase estável à temperatura ambiente.

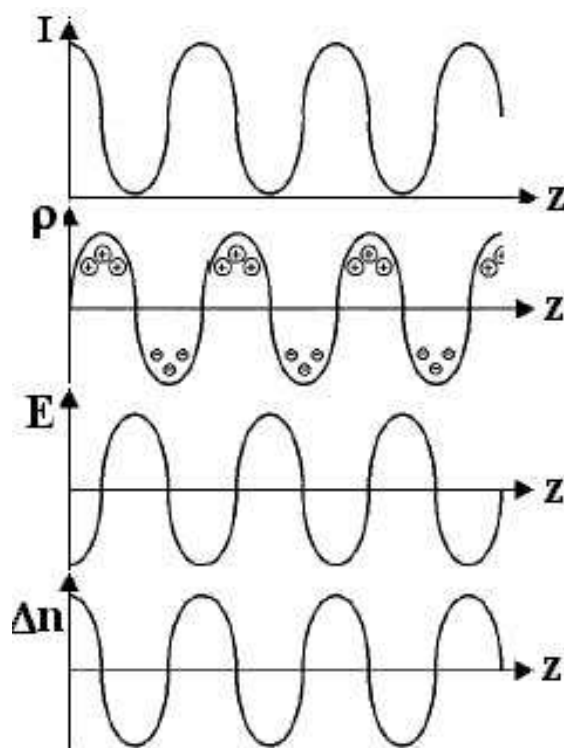
Como já relatado, a fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pode ser estabilizada através de soluções obedecendo à fórmula química  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , em que M pode ser Ge, Si, Ti, etc. ou misturas do tipo (Bi, Zn), (Ga, P) (Bi, Ga), (Bi, V), (Bi, Fe), (Fe, P), etc. (Levin; Roth, 1964 b). O composto resultante é conhecido como sillenita, devido a Sillen (1937), que primeiro o obteve. A estrutura sillenita é cúbica de corpo centrado com grupo espacial I23. A família sillenita é bastante estudada por exibir um número de interessantes propriedades, nela os materiais são: piezoelétricos, eletro-ópticos, elasto-ópticos, ativos opticamente e fotocondutivos. A combinação do efeito eletro-óptico com a fotocondutividade é de particular interesse, porque daí resulta o chamado efeito fotorrefrativo.

Nos materiais fotorrefrativos a luz excita portadores de carga da banda de valência para a banda de condução. Se o padrão de iluminação é não homogêneo, portadores de carga progressivamente acumulam-se nas regiões escuras da amostra deixando cargas de sinais opostos nas regiões iluminadas. Essa distribuição gera uma modulação espacial de cargas que produz um campo elétrico associado. Portanto, no efeito fotorrefrativo o padrão de luz produz uma modulação de cargas, via fotocondutividade, gerando um padrão de campo elétrico que por sua vez, via efeito eletro-óptico, produz a modulação do índice de refração no cristal (Pepper et al., 1990). Esta situação está ilustrada no esquema da Figura 1.1.

Devido a suas propriedades os cristais sillenitas são potencialmente úteis para aplicações tecnológicas em gravações holográficas e processamento de imagens em tempo-real (Buse, 1997). Entre os cristais sillenita, o titanato de bismuto,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO), apresenta algumas vantagens práticas em comparação aos compostos isomorfos  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) e  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO), entre elas a atividade óptica mais baixa, o coeficiente eletro-óptico mais elevado e maior sensibilidade à luz vermelha (Arizmendi et al, 1996).

A adição de impurezas intencionais na composição cristalina dos cristais sillenitas pode fornecer informações importantes sobre os processos

microscópicos ocorrentes e, mais do que isso, pode, eventualmente, resultar em materiais com melhores propriedades fotorrefrativas, através da diminuição da atividade óptica, aumento da fotocondutividade e redução da condutividade no escuro.



**Figura 1.1-** Esquema ilustrativo da formação da rede de índice de refração via efeito fotorrefrativo, onde,  $I$ =Intensidade de luz,  $\rho$ =Distribuição da densidade de cargas,  $E$ = Modulação do Campo elétrico e  $\Delta n$  = Modulação do índice de refração

O estudo do efeito da inserção de íons nas propriedades desses cristais tem sido objeto de inúmeras pesquisas (Egorycheva et al., 1997, Burkov et al., 1997, Riehmman et al., 1997, Egorycheva et al., 1998, Carvalho, 1999, Carvalho et al., 1999, Lobato et al., 2000, Santos et al., 2004, Carvalho; Hernandes, 2005). Em especial, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado sistematicamente à dopagem de cristais de BTO com vários metais. Verificou-se que a presença do vanádio nestes cristais produz uma redução da atividade óptica até valores próximos de  $4^{\circ}/\text{mm}$ , mas reduz consideravelmente a eficiência de difração (Carvalho, 1999 e Carvalho et al., 1999). Para o chumbo foi constatado um efeito significativo sobre o

comportamento fotocromico e a resposta fotocondutiva do BTO (Carvalho, 1999 e Carvalho; Hernandes, 2005). Com a dopagem com cério, a alteração mais significativa foi o aumento da fotosensibilidade do cristal para o intervalo entre 700 e 450 nm (Carvalho, 1999 e Carvalho; Hernandes, 2005). Já o gálio diminui consideravelmente a eficiência fotorrefrativa para os cristais de BTO: aumenta a atividade óptica, diminui a absorção óptica em quase 80% na região entre 700 e 550nm e aumenta a corrente no escuro em quatro ordens de magnitude (Lobato et al., 2000). Para o nióbio não houve uma significativa mudança nas propriedades ópticas, mas o grande aumento na condutividade no escuro sugere uma piora na eficiência para gravação holográfica (Santos et al., 2004).

Neste trabalho estudou-se o efeito da introdução do zircônio como dopante no BTO. Uma das razões que motivou a investigação deste íon é a sua valência 4+, a mesma do titânio, e seu raio iônico maior, o que cria a possibilidade de investigar as conseqüências da deformação do sítio tetraédrico da rede sobre as propriedades do cristal sem a introdução de outros defeitos para compensação de carga. Segundo nosso conhecimento, não há outros relatos de estudos do zircônio como dopante em cristais de BTO. Serão apresentados os resultados do crescimento e caracterização óptica e estrutural de cristais de BTO dopados com zircônio em diferentes concentrações. Por outro lado, o sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , é relativamente pouco estudado, sendo que primeiramente foi caracterizado com fase sillenita (Aurivillius e Sillen, 1945), e posteriormente em outros trabalhos com fase tetragonal (Levin e Roth, 1964, Hund, 1964, Troemel et al., 1992 e Abrahams et al., 2001). Dentre esses estudos o mais detalhado é o trabalho de Abrahams et al. (2001) que relata um estudo da fase tetragonal num amplo intervalo de composição, porém deixa de discutir a estabilidade termodinâmica da fase e a natureza da transição de fase intermediária que o sistema apresenta. Sendo assim, apresenta-se também neste trabalho os resultados da investigação de um intervalo mais amplo de composição no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , que inclui um estudo detalhado da estabilidade termodinâmica das fases e das transições de fase presentes.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

#### 2.1- Síntese por reação no estado sólido

A técnica de síntese por reação no estado sólido foi utilizada tanto para investigar a solubilidade do zircônio na matriz de BTO, como para investigar a evolução das fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Em ambos os casos os compostos de partida utilizados foram o óxido de bismuto, monoclinico,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,9%), o óxido de titânio, como anatásio,  $\text{TiO}_2$  (Johnson Matthey, 99,99%) e o óxido de zircônio, monoclinico,  $\text{ZrO}_2$  (Merck Optipur).

No estudo da solubilidade do  $\text{Zr}^{4+}$  na matriz de BTO utilizou-se as seguintes composições  $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y\text{O}_{20}$ , com  $y = 0,1, 0,3$  e  $0,5$ . Elas foram sintetizadas dentro do intervalo de temperaturas entre  $750^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , com tempo de síntese entre 90 e 96 horas e moagem a seco em almofariz de alumina a cada 12 horas.

Para o estudo das fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  foram testadas as seguintes composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ , para  $x = 0,5, 0,3, 0,2, 0,1, 0, -0,1, -0,2, -0,3, -0,5, -0,65$  e  $-0,7$ . Neste caso, o processo da síntese consistiu nas seguintes etapas: descarbonatação preliminar do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , adição do  $\text{ZrO}_2$ , moagem em um moinho de bolas (*ball milling*), secagem em estufa e sintetização.

Depois de pesado, tratava-se termicamente o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 12 horas, visando melhorar a precisão na massa deste reagente na estequiometria da reação. Isto é necessário porque este óxido reage facilmente com o  $\text{CO}_2$  do ar formando carbonato de bismuto. No processo de descarbonatação verificou-se uma perda de aproximadamente 0,13% da massa inicial. Ao  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  descarbonatado adicionava-se o  $\text{ZrO}_2$  nas

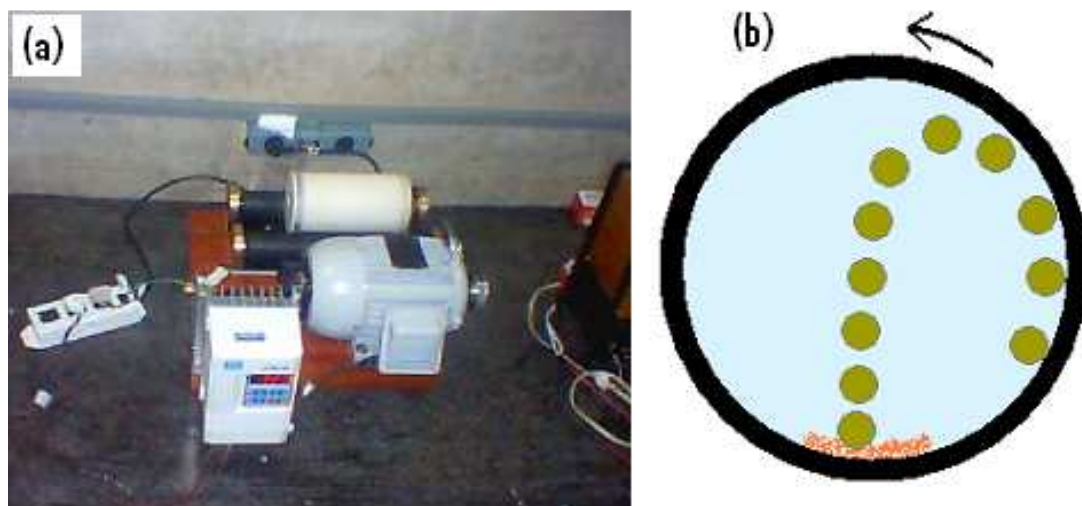
quantidades correspondentes às relações estequiométricas pré-estabelecidas. Homogeneizava-se os pós manualmente em almofariz de alumina, os quais eram colocados em um frasco para moagem no moinho de bolas.

A técnica *ball-milling* é usada em processos de co-moagem de grãos para obtenção de pós mais finos e homogêneos, o que facilita o processo posterior de reação. Nesta técnica é utilizado um frasco cilíndrico, que pode girar ao redor do eixo horizontal, no interior do qual são colocados os pós a serem moídos, bolas de um material denso e inerte, geralmente utiliza-se esferas de alumina ou de zircônia, e um líquido para facilitar a homogeneização. Devido à rotação, o material sólido (pó e bolas) é arrastado através da parede do recipiente e no topo cai por gravidade. A combinação entre esses dois movimentos induz choques e fricções entre as bolas e o material sendo moído, levando à quebra das partículas e, conseqüentemente, à diminuição de seus tamanhos médios.

A eficiência desse mecanismo depende da velocidade de rotação, do diâmetro do frasco e de fatores como: tempo de moagem, razão entre o peso das bolas e do pó, tamanho e natureza das bolas, relação entre o volume das bolas, do pó e do recipiente.

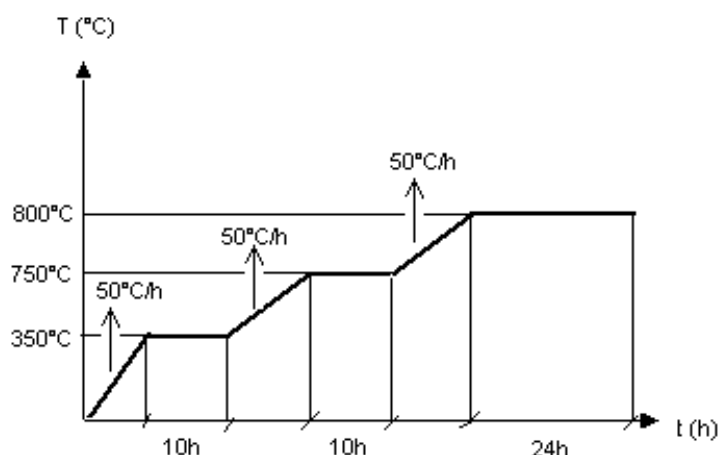
Neste trabalho utilizou-se frascos Nalgene LDPE de 125mL, bolas de zircônia estabilizadas com ítria (YSZ, Tosoh Co.) e álcool isopropílico. Foram usadas esferas de YSZ com diâmetros de 5 e 10 mm, numa relação que otimizava a ocupação de volume. A massa total das bolas foi aproximadamente nove vezes maior que a massa dos pós utilizados, seguindo a sugestão de Janot e Guérard (2005) segundo quem esta relação proporciona maior eficiência à moagem. O álcool isopropílico foi adicionado até completar aproximadamente 90% do volume do frasco. A Figura 2.1(a) mostra o moinho utilizado que foi construído na oficina do Instituto de Física da UFG, possuindo velocidade de rotação variável, cujo ajuste permite aproximar-se da situação idealmente representada na figura 2.1(b). O tempo típico de moagem foi de 48 horas.

Ao final do processo de moagem, as bolas foram separadas do pó e lavadas com excesso de álcool isopropílico, usando ultra-som. A secagem do pó foi realizada através de evaporação na estufa a 55°C.



**Figura 2.1-** (a)Moinho de bolas utilizado neste trabalho, (b)- Ilustração da condição ideal ara moagem dos pós.

Para a reação final de síntese dos compostos utilizou-se um cadinho de ouro coberto com tampa de platina. O processo foi conduzido em um forno cilíndrico horizontal, construído em nosso laboratório, contando com um controlador microprocessado de temperatura (Eurotherm 2416). A temperatura final de síntese foi de 800°C e o programa de temperatura utilizado está representado na Figura 2.2. A etapa em 350°C visa eliminar carbonatos e outros eventuais resíduos orgânicos do processo de moagem. Na etapa a 750°C a síntese é iniciada, sendo necessária para reduzir o risco de fusão do óxido de bismuto antes da síntese, o que é indesejável, principalmente, porque aumentaria a evaporação parcial desse óxido. O processo se completa a 800°C.



**Figura 2.2-** Programa de temperatura usado para sintetizar os compostos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$  nas várias composições estudadas.

## 2.2- Síntese e crescimento de monocristais no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

O crescimento dos cristais de BTO:Zr foi realizado usando um forno resistivo, construído para tal finalidade e mostrado na Figura 2.3. Ele é constituído de um núcleo cilíndrico de alumina no qual há, na parte externa, um enrolamento helicoidal de fio de *Kanthal*. Para fixar e proteger essa resistência foi aplicada sobre ela uma camada de cimento refratário. Entre essa camada e a parede externa do forno foi utilizada lã de vidro como isolante térmico. Um controlador de temperatura microprocessado Eurotherm, modelo 2416, foi usado, tendo como sensor um termopar de Pt-Pt10%Rh (tipo S), a temperatura interna do forno foi controlada com precisão de 0,2°C.

Os monocristais foram crescidos pela técnica *Top Seeded Solution Growth* (TSSG) a partir de soluções com composições dadas por  $10\text{Bi}_2\text{O}_3 : (1-x)\text{TiO}_2 : x\text{ZrO}_2$ , para  $x= 0,05$  e  $0,10$ . Os materiais de partida foram pesados segundo estequiometrias pré-estabelecidas, homogeneizados mecanicamente e levados ao forno em cadinho de Pt5%Au a 950°C. A fim de obter a completa homogeneização do material, ele foi mantido a esta temperatura por 24 horas. Após este processo resfriava-se o material para ser levado ao forno de crescimento.



**Figura 2.3** Forno de crescimento de cristais, por fusão, do Laboratório de Cristalografia e Materiais do IF/UFG.

No forno de crescimento alinhava-se cuidadosamente o cadinho e o dedo frio, visando mantê-los dentro do eixo térmico e evitar movimentos precessionais do dedo frio. A seguir, aquecia-se o material até a completa fusão e, fundido completamente o material, a temperatura era ajustada para um valor pouco acima da temperatura de fusão. Nessa condição o contato da semente com a superfície do líquido era realizado. Neste estudo foram utilizadas sementes de BTO orientadas na direção [100] e de BGO na direção [110]. Após o contato da semente, a temperatura era novamente ajustada até alcançar uma condição próxima ao equilíbrio, iniciando-se o puxamento do cristal. Ajustes posteriores de temperatura eram realizados visando controlar o diâmetro do cristal. Taxas de puxamento de 0,20 mm/h e velocidade de rotação de 30 rpm foram mantidas durante o crescimento.

Depois de crescidos, os cristais foram submetidos a tratamento térmico a fim de aliviar as tensões geradas pelos gradientes de temperatura presentes durante o crescimento. Esse tratamento consistia em aquecer o cristal até 750°C a uma taxa de aquecimento de 60 °C/h, mantê-lo a essa

temperatura por 48 horas e resfria-lo até a temperatura ambiente a uma taxa de 30°C/h.

Amostras para realização de medidas ópticas foram preparadas orientando-se os cristais através de difração de raios-X pelo método de Laue, cortando as amostras com dimensões convenientes, foi usada uma serra Buehler, IsoMet1000, e polindo-as opticamente utilizando uma politriz Buehler MiniMet1000.

### 2.3- Caracterização

**Difração de raios X pelo método do pó.** A interação entre a radiação X e os elétrons presentes no corpo que a radiação atravessa produz espalhamento. Quando o espalhamento ocorre no ambiente ordenado de um cristal, há interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva, como destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, resultando assim um fenômeno de difração (Skoog et al., 2002). Deste modo, um feixe de raios X que incide em um cristal será difratado formando um ângulo  $\theta$  com algum dos seus planos cristalinos. A condição para ocorrer difração pode ser dada pela equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{para } n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.1)$$

conhecida como condição de Bragg, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta$  é o ângulo entre a feixe incidente e o plano do cristal, conhecido como ângulo de Bragg,  $d_{hkl}$  a distância entre os planos cristalinos de índices de Miller ( $hkl$ ) e  $n$  é a ordem da difração. As intensidades dos feixes difratados em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , forma o chamado difratograma, do qual pode-se obter informações sobre os parâmetros de rede e, com algumas limitações, sobre a estrutura cristalina do material.

Utilizou-se a difração de raios-X pelo método do pó para identificar as fases presentes nos diversos processos de síntese por reação no estado

sólido. Este é um método importante porque é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre compostos presentes em uma amostra sólida cristalina. Esta habilidade do método está baseada no fato que o padrão de difração de raios X, o difratograma, é único para cada substância cristalina. Assim se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra padrão, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída.

Neste trabalho, os difratogramas, à temperatura ambiente, foram coletados no difratômetro automático SHIMADZU XRD-6000 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). Usou-se radiação  $\text{CuK}_\alpha$  de um tubo selado com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A varredura foi efetuada para intervalos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $60^\circ$ , com passo de  $0.02^\circ$  e tempo de coleta de 3 segundos. A determinação das posições  $2\theta$  dos picos de difração foi realizada usando o programa *PowderX* (Dong, 1999). Com estas posições fez-se a indexação das reflexões, atribuindo os índices de *Miller* ( $h k l$ ) a cada uma delas. Para esta indexação foram utilizadas, como referência inicial, fichas STM correspondentes a cada fase. Com os difratogramas indexados, o cálculo dos parâmetros de rede foi efetuado usando o programa *Unitcell* (Holland; Redfern, 1997).

As medidas de DRX em altas temperaturas foram realizadas no Laboratório Multi-Usuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) da Universidade Federal do Mato Grosso. Foi utilizado um Difratômetro de Raios-X, Shimadzu modelo - XRD-6000 equipado com câmara de alta temperatura com controlador HA - 1001. Um tubo de raios-X de ânodo de cobre com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA foi utilizado.

***Difração de raios X pelo método de Laue.*** O método de Laue foi utilizado na orientação cristalográfica dos monocristais crescidos. Nesta técnica o ângulo de incidência é fixo e a radiação é policromática. O padrão de difração, gravado num filme fotográfico, é característico de cada direção de incidência no cristal, sendo usado para orientá-lo de acordo com os planos cristalinos. Foi utilizada uma câmara de Laue acoplada a uma unidade geradora de raios X Phillips do Grupo de Física dos Materiais do

IF/UFG. Os filmes foram obtidos por retroespalhamento utilizando radiação de um tubo de tungstênio com tensão de 40kV e corrente de 30mA. O tempo de exposição para obtenção dos filmes foi de 2 horas.

**Análise Térmica Diferencial (DTA).** Análise térmica diferencial é uma técnica em que a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, ambos sujeitos a uma taxa de aquecimento/resfriamento constante (Skoog et al., 2002). As diferenças de temperatura entre amostra e referência são devidas a transições ou reações entálpicas, que podem ser endotérmicas ou exotérmicas. A curva DTA representa os registros de  $\Delta T$  (diferença da temperatura entre amostra e referência) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. A Análise Térmica Diferencial fornece um modo simples e preciso de se determinar os pontos de fusão, ebulição, decomposição e é de relevante importância na geração de diagramas de fases e estudos de transição de fases.

No equipamento utilizado neste trabalho, um SHIMADZU DTG-60H da Central Analítica do Instituto de Química-UFG, os picos ascendentes caracterizam os eventos do tipo exotérmicos, enquanto os descendentes são endotérmicos.

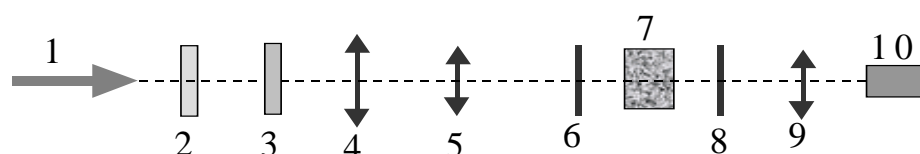
Nas medidas realizadas foi investigado o intervalo de 300°C a 800°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 1°, 5° e 10°C/min. Usou-se N<sub>2</sub> como gás de arraste a um fluxo de 50mL/min. Utilizou-se cadinhos de platina, sendo que o da referência foi mantido vazio.

**Atividade Óptica.** Em cristais opticamente ativos o plano de polarização da luz linearmente polarizada que passa através deles sofre uma rotação  $\Phi$ . A rotação por unidade de comprimento do caminho óptico no cristal ( $d$ ) é chamada de rotação específica ( $\rho_0$ ) dada por (Jenkins; White, 1981):

$$\rho_0 = \frac{\Phi}{d} \quad (2.2)$$

De acordo com o sentido de rotação do plano de polarização da luz incidente, um cristal opticamente ativo pode ser dextrorrotatório, se o plano de polarização girar no sentido horário para um observador que recebe a luz transmitida ou levorrotatório, se ocorrer o contrário.

As medidas de atividade óptica foram realizadas utilizando o aparato esquematizado na Figura 2.4. Dois lasers de He-Ne da marca Coherent foram usados como fonte de luz, um de 632,8 nm - 15 mW e outro 543,5 nm - 5 mW. Uma lâmina de quarto de onda (2) produz luz circularmente polarizada seguida de um polarizador (6) que permite a escolha da direção adequada de polarização da luz de entrada. As lentes (4) e (5) foram usadas para expandir e ajustar a forma do feixe de iluminação. Um analisador (8) permite identificar a direção de polarização da luz que emerge do cristal. A imagem ampliada do cristal é projetada no fotodetector (10) usando uma lente (9). A medida consiste em, inicialmente, cruzar o polarizador e o analisador para obter o mínimo de intensidade de luz no fotodetector e, em seguida, colocar o cristal entre eles e recuperar a intensidade mínima girando o analisador. O valor da rotação específica é obtido dividindo-se o valor do ângulo de rotação do analisador pela espessura do cristal.



**Figura 2.4** - Diagrama esquemático do sistema de medidas da atividade óptica. 1. Laser, 2. lâmina de quarto de onda, 3. diafragma, 4. lente, 5. lente, 6. polarizador, 7. cristal, 8. analisador, 9. lente, 10. detector.

**Coefficiente eletro-óptico.** Os cristais sillenita quando submetidos a um campo elétrico apresentam birrefringência linear (efeito eletro-óptico). Devido a sua simetria, o tensor eletro-óptico possui três componentes não nulas e mutuamente iguais:  $r_{41}=r_{52}=r_{63}$ . O parâmetro eletro-óptico  $r_{41}$  é um

parâmetro importante porque a sensibilidade fotorrefrativa é linearmente dependente dele (Henry et al., 1986)

A birrefringência induzida pelo campo elétrico produz uma elipticidade na polarização da luz que emerge do cristal e através dessa medida o coeficiente eletro-óptico pode ser calculado. Por esse motivo, é necessário levar em conta o efeito da atividade óptica sobre a polarização da luz.

No arranjo proposto por Henry et al. (1986) o cristal está em uma configuração transversal, isto é, o campo elétrico é aplicado em uma direção,  $[-110]$ , perpendicular à direção de propagação da luz,  $[110]$ . O aparato utilizado para realizar as medidas de coeficiente eletro-óptico foi o mesmo usado para as medidas de atividade óptica, ao qual acrescentou-se uma fonte de tensão estabilizada e eletrodos foram aplicados ao cristal. Durante a medida, para um dado valor da voltagem aplicada aos eletrodos do cristal, o analisador varre os ângulos até encontrar as intensidades máximas e mínimas da luz transmitida, medida pelo detector. As medidas são realizadas no escuro para evitar interferência. Com as intensidades mínimas e máximas para os ângulos de polarização inicial de  $0^\circ$  e  $45^\circ$ , nas diferentes tensões aplicadas (de 0V até 1600V com incrementos de 200V), gera-se um gráfico da soma dos quadrados das elipticidades em  $0^\circ$  e  $45^\circ$  em função da tensão aplicada. O ajuste da curva é feito com a equação:

$$y = 1 + \left[ 1 - \frac{(aV)^2}{2} \left( \frac{\sin(\sqrt{(aV)^2 + \rho^2}/2)}{\sqrt{(aV)^2 + \rho^2}/2} \right)^2 \right]^2 \quad (2.3)$$

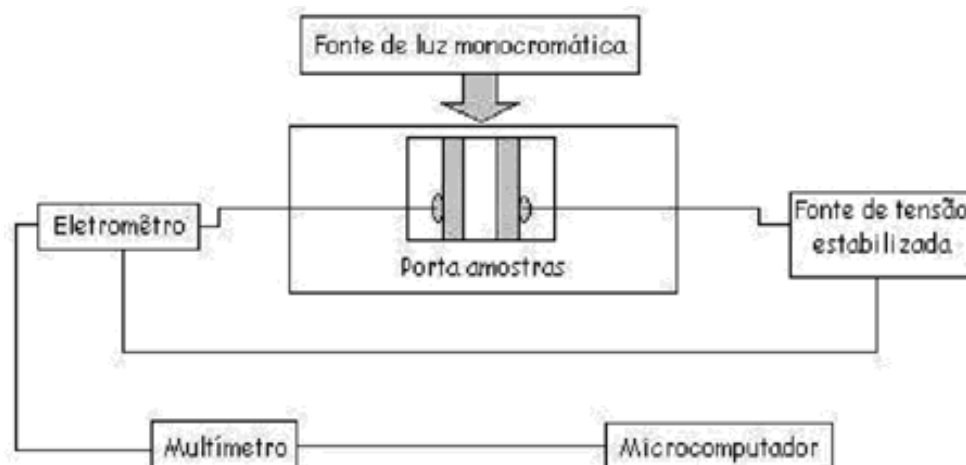
onde  $V$  é a tensão entre os eletrodos do cristal;  $\rho$  é a atividade óptica específica do cristal,  $y = v_{0^\circ}^2 + v_{45^\circ}^2$ , sendo  $v$  a elipticidade da luz que emerge do cristal; e

$$a = (2\pi n^3 r_{41} d) / (\lambda l) \quad (2.4)$$

sendo  $n$  o índice de refração do cristal;  $l$  a distância entre os eletrodos;  $d$  o comprimento do caminho óptico percorrido pela luz no interior do cristal;  $\lambda$  o comprimento de onda utilizado; e  $r_{41}$  o coeficiente eletro-óptico do cristal.

**Fotocondutividade.** A fotocondutividade consiste no aumento da condutividade elétrica do material devido à excitação óptica de novos portadores. O sistema de medidas de fotocorrente utilizado é constituído por um porta-amostras, um eletrômetro Keithley 602, uma fonte de tensão estabilizada Oxford Tennelec TC-527, uma fonte de luz monocromática, um multímetro com comunicação serial e um microcomputador, como representado na figura 2.5.

As amostras cristalinas utilizadas são cortadas com espessuras fixas e têm polidas suas duas faces. Na amostra, devidamente limpa, são aplicados dois eletrodos de tinta de prata mantendo distância fixa de 1 mm entre os mesmos. Finos fios de cobre completam o contado elétrico que depois de levado ao porta-amostra são soldados nos terminais do circuito.



**Figura 2.5-** Sistema para medida de fotocorrente

O porta-amostras é colocado numa câmara escura, alinhado com a fenda de luz monocromática. Uma fonte de tensão estabilizada é usada para alimentar os eletrodos do cristal com uma diferença de potencial de 100V. O comprimento de onda utilizado para iluminar as amostras varia desde 800nm

até 400nm, com uma velocidade de varredura de 10nm/min. O eletrômetro mede as baixas correntes que passam pelo cristal e um sistema de aquisição de dados, constituído de um multímetro ligado a um microcomputador através de uma porta de comunicação RS-232, registra tais valores.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1- Estudo do Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$

##### 3.1.1- Síntese por reação no estado sólido

Um estudo das fases presentes no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$  foi realizado visando compreender melhor o comportamento do sistema na região rica em óxido de bismuto. O estudo foi conduzido através de síntese por reação no estado sólido, sendo investigadas as composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ , para  $x = 0,5, 0,3, 0,2, 0,1, 0, -0,1, -0,2, -0,3, -0,5, -0,65$  e  $-0,7$ .

A composição para  $x=0$ , isto é,  $6,0\text{Bi}_2\text{O}_3:1,0\text{ZrO}_2$ , foi a primeira a ser estudada por corresponder à relação estequiométrica em que o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , com um grande número de outros óxidos metálicos, forma a fase sillenita. Constatou-se, no entanto, que para o  $\text{ZrO}_2$  a fase formada nesta composição não é sillenita. Em vez disto, uma fase tetragonal, com parâmetros de rede  $a = 7,701(1)\text{Å}$  e  $c = 5,625(1)\text{Å}$ , foi obtida.

Para a mesma composição, Hund (1964) também reportou uma fase tetragonal, bem como para outras composições entre 10 e 70 mols% de  $\text{ZrO}_2$ . Porém, a fase tetragonal encontrada por ele foi indexada com uma célula unitária bem maior, apresentando parâmetros de rede  $a = 10,95\text{Å}$  e  $c = 5,63\text{Å}$ . Os resultados de outros dois trabalhos apresentam boa concordância com os valores determinados por nós. Na ficha STM 43-0445, Troemel *et al.*, (1992) reportam um composto com estequiometria  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  apresentando célula unitária tetragonal com parâmetros de rede  $a = 7,7196(7)\text{Å}$  e  $c = 5,6486\text{Å}(6)$ . Abrahams *et al.* (2001) traz, para uma composição muito próxima a esta, isto é,  $6,02\text{Bi}_2\text{O}_3:0,98\text{ZrO}_2$ , uma fase

tetragonal com parâmetros  $a=7,7206(8)\text{Å}$  e  $b=5,6370(6)\text{Å}$ . Estes resultados demonstram que há ainda uma razoável dispersão de resultados, o que reforça o interesse pelo estudo deste sistema.

Os parâmetros determinados neste trabalho e aqueles de outros trabalhos citados estão sumarizados na Tabela 3.1. O difratograma da composição  $6,0\text{Bi}_2\text{O}_3:1,0\text{ZrO}_2$  é mostrado na Figura 3.1, tendo sido perfeitamente indexado para a célula unitária tetragonal:  $a = 7,701 \text{ Å}$  e  $c = 5,625 \text{ Å}$ . Os picos de Bragg reportados na ficha STM 43-0445 são também mostrados, demonstrando a boa concordância entre os dois resultados.

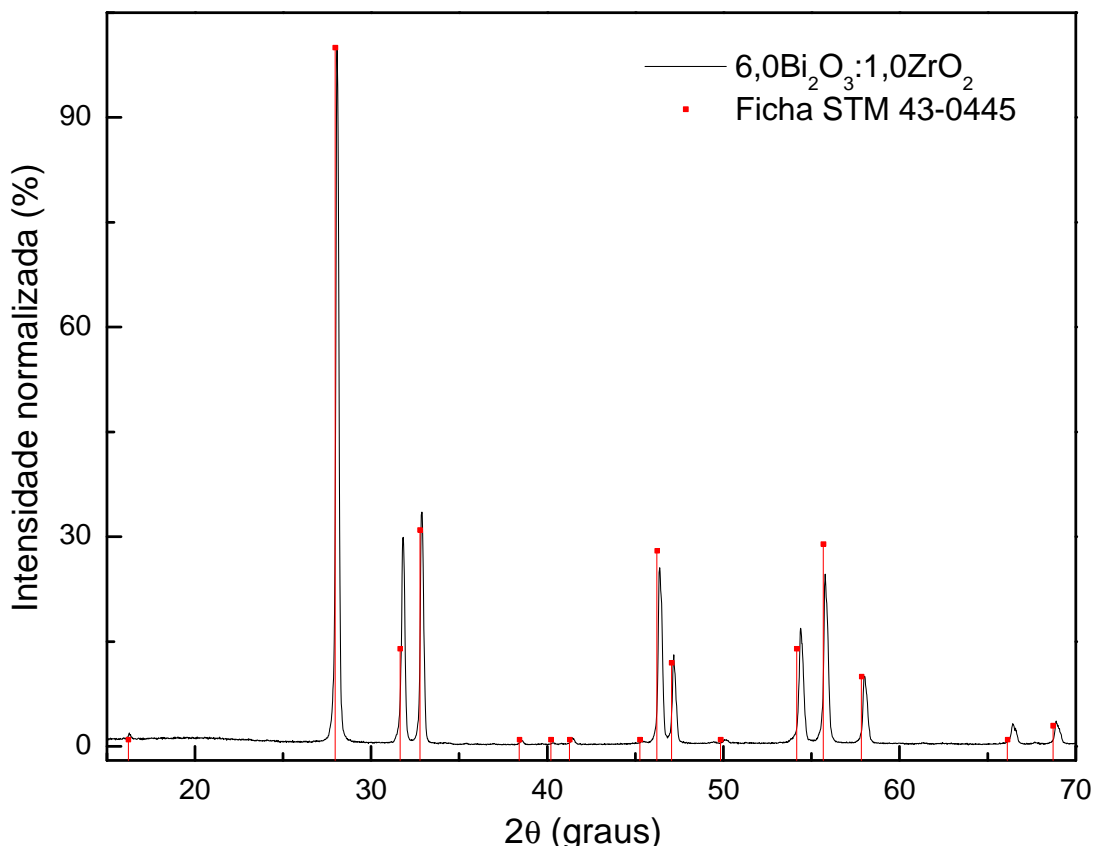
**Tabela 3.1-** Parâmetros de rede da fase tetragonal para a composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$

Parâmetros de Rede	Valores determinados neste trabalho	Hund,1964	Ficha STM 43-0445, Troemel et al.,1992	Abrahams et al.,2001
$a \text{ (Å)}$	7,701(1)*	10,95	7,7196(7)	7,7206(8)
$c \text{ (Å)}$	5,625(1)	5,63	5,6486(6)	5,6370(6)
$V(\text{Å}^3)$	333,6(1)	675,0	336,6(1)	336,0(1)

\*Os números entre parêntesis indicam a incerteza no último algarismo.

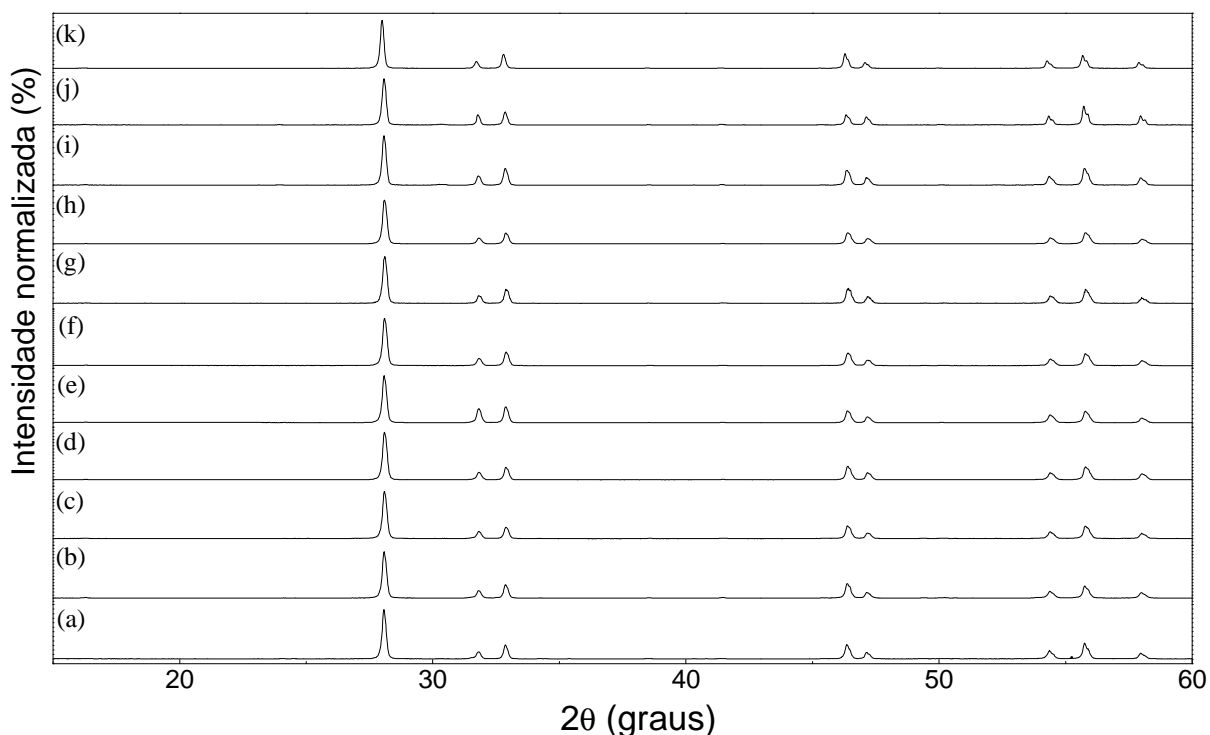
Alguns óxidos estabilizam a fase sillenita do óxido de bismuto com pequenos desvios da composição ideal. Isto ocorre, por exemplo, com os óxidos de vanádio, zinco, gálio, ferro, entre outros. Este fato representou um primeiro estímulo para estender nossa investigação a outras composições em torno da  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ . Porém, os resultados, tanto de Hund (1964) como de Abrahams *et al.*, (2001) mostram a ocorrência de somente uma fase tetragonal para um amplo intervalo de composição. Por outro lado, há uma divergência entre as células unitárias determinadas por Hund (1964) e por Abrahams *et al.* (2001) e, além disso, um estudo sistemático da estabilidade térmica das fases não foi realizado. Sendo assim, consideramos útil

estender nossa investigação a outras composições, estudando as condições de síntese, estrutura cristalina e estabilidade térmica.



**Figura 3.1**– Difratograma da fase com composição  $6,0\text{Bi}_2\text{O}_3:1,0\text{ZrO}_2$ , indexado para uma célula unitária tetragonal com parâmetros  $a = 7,701 \text{ \AA}$  e  $c = 5,625 \text{ \AA}$ . Os picos de Bragg da fase tetragonal reportada na ficha STM 43-0445 são também mostrados para efeito de comparação.

As composições estudadas aqui podem ser representadas pela relação geral  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$ , para valores de  $x = 0,5; 0,3; 0,2; 0,1; -0,1; -0,2; -0,3; -0,5; -0,65$  e  $-0,7$ . Os resultados de DRX pelo método do pó para todas as composições são mostrados na Figura 3.2, demonstrando que somente uma fase tetragonal é formada, em todo o intervalo de composições analisadas.

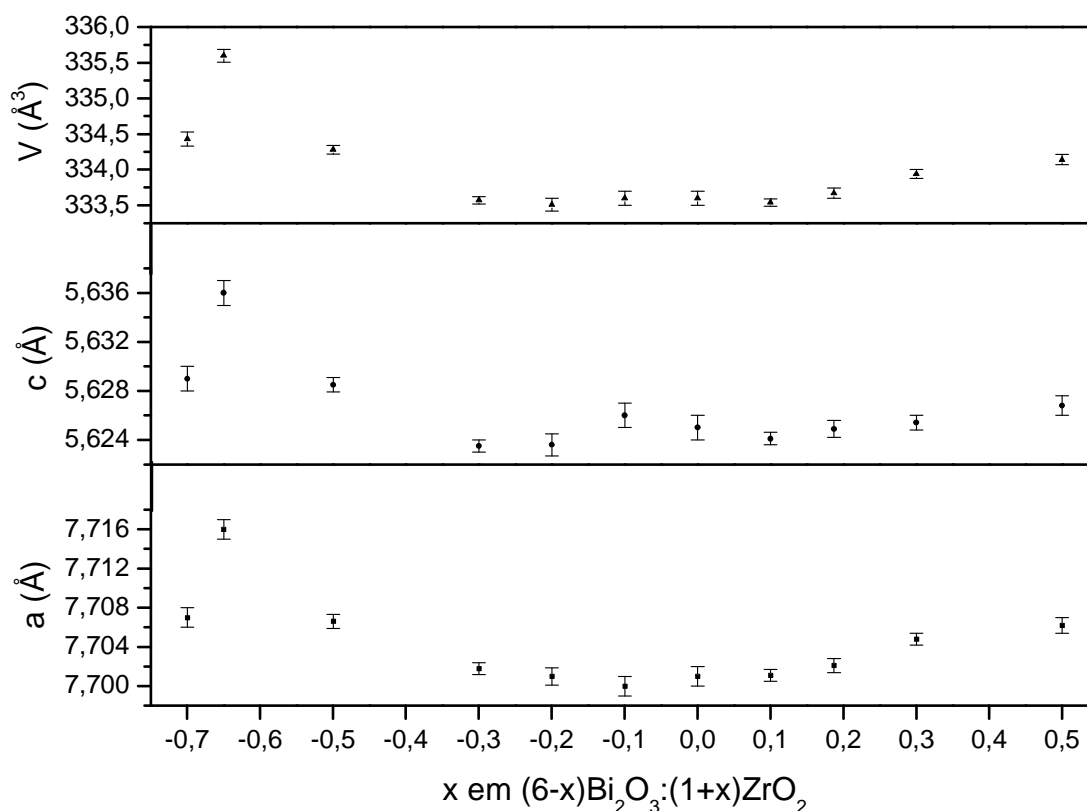


**Figura 3.2-** Difractogramas obtidos para composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$  (a)  $x = 0,5$ ; (b)  $x = 0,3$ ; (c)  $x = 0,2$ ; (d)  $x = 0,1$ ; (e)  $x = 0,0$ ; (f)  $x = -0,1$ ; (g)  $x = -0,2$ ; (h)  $x = -0,3$ ; (i)  $x = -0,5$ ; (j)  $x = -0,65$  e (k)  $-0,7$

A Tabela 3.2 ilustra os valores dos parâmetros de rede calculados para cada composição analisada, estes valores são também mostrados na Figura 3.3 para facilitar a visualização de sua evolução com a composição. É possível verificar que para os valores menores de  $x$  (menores que aproximadamente  $-0,3$ ), o volume da célula unitária é maior, para os valores seguintes o volume da célula unitária permanece constante dentro do erro experimental, voltando a apresentar uma pequena tendência de crescimento para  $x > 0,3$ .

**Tabela 3.2** – Parâmetros de rede calculados para a fase tetragonal nas composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$  com  $x = -0,07; -0,65; -0,5; -0,3; -0,2; -0,1; 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$

Composição $x=$	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
-0,7	7,708(1)	5,629(1)	334,4(1)
-0,65	7,716(1)	5,637(1)	335,6(1)
-0,5	7,707(1)	5,628(1)	334,3(1)
-0,3	7,702(1)	5,623(1)	333,6(1)
-0,2	7,701(1)	5,624(1)	333,5(9)
-0,1	7,700(1)	5,626(1)	333,6(1)
0,0	7,701(1)	5,625(1)	333,6(1)
0,1	7,701(1)	5,624(1)	333,5(1)
0,2	7,702(1)	5,625(1)	333,7(1)
0,3	7,705(1)	5,625(1)	333,9(1)
0,5	7,706(1)	5,627(1)	334,1(1)



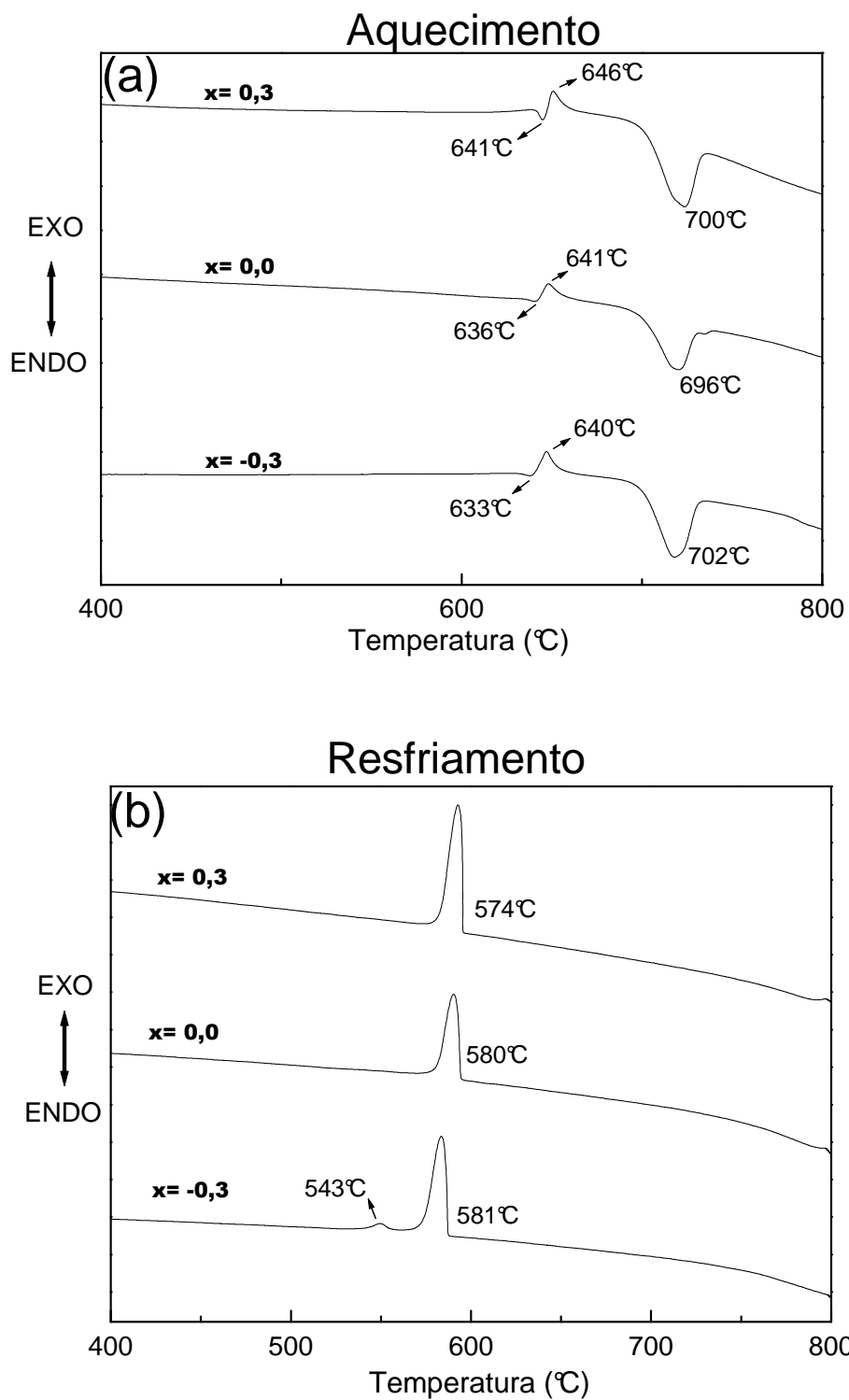
**Figura 3.3-** Parâmetros de rede da fase tetragonal nas composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$  para diferentes valores de  $x$

Abrahams *et al.* (2001) reportam a ocorrência de fase tetragonal para o intervalo  $-0,65 \leq x \leq 0,2$  com valores de parâmetros de rede compatíveis com aqueles determinados neste trabalho. Para composições com  $x \geq 0,2$  eles relatam a ocorrência de picos secundários referentes ao  $ZrO_2$ , sugerindo que aquele valor corresponderia a um limite de solubilidade do  $ZrO_2$  na matriz do  $Bi_2O_3$ . Neste trabalho, entretanto, verificamos a ocorrência de fase única para  $x$  até 0,5, sem nenhum indício de uma fase referente ao  $ZrO_2$  em excesso, evidenciando uma faixa de composição para o sistema  $Bi_2O_3$ - $ZrO_2$  bem maior do que aquela apresentada nos resultados de Abrahams *et al.* (2001).

### 3.1.2- Estudo da Estabilidade da fase tetragonal

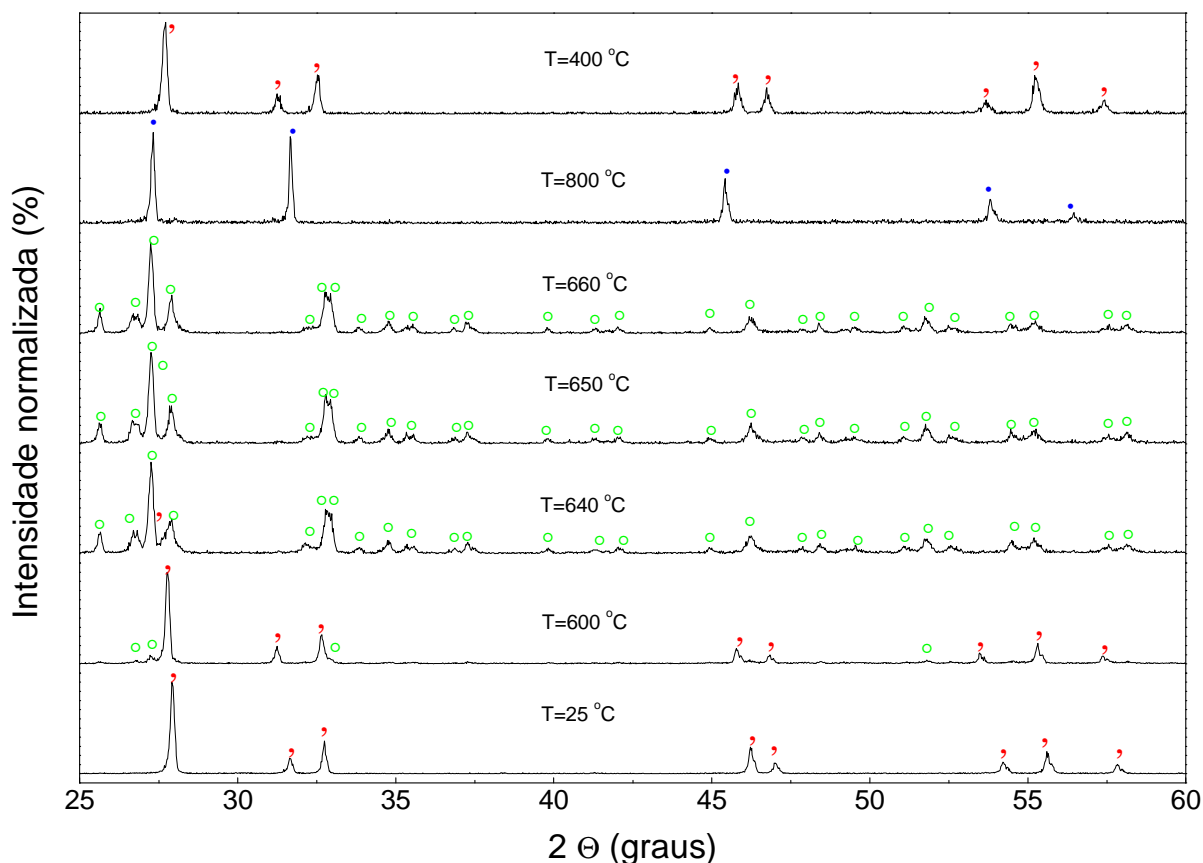
Medidas de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas visando estudar a cinética de transformação das fases nas composições estudadas. As curvas mostradas na figura 3.4 referem-se às composições  $x = -0,3$ ,  $x = 0,0$  e  $x = 0,3$  possuindo inicialmente uma fase tetragonal única. Nessas medidas as amostras foram aquecidas até  $800^\circ\text{C}$  e posteriormente resfriadas até  $300^\circ\text{C}$ , a taxas de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

No primeiro ciclo de aquecimento (Figura 3.4(a)) são observados, para todas as composições, dois eventos térmicos principais: uma transição complexa em torno de  $640^\circ\text{C}$ , caracterizada por um pico endotérmico pouco pronunciado seguido imediatamente de um pico exotérmico; depois, em aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , observa-se uma segunda transição de caráter endotérmica. Já no ciclo de resfriamento (Figura 3.4(b)) aparece um único pico exotérmico para todas as composições, em aproximadamente  $580^\circ\text{C}$ , com exceção da composição para  $x = -0,3$ , que apresenta um pico em  $543^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.4** – Análise térmica diferencial das amostras com composição  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (1+x)\text{ZrO}_2$  para  $x = 0,3$ ,  $x = 0,0$  e  $x = -0,3$ . (a) Curva de aquecimento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), (b) Curva de resfriamento ( $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Para entender as transições reveladas nas medidas de DTA, um estudo por DRX em altas temperaturas foi realizado. Analisaram-se as composições correspondentes a  $x = -0,65, 0$  e  $0,3$ , tendo sido observado o mesmo comportamento para as três amostras. O resultado para a composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  é ilustrado na Figura 3.5. A amostra foi aquecida até  $800^\circ\text{C}$  e no ciclo de aquecimento foram coletados difratogramas para as temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $640^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $660^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , no intervalo de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $60^\circ$ . Durante o resfriamento da amostra um difratograma foi medido à temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .



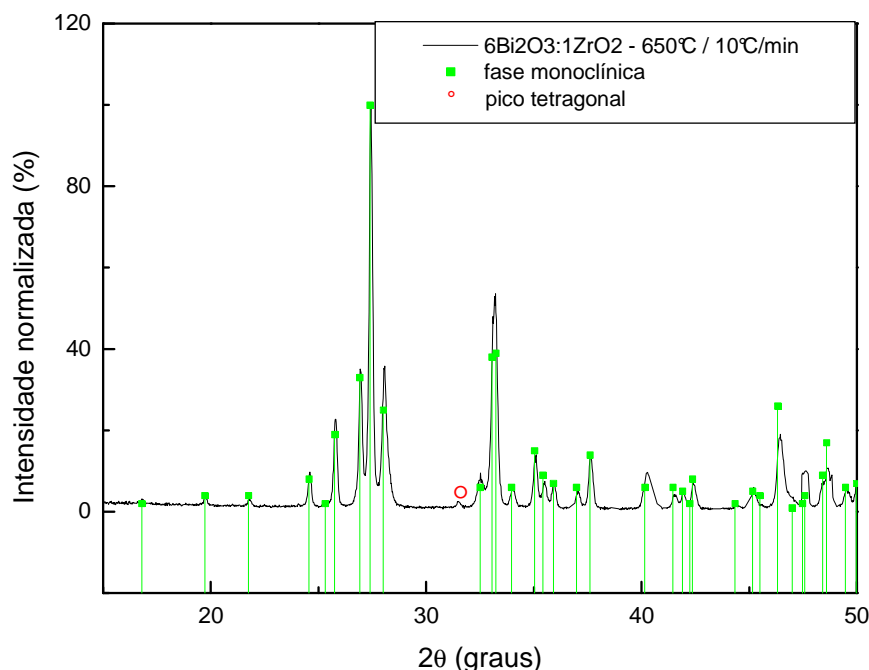
**Figura 3.5-** Resultados de DRX a altas Temperaturas para a composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ .  
· fase tetragonal, ○ fase monoclinica, ● fase cúbica de alta temperatura.

A fase tetragonal é a única observada no difratograma medido à temperatura ambiente (25°C), Figura 3.5. Na medida em 600°C nota-se, em adição à fase tetragonal predominante, o surgindo uma pequena fração da fase monoclinica. Nas medidas em 640°C, 650°C e 660 °C a fase monoclinica é observada. As linhas mais bem definidas no difratograma medido em 660°C é uma indicação de que aí a transição está completa. Portanto, esta transição complexa em torno de 640°C corresponde a uma transformação tetragonal → monoclinica. A evidência de que no difratograma a 600°C já é observada uma fração da fase monoclinica, mesmo sendo esta temperatura inferior à temperatura de início (641°C) da primeira transição observada no DTA (Figura 3.4-a), combinado com o fato de ser esta uma transição complexa, que envolve um processo endotérmico seguido imediatamente de outro exotérmico, pode ser interpretado como uma sugestão de que a fase tetragonal não seja uma fase estável.

O difratograma medido em 800°C mostra somente a fase cúbica simples. Portanto, o segundo pico endotérmico com máximo em aproximadamente 700°C (Figura 3.4-a) corresponde a uma transição monoclinica → cúbica. Logo, a fase estável de alta temperatura para o BZrO é uma fase cúbica simples, como no caso do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro (Radaev, 1992). O difratograma medido em 400°C no ciclo de resfriamento mostra novamente fase única tetragonal, o que permite concluir que a transformação observada no ciclo de resfriamento, começando à temperatura de aproximadamente 580°C (Figura 3.4-b), corresponde à transição cúbica → tetragonal .

Visando entender melhor o comportamento da transição observada em torno de 640°C, alguns testes específicos foram realizados com amostras de composição 6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1ZrO<sub>2</sub>. O primeiro deles consistiu em aquecer a amostra até 650°C, mantendo-a por 12 minutos nesta temperatura e depois resfriando-a até a temperatura ambiente. Tanto o aquecimento, como o resfriamento foram realizados à taxa de 10°C/min. Ao final deste tratamento térmico, a amostra foi analisada por DRX tendo-se verificado que ela era constituída de uma fase monoclinica com traços da fase tetragonal, como mostrado na Figura 3.6. Os resultados de difração de raios X em altas temperaturas (Figura 3.5) demonstraram que a fase existente em 650°C é

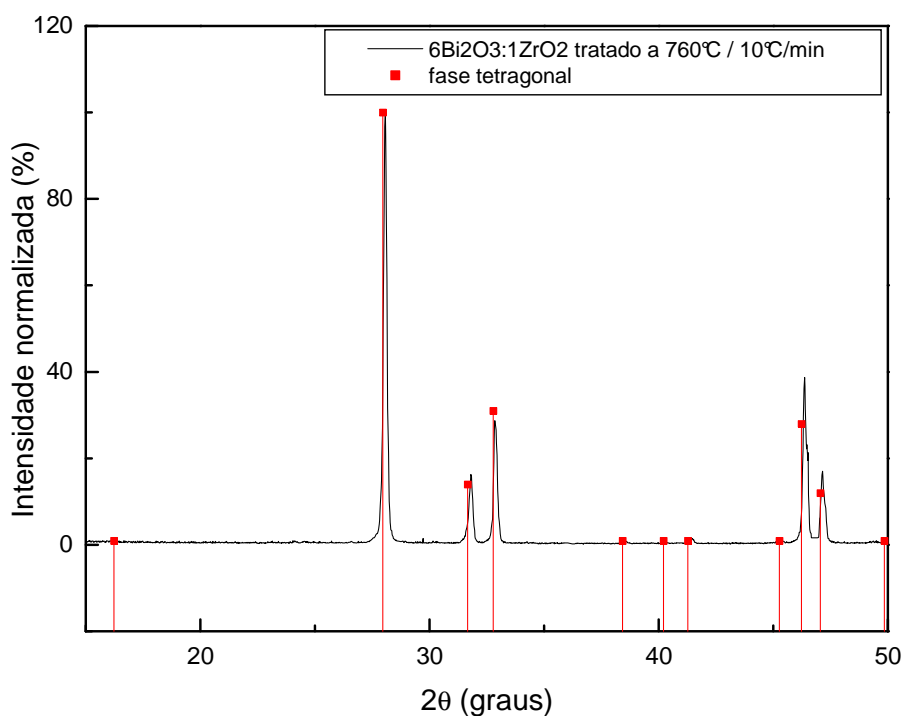
monoclínica. Portanto, este primeiro teste sugere que se resfriamos a amostra a partir da fase monoclínica, a fase de temperatura ambiente será também monoclínica.



**Figura 3.6-** Difratograma do material  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  tratado até  $650^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

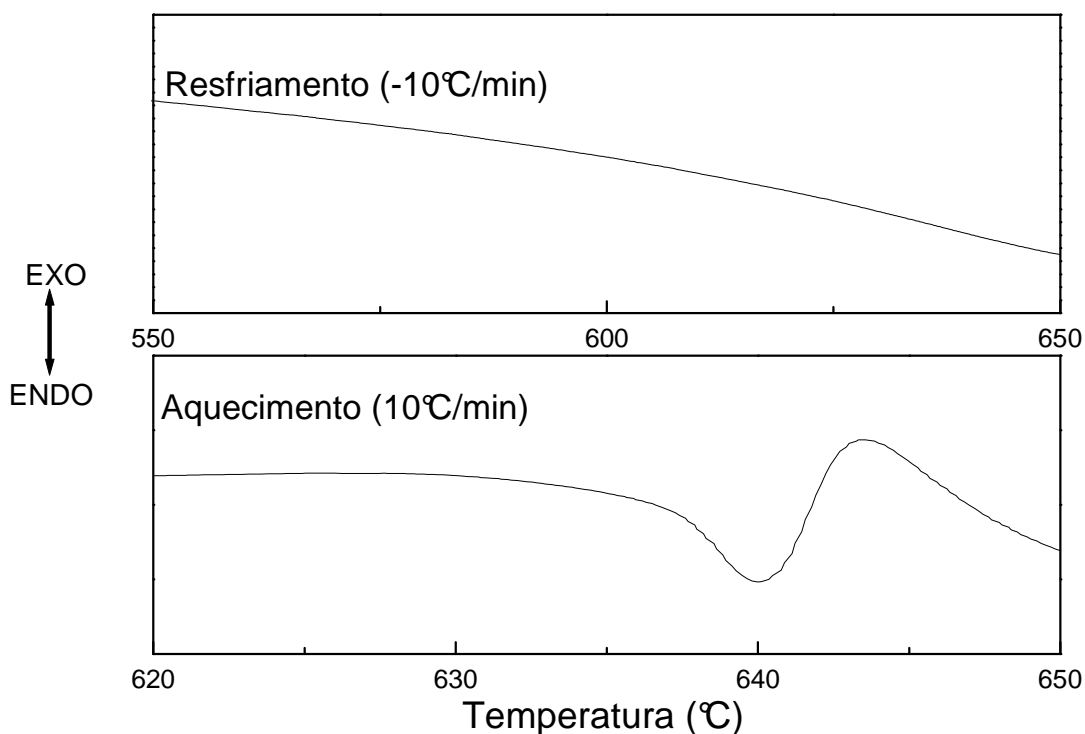
O segundo teste consistiu em aquecer uma segunda amostra, com a mesma composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ , até  $760^\circ\text{C}$ , mantendo-a pelos mesmos 12 minutos nesta temperatura e depois resfriando-a até a temperatura ambiente. A mesma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  foi utilizada para o aquecimento e o resfriamento da amostra. A difração de raios X da amostra à temperatura ambiente mostrou que ela era constituída de fase única tetragonal, conforme mostrado na Figura 3.7. A fase estável em  $760^\circ\text{C}$ , conforme demonstrado pelos resultados anteriores de DTA e DRX em altas temperaturas, é cúbica. Logo, este segundo teste sugere que se a amostra for resfriada a partir da fase cúbica de alta temperatura, a fase de temperatura ambiente será tetragonal. Portanto, a combinação destes dois testes demonstra que a fase à temperatura ambiente depende da história térmica do sistema,

comportamento que é típico de sistemas com fases metaestáveis, como é o caso do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Levin; Roth, 1964).



**Figura 3.7** – Difratograma do material  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  tratado até  $760^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

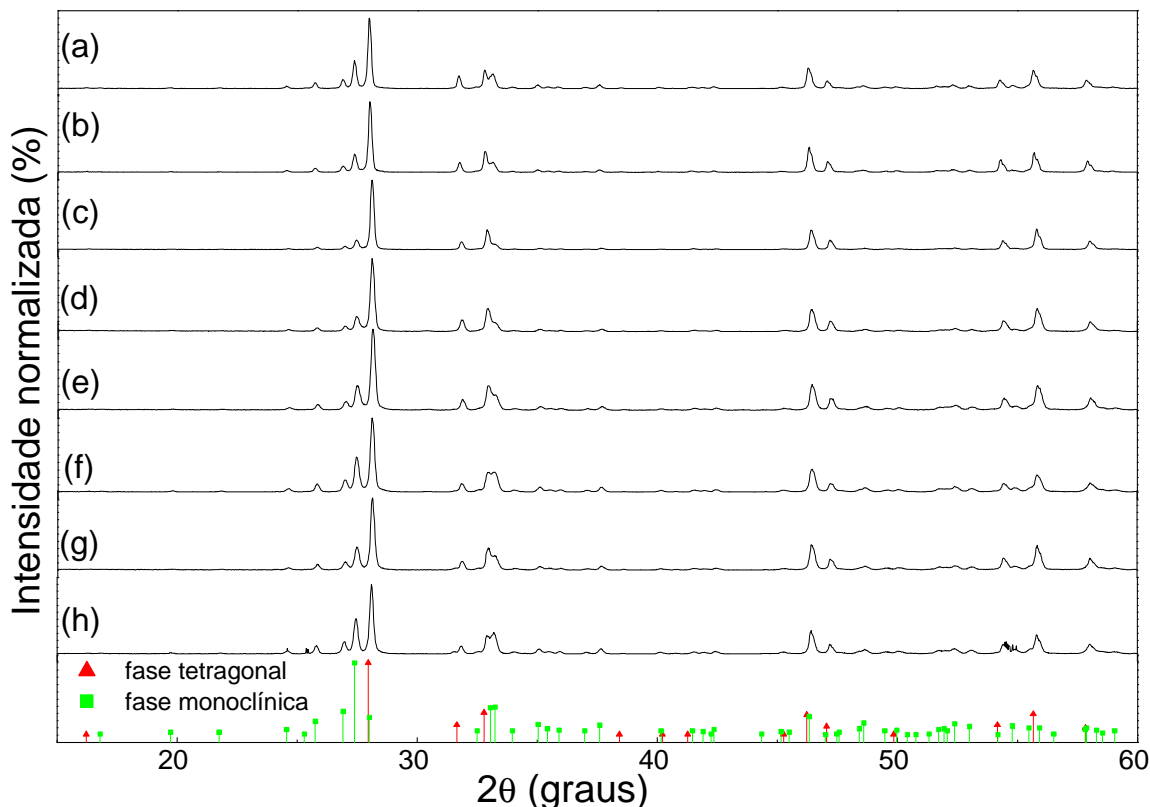
Para confirmar este comportamento dependente da história térmica do sistema, uma medida de DTA foi realizada em uma amostra inicialmente tetragonal, com composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ . Nesta medida, aqueceu-se a amostra até a temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , à uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , e posteriormente ela foi resfriada à mesma taxa. O resultado, apresentado na Figura 3.8, mostra o pico correspondente à transição tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica, no ciclo de aquecimento, mas nenhum pico foi observado no ciclo de resfriamento. Portanto, esse resultado confirma o resultado anterior, isto é, partindo da fase monoclinica em alta temperatura, o resfriamento mantém essa fase à temperatura ambiente, não levando à formação da fase tetragonal.



**Figura 3.8-** Análise por DTA realizado na composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ . A amostra que tinha fase inicial tetragonal, foi aquecida até  $650^\circ\text{C}$  e posteriormente resfriada, a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Os resultados anteriores sugerem que a fase tetragonal do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  é metaestável. Se isto é verdadeiro, então esta fase deve se transformar para a fase estável a temperaturas inferiores àquela da transição observada por DTA, em torno de  $640^\circ\text{C}$  (Figura 3.4-a). Para verificar isto, amostras com composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$  com  $x = 0,5; 0,3; 0,0; -0,2; -0,3; -0,5; -0,65$  e  $-0,7$  foram submetidas ao seguinte tratamento térmico: aquecimento até  $500^\circ\text{C}$  durante 15 dias. Este valor de temperatura foi escolhido por ser inferior à temperatura de transição observada ( $640^\circ\text{C}$ ) e, ao mesmo tempo, seu valor mais elevado forneceria energia suficiente para tornar mais provável a transição da fase tetragonal metaestável para a fase estável. A Figura 3.9 mostra os difratogramas obtidos para estas amostras depois do tratamento, onde se verifica, para todos os casos, a presença de

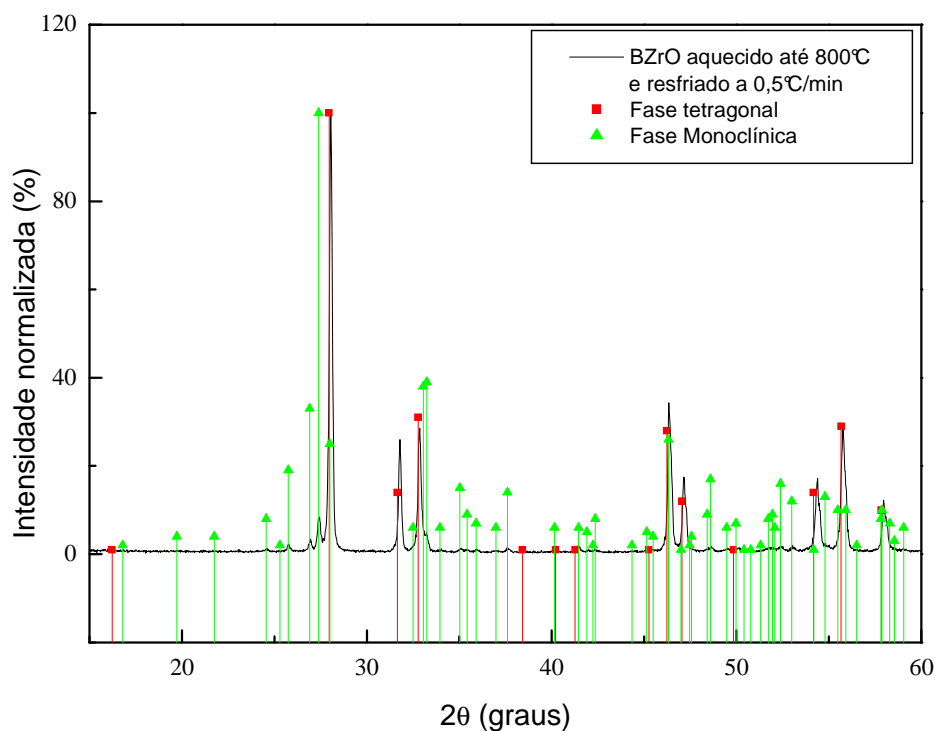
duas fases: tetragonal e monoclinica. Portanto, o tratamento térmico favoreceu a transição tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica, como esperado.



**Figura 3.9** – Difractogramas das composições  $(6-x)\text{Bi}_2\text{O}_3:(1+x)\text{ZrO}_2$  cujas estabilidades foram testadas por tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}/15$  dias. (a)  $x = -0,7$ ; (b)  $x = -0,65$ ; (c)  $x = -0,5$ ; (d)  $x = -0,3$ ; (e)  $x = 0,0$ ; (f)  $x = 0,2$ ; (g)  $x = 0,3$  e (h)  $x = 0,5$ .

O aparecimento de fases metaestáveis está relacionado com cinéticas de transformação lentas, assim, se a fase tetragonal é mesmo metaestável, sua formação deve depender não apenas da temperatura final de síntese, como já verificado, mas também da velocidade de resfriamento à partir desta temperatura. Para verificar esta dependência, uma amostra com composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  foi aquecida até  $800^\circ\text{C}$ , onde a fase estável é a cúbica, e resfriada a uma taxa de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente. Depois do experimento a amostra foi analisada por DRX e o resultado é mostrado na Figura 3.10, onde nota-se a presença de duas fases: tetragonal – majoritária – e monoclinica. Portanto, o resultado sugere que se o resfriamento for suficientemente lento, a limitação cinética pode ser vencida,

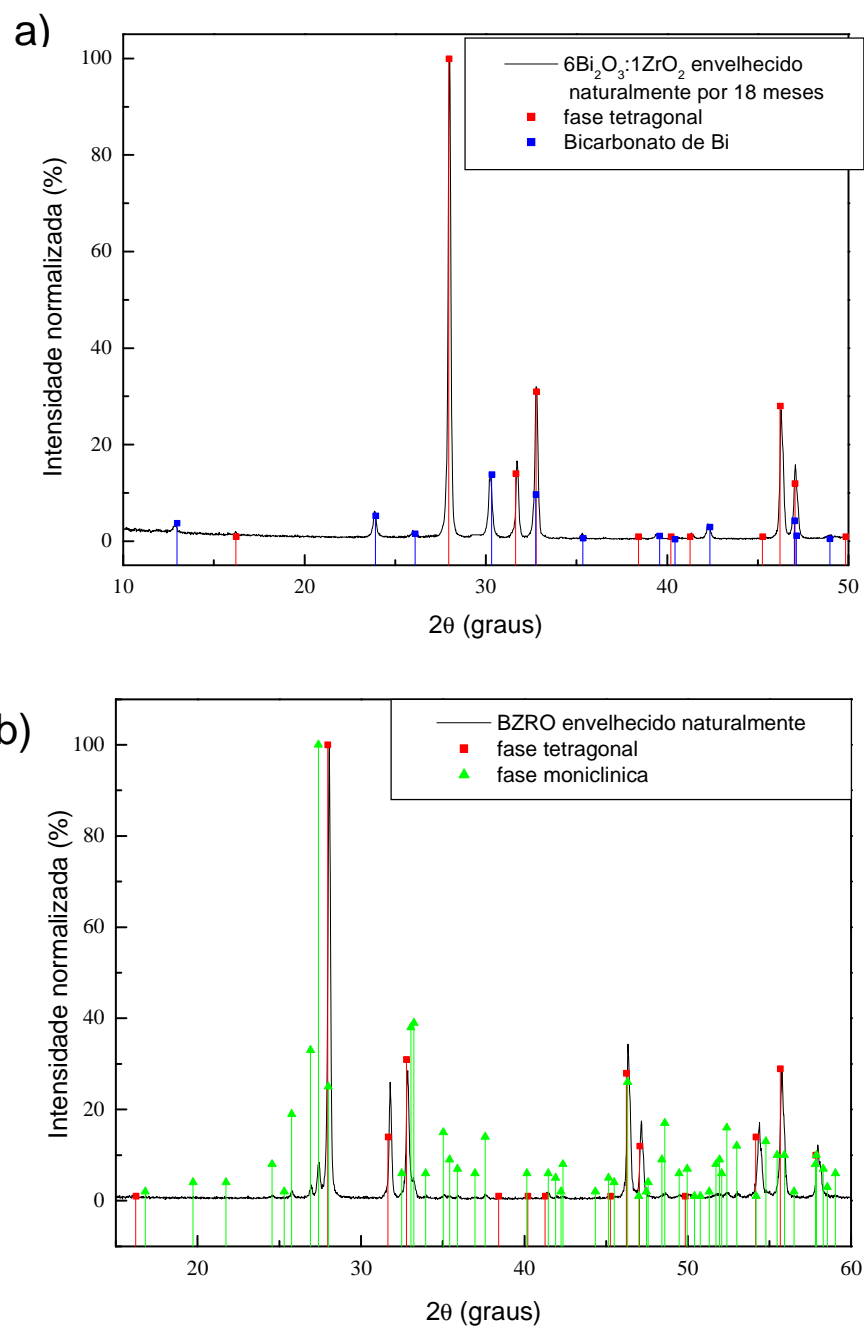
permitindo que a fase monoclinica, termodinamicamente mais favorável, seja formada.



**Figura 3.10-** Difratograma da amostra de composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  aquecida até  $800^\circ\text{C}$  e resfriada a uma taxa de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para verificar se a transição tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica ocorre à temperatura ambiente, uma amostra de composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  foi deixada a  $\sim 25^\circ\text{C}$ . Depois de 18 meses, uma análise por DRX mostrou que a fase tetragonal se manteve intacta (Figura 3.11-a) - a outra fase observada refere-se ao carbonato de bismuto que é formado devido ao contínuo contato do material com o  $\text{CO}_2$  do ar atmosférico. Após 23 meses, no entanto, outra medida de DRX demonstrou que uma fração da amostra original tinha sofrido transição para a fase monoclinica, como mostrado na Figura 3.11-b. Apesar de a probabilidade de transição tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica à temperatura ambiente ser bastante baixa, este teste

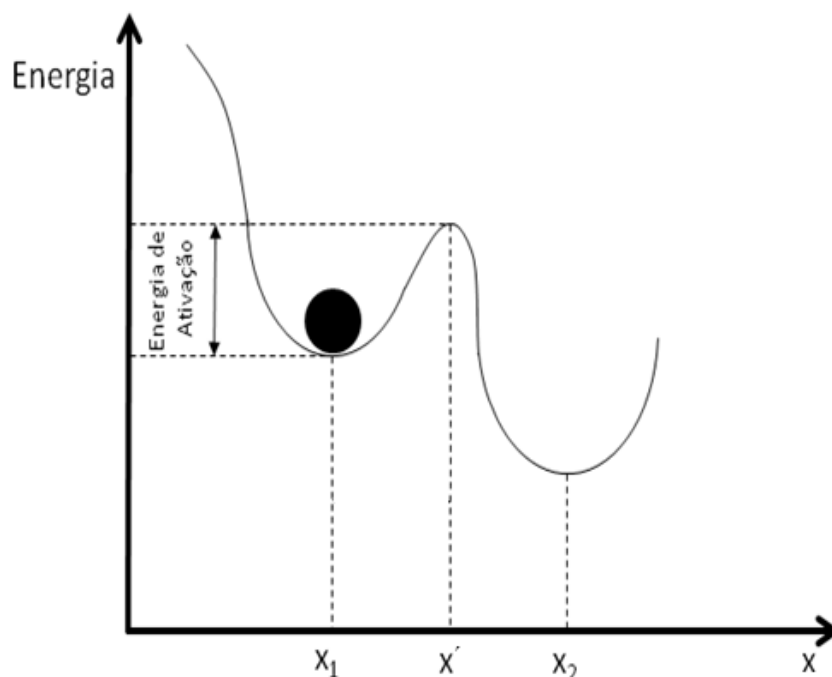
demonstra inequivocamente que a fase tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  é metaestável, sendo monoclinica a fase estável de baixa temperatura.



**Figura 3.11-** Amostras de composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$  deixada à temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) para verificar espontaneidade na transição tetragonal-monoclinica. a) 18 meses de envelhecimento, b) 23 meses de envelhecimento

Determinada a natureza metaestável da fase tetragonal, resta compreender o que se passa na transição que ocorre em torno de 640°C. Em uma transição de fase, o sólido deve encontrar o estado de equilíbrio termodinâmico de menor energia, o que corresponde à fase estável naquela temperatura. A fase metaestável surge quando a cinética de transformação é suficientemente lenta permitindo que o sistema se acomode numa condição de equilíbrio intermediário - metaestável - antes de alcançar a condição de mínimo geral de energia - equilíbrio estável.

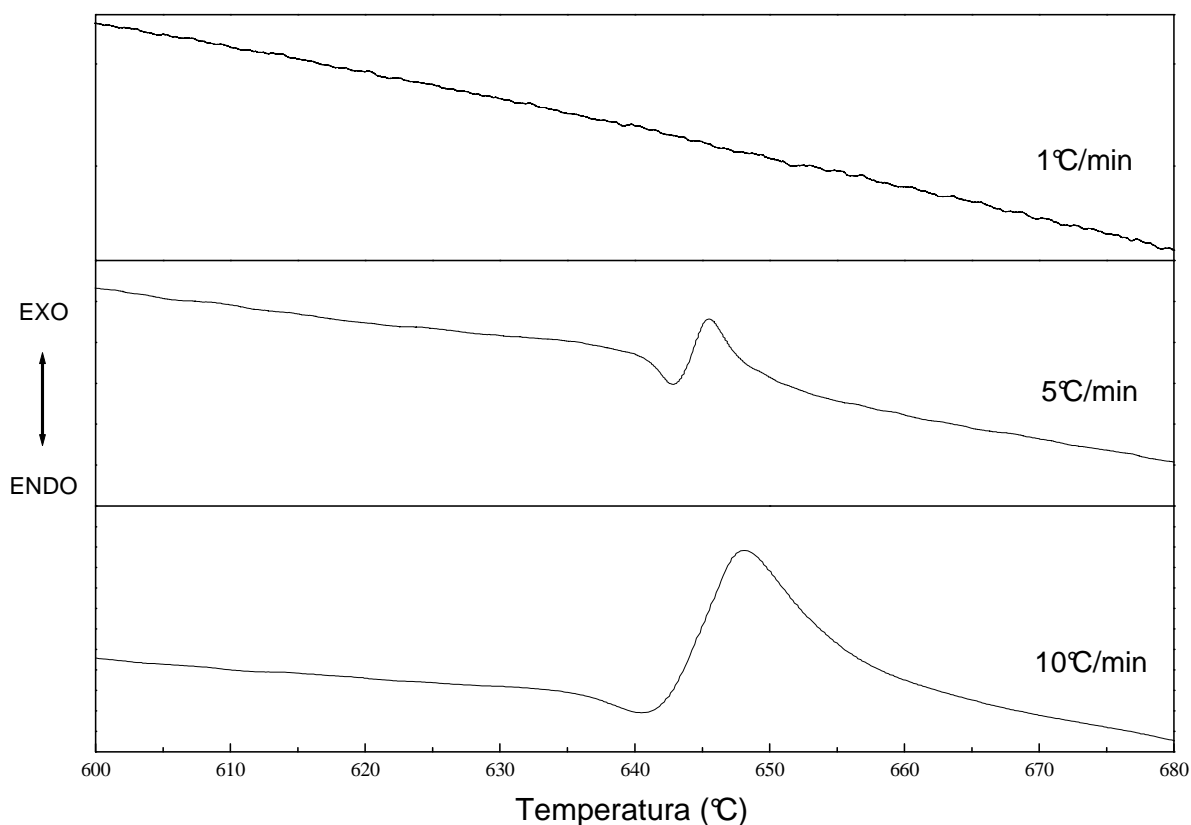
Nossos resultados mostram que o estado metaestável da fase tetragonal corresponde a um mínimo local de energia profundo. Isto é demonstrado, por exemplo, pela baixa taxa de transição tetragonal → monoclinica, mesmo para temperaturas elevadas: a Figura 3.9 mostra apenas uma pequena fração de fase monoclinica obtida da decomposição da fase tetragonal a 500°C após 15 dias. Porém a transição tetragonal → monoclinica é completa em cerca de 640°C, mas se dá em duas etapas: uma endotérmica e outra exotérmica. Como interpretar este comportamento? Para isto, o análogo mecânico mostrado na Figura 3.12 pode ser útil. Imaginemos o estado metaestável representado pela posição  $X_1$ , o estado de equilíbrio estável pela posição  $X_2$  e entre eles uma barreira energética representada pela posição  $X'$ . Podemos interpretar a primeira etapa da transição, endotérmica, como correspondendo à energia que a fração da amostra, ainda na fase tetragonal, necessita absorver para vencer a barreira de energia e a segunda etapa, exotérmica, representa a energia que é liberada pela amostra da condição instável  $X'$  para a condição de equilíbrio estável. Este processo deve ser consecutivo, em concordância com os resultados de DTA.



**Figura 3.12-** Esquematização das condições de equilíbrio termodinâmico metaestável e estável.

Ainda usando a idéia do análogo mecânico, deve-se considerar que flutuações termodinâmicas do sistema podem ser suficientes para promover pequenas frações do material da fase metaestável para a fase estável. Isto explica porque, mesmo à temperatura ambiente, após 23 meses foi possível detectar uma pequena fração da amostra original na condição estável monoclinica (Figura 3.11). Além disso, a probabilidade de que tais flutuações espontâneas promovam a transição cresce com a temperatura, o que está de acordo com o fato de que a  $500^{\circ}\text{C}$ , 15 dias foram suficientes para detectar uma fração da fase original no estado estável (Figura 3.9). Uma verificação independente foi obtida por medidas de DTA. Usando três amostras com composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{ZrO}_2$ , inicialmente na fase tetragonal, medidas de DTA a taxas de aquecimento de 10, 5 e  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  foram realizadas. Os resultados são mostrados na Figura 3.13. Com aquecimento mais lento, uma fração maior do material original deveria, estatisticamente, adquirir energia suficiente para transicionar para a fase estável, antes da temperatura de  $640^{\circ}\text{C}$ . Os resultados vistos nas curvas da Figura 3.13 sugerem que isso realmente aconteceu: à medida que se diminuiu a taxa de

aquecimento, diminuiu-se a área do pico, até que nenhum pico apareceu para 1°C/min. Apesar desse resultado, por razões experimentais, não ser definitivo, isoladamente, ele constitui-se numa evidência adicional em favor da hipótese da metaestabilidade da fase tetragonal.



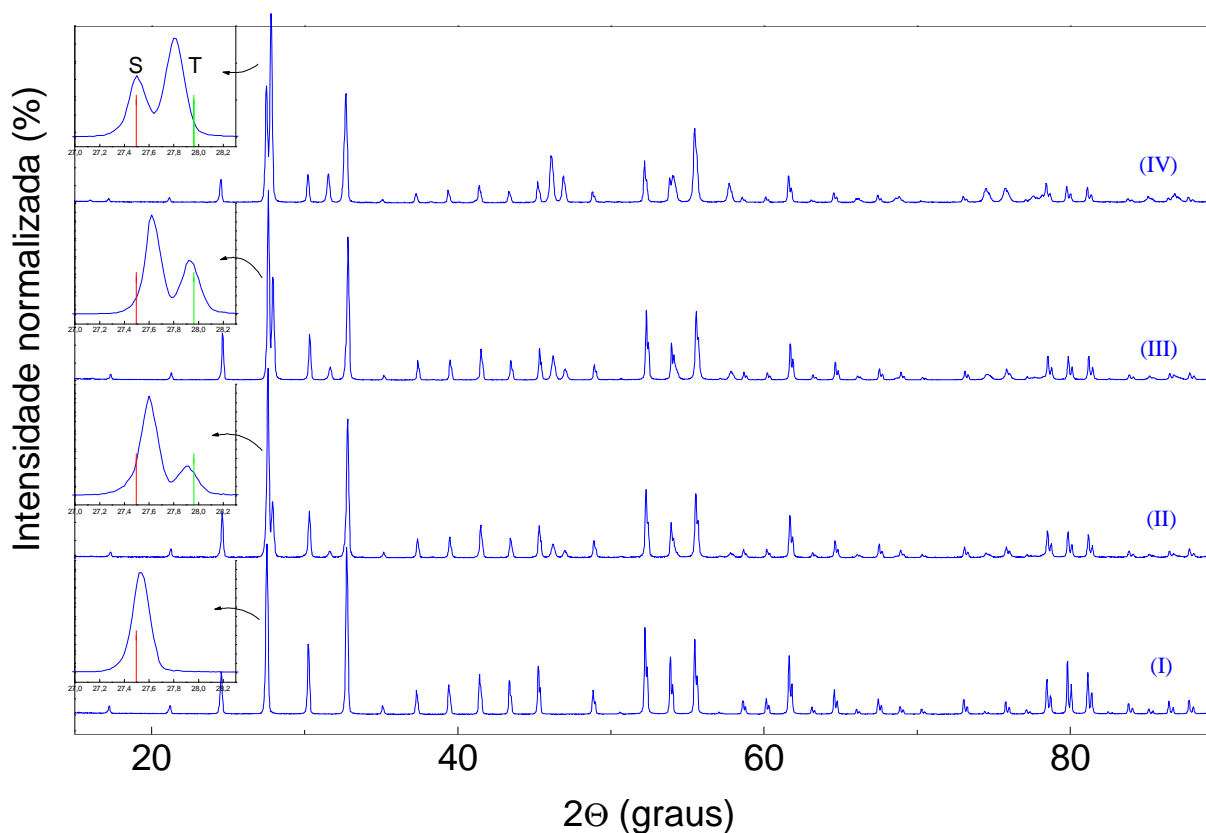
**Figura 3.13-** Análise por DTA da amostra com composição  $x=0,0$  a taxas de aquecimento de 1, 5 e 10°C/min.

Os resultados apresentados mostram que a fase tetragonal do BZrO, para as composições aqui estudadas, é metaestável. A fase estável à temperatura ambiente é a monoclinica. No entanto, apesar da fase monoclinica ser a mais favorável termodinamicamente, a cinética para sua obtenção é lenta o suficiente para que um estado intermediário de equilíbrio seja alcançado, levando à formação da fase metaestável tetragonal.

## 3.2- Estudo dos cristais de BTO dopados com zircônio

### 3.2.1- Solubilidade do sistema $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y]\text{O}_{20}$

Embora tenhamos verificado que o óxido de zircônio não pode estabilizar a fase sillenita do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , um estudo de solubilidade no sistema  $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{(1-y)}\text{Zr}_y]\text{O}_{20}$  para  $y= 0,1, 0,3$  e  $0,5$  foi realizado. Utilizou-se síntese por reação no estado sólido e os resultados de difração de raios X para as composições estudadas são mostrados na Figura 3.14, onde o difratograma do BTO também é mostrado para comparação. Verificou-se a existência de uma mistura de fases, sillenita e tetragonal, para todas as composições estudadas, demonstrando a inexistência de uma região de solução sólida com extensão significativa. No entanto, os deslocamentos sofridos nos picos de difração da fase sillenita - quadros inseridos da Figura 3.14 -, como consequência do aumento da concentração de Zr, sugerem a possibilidade de uma região estreita de solubilidade ( $y < 0,1$ ). Portanto, apesar de os resultados indicarem que não se pode crescer cristais de BTO com elevadas concentrações de Zr, eles sugerem que cristais de BTO dopados com zircônio podem ser crescidos.



**Figura 3.14-** Difratogramas dos pós com composições: (I)  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (II)  $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}]\text{O}_{20}$  (III)  $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}]\text{O}_{20}$  (IV)  $\text{Bi}_{12}[\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}]\text{O}_{20}$ . Nos quadros inseridos “S” representa o pico da fase sillenita e “T” o da fase tetragonal.

### 3.2.2- Crescimento dos Cristais de BTO:Zr

A técnica de crescimento por soluções em altas temperaturas, denominada Top Seeded Solution Growth (TSSG), possibilita o crescimento de cristais de materiais que fundem incongruentemente. Este é o caso do BTO que funde-se incongruentemente em  $875^{\circ}\text{C}$  e, portanto, esta técnica tem sido preferida para o crescimento deste cristal. Neste caso, o solvente consiste em excesso de óxido de bismuto que é acrescentado para diminuir a temperatura de cristalização, permitindo assim crescer o cristal abaixo da temperatura peritética. Neste trabalho foram crescidos cristais de BTO

dopados com Zr (BTO:Zr) a partir de solução com composição  $10\text{Bi}_2\text{O}_3:(1-x)\text{TiO}_2:x\text{ZrO}_2$ , para  $x=0,05$  e  $x=0,1$ . Para iniciar e orientar o crescimento, foram utilizadas sementes orientadas nas direções [110] e [100].

O cristal crescido na direção [110] para  $x=0,05$  foi nomeado BTO:Zr-06.01. Aquele crescido na direção [100], tendo como solução de partida a carga remanescente do crescimento do primeiro cristal com reposição da massa correspondente na relação de  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$ , foi chamado BTO:Zr-06.02. O cristal BTO:Zr-06.03, que seria crescido a partir de solução com  $x=0,1$ , na direção [110], apresentou problemas relacionados ao estreitamento de diâmetro durante o processo e teve o crescimento interrompido. Em uma segunda tentativa de crescimento o cristal BTO:Zr-06.04 foi obtido com sucesso usando as mesmas condições experimentais do cristal BTO:Zr-06.03.

Os cristais BTO:Zr-06.01 e BTO:Zr-06.02, mostrados nas Figuras 3.15 e 3.16 respectivamente, apresentaram com boa qualidade estrutural e óptica. Eram transparentes, livres de defeitos ou trincas e com grande área útil para realização de medidas.

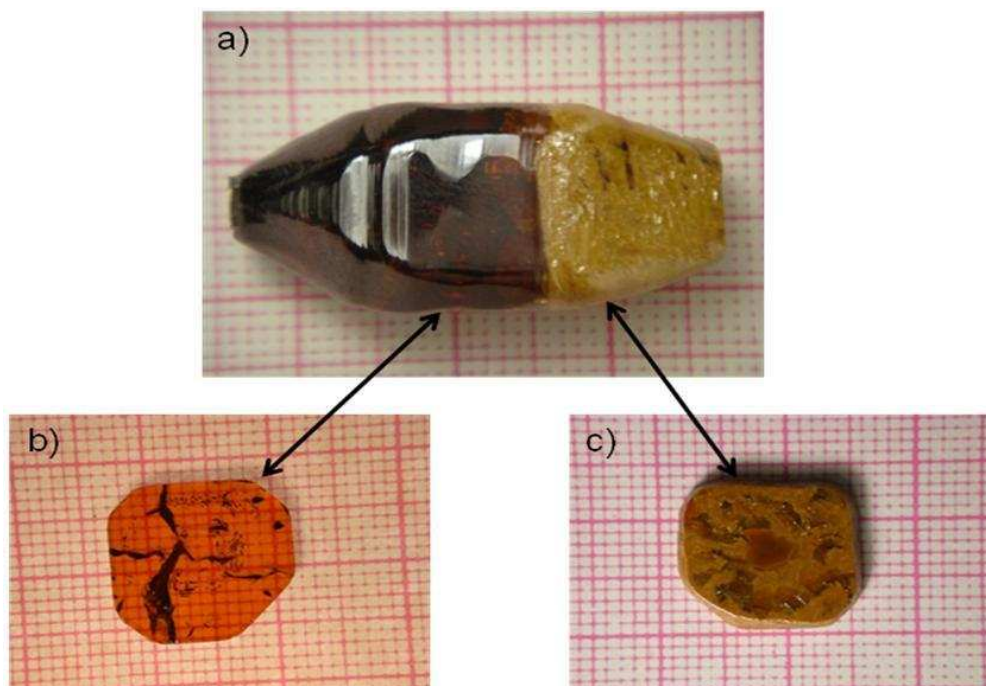


**Figura 3.15-** Fotografia do BTO:Zr-06.01 crescido à partir de solução com composição  $10\text{Bi}_2\text{O}_3:0,95\text{TiO}_2:0,05\text{ZrO}_2$ .



**Figura 3.16-** Fotografia do BTO:Zr-06.02, crescido da solução remanescente do crescimento do BTO:Zr-06.01

Já o cristal BTO:Zr-06.04 apresentou, em toda sua extensão, problemas estruturais evidenciados pela presença de trincas em sua parte inicial e a formação de uma massa policristalina na parte final. Fatias dessas respectivas partes foram polidas para melhorar a visualização desses defeitos. A Figura 3.17 traz esse cristal.



**Figura 3.17-** a) Cristal BTO:Zr-06.04, b) Fatia polida da parte cristalina inicial do BTO:Zr-06.04, c) Fatia polida da parte final policristalina do BTO:Zr-06.04

A determinação da concentração de zircônio nos cristais crescidos foi realizada na Central Analítica da Universidade de Campinas, através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), usando um equipamento Perkin Elmer - 3000DV. Os resultados são apresentados na Tabela 3.3. O BTO:Zr-06.01 apresentou concentração de zircônio maior que na solução e o cristal BTO:Zr-06.02 apresentou concentração muito baixa porque a concentração na solução de partida era pequena. A mais elevada concentração no BTO:Zr-06.04 está relacionada com o surgimento dos defeitos neste cristal, como procuraremos discutir a seguir.

**Tabela 3.3-** Resultados da determinação da concentração de Zircônio nos cristais crescidos

Amostras	Concentração de Zircônio %(m/m)
BTO:Zr-06.01	0,202 ± 0,007
BTO:Zr-06.02	< Limite de Quantificação (0,057)
BTO:Zr-06.04	0,413 ± 0,009

A cristalização é um processo dinâmico onde os constituintes migram continuamente através das interfaces que delimitam as fases. A segregação de um componente ocorre devido à limitação de sua incorporação no cristal, gerando assim uma distribuição de concentração nas fases. O lento mecanismo de difusão na fase nutriente estabelece um gradiente de concentração na fase líquida (solução), que define uma região de espessura  $\delta$  denominada de camada de contorno (Tiller, 1991). O coeficiente de segregação efetivo (quando ocorre cristalização) é dado através da relação das concentrações  $C_c$  (concentração no cristal) e  $C_s$  (concentração na solução):

$$k_{ef} = \frac{C_c}{C_s} \quad (3.1)$$

Pode-se observar na Tabela 3.3 que a concentração de Zr nos cristais aumenta à medida que isso ocorre nas soluções de partida. Para o cristal BTO:Zr-06.02 (solução em que a carga remanescente do primeiro cristal foi completada com massa na relação  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{TiO}_2$ ) essa concentração é muito baixa, impossibilitando a quantificação pela técnica utilizada. Esse resultado indica um coeficiente de segregação  $k_{\text{ef}} > 1$  para o Zr na matriz do BTO, uma vez que quase todo o Zr foi incorporado no cristal BTO:Zr-06.01 restando uma concentração baixíssima na solução usada para o crescimento do cristal BTO:Zr-06.02. O coeficiente de segregação efetivo  $K_{\text{ef}}$  foi calculado para os cristais BTO:Zr-06.01 e BTO:Zr-06.04 (Tabela 3.4), sendo o valor obtido aproximadamente igual a 1,30, de acordo com a indicação inicial.

**Tabela 3.4-** Coeficiente de segregação efetivo  $k_{\text{ef}}$  para os cristais do sistema BTO:Zr-06.01 e BTO:Zr-06.04

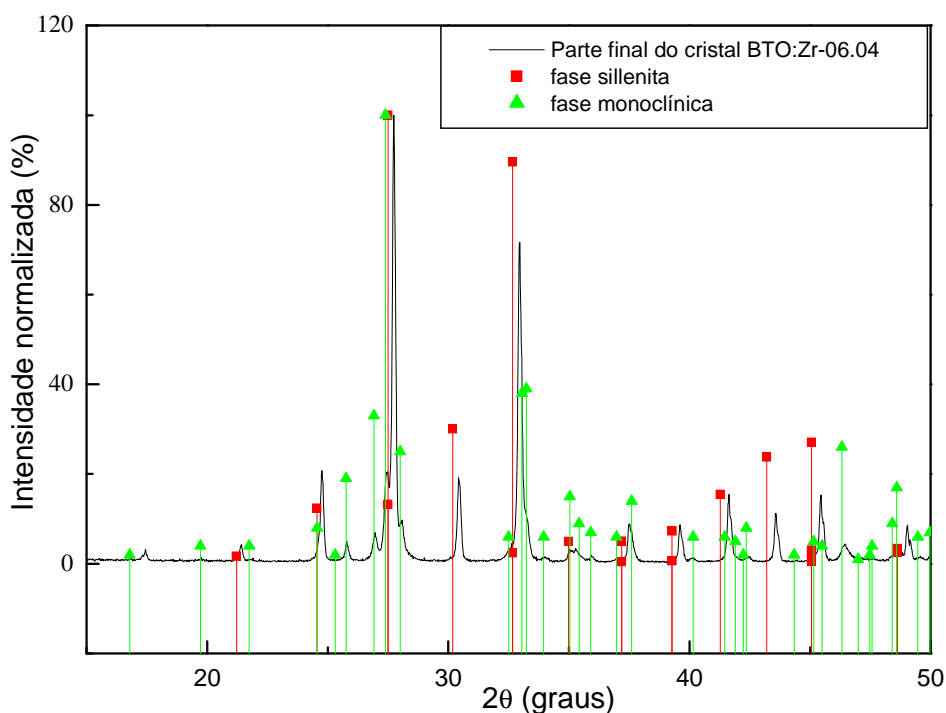
<b>Sistemas</b>	<b>Concentração de Zr na fase líquida (ppm)</b>	<b>Concentração de Zr no cristal (ppm)</b>	<b>Coeficiente de segregação efetivo (<math>k_{\text{ef}}</math>)</b>
BTO:Zr-06.01	1580	2020	1, 28
BTO:Zr-06.04	3167	4130	1, 30

No cristal BTO:Zr-06.01, como a concentração de Zr na solução de partida era pequena, não houve problemas estruturais no crescimento. No entanto, para o sistema BTO:Zr-06.04, a maior concentração de Zr proporcionou problemas caracterizados pelas trincas na parte inicial do cristal e pela massa policristalina no final.

As trincas observadas na parte inicial do cristal BTO:Zr-06.04 (Figura 3.17-b) devem-se à grande tensão na rede cristalina produzida pela elevada concentração de zircônio. Como se viu nos testes realizados por síntese no estado sólido, a solubilidade do zircônio no BTO é baixa, não havendo formação de solução sólida contínua e, além disso, a fase gerada quando o zircônio excede o limite de solubilidade é tetragonal, diferente da fase sillenita. Isto é inteiramente consistente com o fato de que concentrações

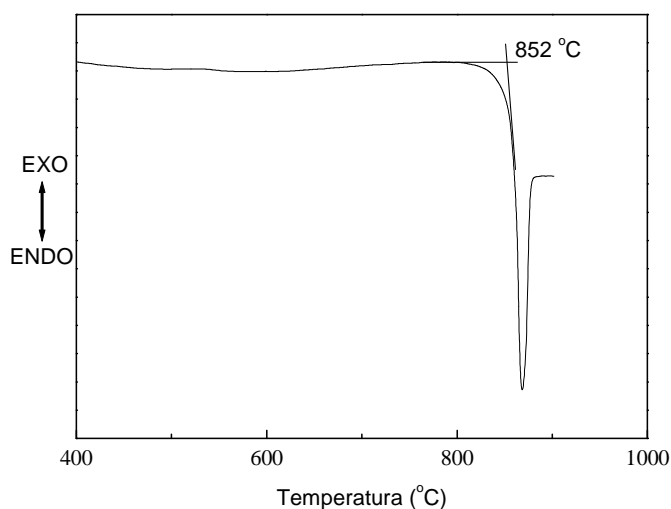
mais altas de Zr no BTO provocam deformações significativas na rede cristalina, gerando defeitos como as trincas visualizadas.

Na parte final do cristal BTO:Zr-06.04 (Figura 3.17-c), foi identificado por difração de raios X pelo método do pó, a presença de duas fases cristalinas: uma monoclinica (minoritária) e outra sillenita (majoritária). O resultado dessa medida é mostrado no difratograma da Figura 3.18. Uma explicação para esse resultado é que a fase sillenita corresponderia ao BTO:Zr, observados na Figura 3.17-c como uma frente de cristais de coloração mais brilhante, e a fase monoclinica, por sua vez, representaria a solidificação de excesso de óxido de bismuto ao redor desses pequenos cristais. O deslocamento dos picos da fase sillenita evidencia uma variação no parâmetro de rede, fato condizente com a dopagem do BTO por Zr. Na discussão a seguir essa hipótese torna-se mais clara.

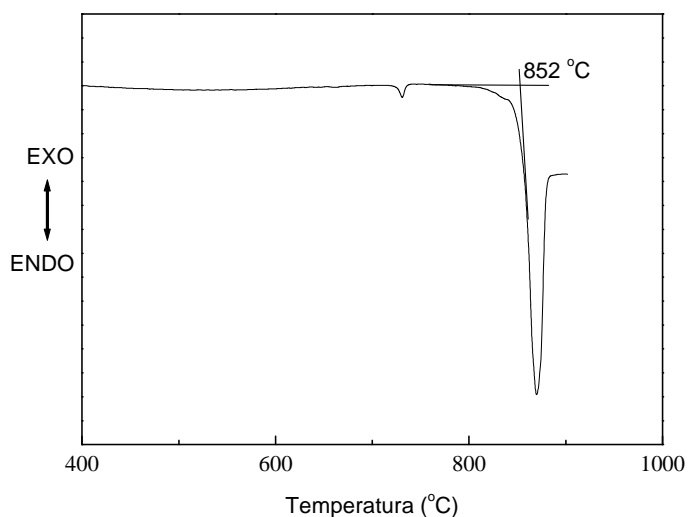


**Figura 3.18-** Difratograma de raios X da parte final do cristal BTO:Zr-06.04

O ponto de fusão dos cristais BTO:Zr-06.01 e BTO:Zr-06.04, foi determinado por medidas de DTA, sendo o valor obtido aproximadamente igual a 852°C, como pode ser visto nas Figuras 3.19 e 3.20. Esse resultado mostra que a presença do zircônio diminui o ponto de fusão do cristal dopado, uma vez que esse parâmetro para o BTO puro é 875°C (Radaev, 1992).

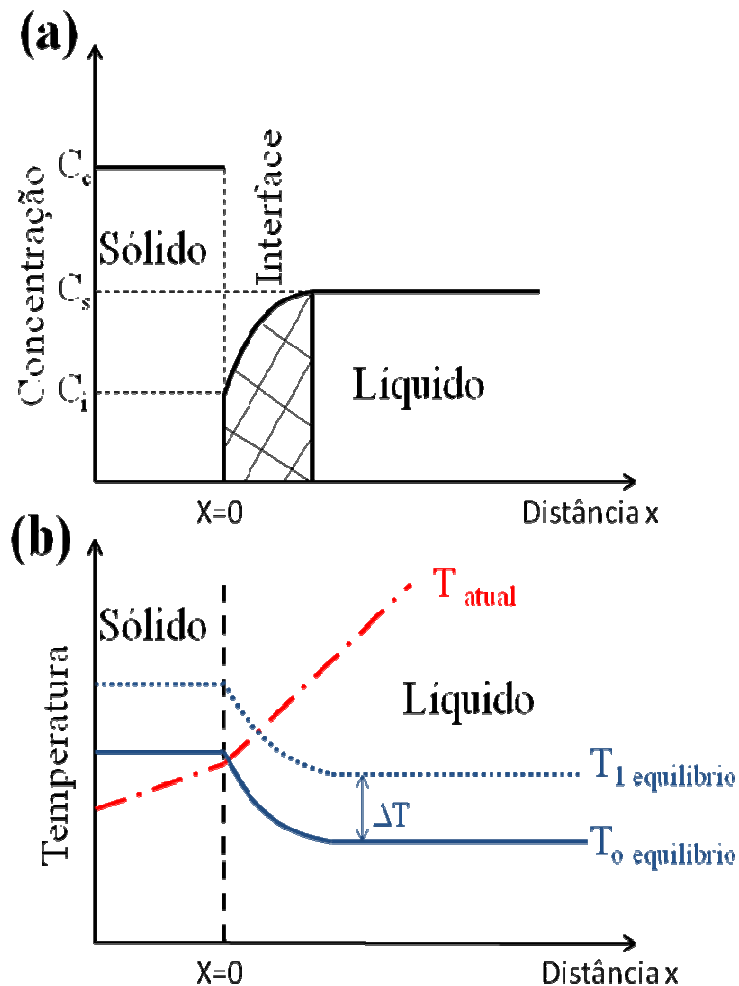


**Figura 3.19-** DTA de uma amostra do cristal BTO:Zr-06.01 a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min



**Figura 3.20-** DTA de uma amostra do cristal BTO:Zr-06.04 a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min

Como o  $K_{ef} > 1$ , a concentração de Zr na interface e na solução é menor que no cristal. A difusão não instantânea deste componente no líquido gera uma camada de contorno na interface, como já discutido anteriormente e ilustrado na Figura 3.21-a. Regiões com diferentes concentrações de um componente possuem diferentes temperaturas de fusão. Deste modo, um gradiente de temperatura de equilíbrio na camada de contorno é estabelecido. As curvas das temperaturas de equilíbrio sólido-líquido mostradas na Figura 3.21-b ilustram essa situação para o BTO:Zr, no qual, quanto menor a concentração de Zr, maior a temperatura de fusão.



**Figura 3.21** - (a) Camada de contorno de difusão na interface de crescimento provocada pelos mecanismos de segregação. (b) Distribuição de temperaturas no sistema.

No caso do crescimento do BTO:Zr, à medida que o cristal cresce a concentração de Zr na solução diminui, provocando um deslocamento contínuo da temperatura de equilíbrio na interface sólido-líquido, com ilustrado na Figura 3.21-b pelas curvas  $T_0$  e  $T_1$ . Isto provoca um crescimento contínuo do super-resfriamento na interface, de origem constitucional. Para compensar este aumento constitucional do super-resfriamento é necessário um aumento correspondente da temperatura na interface. Isto requer um balanço entre o controle da temperatura do sistema e o aumento natural da temperatura na interface devido ao abaixamento da altura do líquido associado ao crescimento do cristal. Porém, do ponto de vista experimental, num sistema sem controle automático do diâmetro cristalino, como é o caso no crescimento por TSSG, isto é difícil de ser executado. Consequentemente, pode-se chegar a um super-resfriamento constitucional muito elevado, provocando a perda de estabilidade da interface de crescimento. Isto foi observado no final do crescimento do cristal BTO:Zr-06.04, onde, como mostrado na Figura 3.17-c, verifica-se uma frente de crescimento celular do BTO:Zr com a solução contendo excesso de óxido de bismuto solidificada em torno das projeções cristalinas.

### **3.2.3- Caracterização Óptica**

Como os resultados de ICP-OES mostram uma baixa concentração de Zr no cristal BTO:Zr-06.02 e o cristal BTO:Zr-06.04 apresentava problemas estruturais em toda sua extensão, somente o cristal BTO:Zr-06.01 foi caracterizado opticamente.

#### **Atividade Óptica**

Medidas de atividade óptica foram feitas para  $\lambda = 632,8\text{nm}$ , utilizando o aparato descrito no Capítulo 2. As medidas foram realizadas em uma amostra de espessura 4,36mm. O valor mostrado na Tabela 3.5 corresponde

ao valor médio de sete medidas e o erro foi tomado como o desvio padrão da média. O cristal analisado é dextrorrotatório, pois gira o plano da luz polarizada no sentido horário para um observador olhando contra a direção segundo a qual a luz está avançando através do cristal. A atividade óptica para o BTO puro é também mostrada na Tabela 3.5 e pode-se verificar que a dopagem com Zr produz um pequeno aumento no valor da atividade óptica específica do BTO, o que não é desejável pois a eficiência de difração depende inversamente da rotação específica.

Dentre os metais utilizados para a dopagem do BTO, o vanádio é o único que diminui consideravelmente o valor da atividade óptica específica, podendo ser menor do que a do BTO puro em até aproximadamente 31% (Carvalho, 1999). O Nióbio (Santos, 2004 b) e o Gálio (Lobato, 2000) aumentam o valor da atividade óptica em 18% e 56% respectivamente. O Chumbo e o Cério não produzem alteração nesses valores, dentro do erro experimental (Carvalho; Hernandes, 2005). Na Tabela 3.5 são também mostrados, para efeito de comparação, os valores da atividade óptica do BTO dopado com vários íons metálicos. Como pode ser observado, esta propriedade é sensível à presença do íon dopante, mas, em geral, o efeito é de aumentar o valor da atividade óptica específica. Por outro lado, a dependência desta propriedade com a valência e dimensões do íon introduzido não é simples.

**Tabela 3.5-** Resultados de medidas de atividade óptica para o BTO puro, dopado com Zr e com vários outros metais, para efeito de comparação. Os raios iônicos de cada metal estão apresentados na primeira coluna.

<b>ATIVIDADE ÓPTICA ESPECÍFICA (%mm)</b>	
<b>632,8nm</b>	
BTO:Zr-06.01 (Zr <sup>4+</sup> , 0,79 Å)	6,5±0,1(deste trabalho)
BTO puro	6,2±0,2(deste trabalho)
BTO:V (V <sup>5+</sup> , 0,59 Å)	4,8±0,1(Carvalho, 1999)
BTO:Nb (Nb <sup>5+</sup> , 0,69 Å)	7,0±0,1(Santos, 2004 b)
BTO:Ga (Ga <sup>3+</sup> , 0,62 Å)	9,7±0,3(Lobato, 2000)
BTO:Pb (Pb <sup>4+</sup> , 0,84 Å)	6,3±0,3(Carvalho; Hernandes, 2005)
BTO:Ce (Ce <sup>4+</sup> , 0,92 Å)	6,2±0,2(Carvalho; Hernandes, 2005)

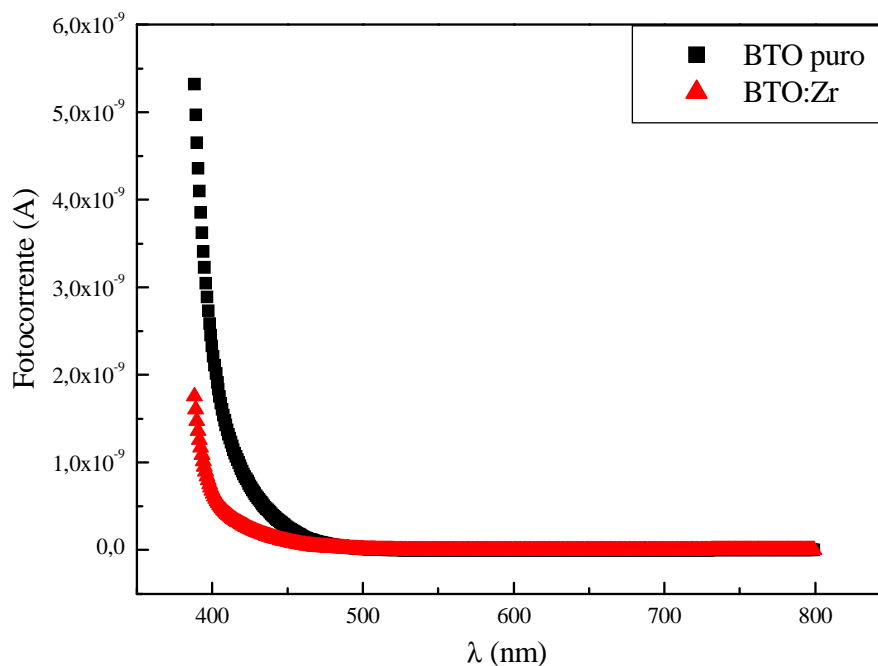
## Fotocondutividade

O perfil das curvas de resposta da fotocondutividade para o BTO:Zr-06.01 e BTO puro é mostrado na Figura 3.22. Tais medidas foram realizadas em uma amostra de BTO com 0,76 mm de espessura e em outra de BTO-Zr de 0,79mm.

Os resultados apresentados são correspondentes somente à resposta devida aos portadores foto-excitados, ou seja, foi subtraída a corrente no escuro, cujo valor medido para o cristal de BTO puro foi de 0,07 pA e para o BTO:Zr-06.01 foi de 0,6 pA. Para poder comparar as amostras entre si, foram utilizadas amostras com aproximadamente a mesma espessura e fez-se a normalização com respeito ao comprimento, multiplicando os valores de fotocorrente pelo fator:

$$\Delta l = \frac{l}{l_i} \quad (3.2)$$

onde  $l$  = comprimento da amostra de referência e  $l_i$  = comprimento da amostra em estudo. Observa-se que o perfil da curva de fotocorrente do cristal de BTO dopado com Zircônio é semelhante ao do cristal puro, mas nota-se uma diminuição na fotosensibilidade do cristal dopado em todo o intervalo medido. Possivelmente, o  $Zr^{4+}$  atua para diminuir a densidade do defeito anti-sítio  $Bi^{3+}+h^+$ , no sítio tetraédrico M, o que explicaria a diminuição da fotosensibilidade e o pequeno deslocamento da curva para energias mais elevadas na região entre aproximadamente 450 e 400 nm.



**Figura 3.22-** Espectro de fotocorrente para o cristal de BTO:Zr e BTO puro

### Coefficiente Eletro-óptico

As medidas de coeficiente eletro-óptico foram realizadas em uma amostra do cristal BTO:Zr-06.01 de espessura 4,36mm no aparato descrito no Capítulo 2. O resultado é mostrado na Tabela 3.6, que traz também os valores para o BTO puro e com outros íons, para comparação. Os dados obtidos mostram que, quando comparado ao cristal de BTO puro, o valor do coeficiente eletro-óptico para o BTO:Zr é menor. Isto contribui para diminuir a resposta fotorrefrativa do cristal, uma vez que desse parâmetro depende a amplitude de modulação do índice de refração para uma dada distribuição especial de carga elétrica foto-induzida.

Os coeficientes eletro-ópticos do BTO dopado com outros metais são também apresentados na Tabela 3.6. Os valores para os vários dopantes não diferem significativamente daquele do BTO puro, exceto para o chumbo cujo valor é 19% menor que o do cristal nominalmente puro (Carvalho;

Hernandes, 2005). Efetivamente, o coeficiente eletro-óptico é uma propriedade pouco sensível à presença de impurezas intencionais.

**Tabela 3.6-** Coeficientes Eletro-ópticos para o BTO puro e dopado com vários metais

<b>Coeficiente eletro-óptico (pm/V)</b>	
BTO:Zr	4,9±0,1
BTO puro	5,3±0,1
BTO:V (Carvalho, 1999)	5,4±0,2
BTO:Ce (Carvalho; Hernandes, 2005)	5,3±0,3
BTO:Ga (Lobato, 2000)	5,6±0,1
BTO:Pb (Carvalho; Hernandes, 2005)	4,2±0,2

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

Considerando os objetivos inicialmente propostos de investigar as fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e de estudar cristais de BTO dopados com zircônio, podemos concluir que o trabalho alcançou seus objetivos.

Mostramos que uma fase tetragonal é obtida para um amplo intervalo de composição no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , mas que esta fase é metaestável. Concluimos, portanto, que o zircônio não é efetivo em estabilizar as fases metaestáveis do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  à temperatura ambiente isto é, as fases tetragonal e sillenita. Apesar de a fase tetragonal poder permanecer nesta configuração metaestável por longo período sem que haja transição, a fase estável à temperatura ambiente neste sistema é uma fase monoclinica. Este é um resultado inédito que contribui para aprofundar o conhecimento do comportamento das fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

Verificamos que há um limite relativamente baixo para a solubilidade do  $\text{Zr}^{4+}$  no cristal de BTO, mesmo sendo seu coeficiente de segregação maior que a unidade para este cristal. Apesar disto, monocristais de BTO:Zr com concentração de zircônio de até 2020 ppm, apresentando boa qualidade óptica e estrutural, foram crescidos pela técnica *Top Seed Solution Growth*. Os resultados das medidas ópticas demonstraram que o Zr produz uma diminuição na fotosensibilidade do cristal, provocando pouca alteração nos valores da atividade óptica e do coeficiente eletro-óptico. O efeito sobre a resposta fotocondutiva do cristal pode estar relacionado com uma competição entre o íon  $\text{Zr}^{4+}$  e o defeito intrínseco  $\text{Bi}^{3+} + h^+$ , reduzindo a densidade deste último no cristal dopado.

Medidas mais detalhadas do comportamento dos centros foto-ativos presentes no cristal, que permitam comparar com o cristal puro, visando compreender melhor a mudança de comportamento produzida pelo zircônio,

serão objeto de estudos futuros. Nesta mesma direção serão realizadas medidas elétricas e dielétricas mais detalhadas, como da condutividade AC em função da temperatura e da constante dielétrica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAMS, I. et al. Stabilisation and characterisation of a new  $\beta$ III-phase in Zr-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Journal of Material Chemistry*. v. 11, p. 1715-1721, 2001.
- ARIZMENDI, L., CABRERA, J. M., BUSE, K., DIRKSEN, D. VONBALLY, J. *Opt. Soc. Am. B*. v. 13, p. 2299, 1996.
- AURIVILLIUS B and SILLEN, L.G. Polymorphy of Bismuth Trioxide. *Nature*, v. 155. n.3932, p. 305, 1945.
- BOVIN, J.C.; MAIRESSE, G. *Chem. Mater.* v. 10, p. 2870, 1998.
- BRICE, J.C., "The growth of crystals from liquids". North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- BURKOV, V.I., EGORYSHEVA, A.V., KARGIN, YU.F., VOLKOV, V.V., ZUBOVICH, N.YU. Spectroscopic and chiroptical properties of doped Sillenite crystals. V. Optical and chiroptical characteristics of Ni-doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . *Inorganic Materials*, v. 33, p. 412, 1997.
- BUSE, K. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods. *Appl. Phys. B*, v. 64, p. 273-291, 1997.
- CARVALHO, J.F. *Crescimento e Propriedades Ópticas de Cristais de  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  Puro e com V, Pb e Ce*. 1999. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 1999.
- CARVALHO, J.F., FRANCO, R.W.A., MAGON C.J., NUNES, L.A.O., HERNANDES, A.C.: Optical and magnetic characterization of pure and Vanadium doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  sillenite crystals. *Optical Materials*, v.13, p.333-338, 1999.
- CARVALHO, J.F; HERNANDES, A.C. Growth and Optical Characterization of Cerium and Lead-doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  Sillenite Single Crystals. *Crystal Research and Technology*, Alemanha, v. 40, n. 9, p. 847-851, 2005.
- DONG, C. PowderX: Windows 95 based program for powder X-ray diffraction data processing. *J. Appl. Cryst.*, v.32, p.838, 1999.
- EGORYSHEVA, A.V., BURKOV, V.I., KARGIN, YU.F., VOLKOV, V.V.. Spectroscopic and chiroptical properties of doped Sillenite crystals. VI. Effects of illumination and annealing on the properties of Cr-doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals. *Inorganic Materials*, v. 33, p. 483, 1997.

EGORYSHEVA, A.V., VOLKOV, V.V., COYA, C., ZALDO, C.. Tetrahedral  $\text{Cr}^{4+}$  and  $\text{Cr}^{5+}$  in  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  single crystals. *Phys. Stat. Sol. B*, v. 207, p.283, 1998.

GUERTLER, W. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. V. 37, p. 222, 1903.

HENRY, M., MALLICK, S., ROUÈDE, D., CELAYA, L.E. and WEIDNER, A.G.: Propagation of light in an optically active electro-optic crystal of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ : Measurement of the electrooptic coefficient. *J.Appl.Phys.* 59, p.2650, 1986.

HOLLAND, T.J.B. and REDFERN, S.A.T. Unitcell: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics. *J. Appl. Cryst.*, v.30, p.84, 1997.

HUND, V.F.. Fluoritmischphasen der dioxide von uran, thorium, cer und zirkonium mit wismutoxid. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine chemie*, v.33, p. 248-255, 1964.

JANOT, R., GUÉRARD, D. Ball-milling in liquid media Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 1-92, 2005.

JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Card number 43-0445

JENKINS, F. A. and WHITE H. E. *Fundamentals of optics*, 4 ed, Singapore, McGraw-Hill, 1981.

KIM, J.H.; CHOI, G.M., *Solids State Ionics*, v.130, p.157-168, 2000.

LEVIN, E.M. and ROTH, R.S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v. 68A, n. 2, p. 189-195, 1964.

LEVIN, E.M. and ROTH, R.S. Polymorphism of bismuth sesquioxide II. Effect of oxide additions on the polymorphism of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v. 68 A, n. 2, p. 197-206, 1964.

LOBATO, A.R., LANFREDI, S., CARVALHO, J.F., HERNANDES, A.C.. Synthesis, crystal growth and characterization of gamma-phase bismuth titanium oxide with gallium. *Materials Research*, v. 3, 92-96, 2000.

MAIRESSE, G et al. *Fast ion transport in Solids*. Kluwer Academic Publications, Dordrecht, p.271, 1993.

PEPPER, D. M.; FEINBERG, J.; KUKHTAREV, N.V. The Photorefractive Effect. *Scientific Americam*, p.62-74, October,1990.

RADAEV, S. R; SIMONOV, V.I. Structures of sillenites and atomic mechanisms of their isomorphic substitutions. *Kristallografica*, v. 37, p. 914-941, 1992.

RIHEMANN, S., RICKERMANN, F., VOLKOV, V.V., EGORYSHEVA, A.V. and BALLY, G.V. Optical and photorefractive characterization of BTO crystals doped with Cd, Ca, Ga, and V. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, v. 6, p. 235, 1997.

SAMMES, N.M. et al. *Journal Eur. Ceram. Soc.* v.19, p.1801, 1999.

SANTOS, T. O.; CARVALHO, J. F.; HERNANDES, A. C.. Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Crystal Research And Technology*, Alemanha, v. 39, n. 10, p. 868-872, 2004.

SASAKI, K.; MAIER, J. *Solids State Ionics*, v.134, p. 303-321, 2000.

SHUK, P. et al. *Solid State Ionic.* v. 89, p.179,1996.

SHUMB, W. and RITTNER, E., *J. American Chem. Soc.*, v.65, p.1055,1943.

SILLEN, L.G. *Ark. Kemi. Miner. Geol.*, v. 12<sup>a</sup>, p. 1, 1937.

SKOOG, D.A.; Holler, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5<sup>a</sup>Ed. Porto Alegre: Bookman, p. 257 e 707, 2002

TILLER, W.A., "The Science of crystallization". Cambridge University Press, Cambridge, 1991

WEST, A.R. *Basic Solid State Chemistry*, 2<sup>o</sup>ed., p.3 45-346, 2004.