

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE Bi_2TeO_5

Zanine Vargas Fabris

Orientador: Prof. Jesiel Freitas Carvalho

Goiânia
2010

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE Bi_2TeO_5

Zanine Vargas Fabris

Orientador: Prof. Jesiel Freitas Carvalho

Dissertação apresentada
como parte dos
requisitos para obtenção
do título de Mestre em
Física.

Goiânia
2010

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

F128c Fabris, Zanine Vargas.
Crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 [manuscrito] /
Zanine Vargas Fabris. - 2010.
50 f. : figs.

Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2010.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras.

1. Cristais - crescimentos. 2. Telurato de bismuto –
crescimento. I. Título.

CDU: 548.2

À família pelo eterno apoio,
À Patrícia por me suportar.

AGRADECIMENTOS

À família;

À companheira;

Ao orientador;

Aos amigos de conversa e café da UFG;

Aos amigos de longa data na Bahia;

Ao IF e à UFG;

À CAPES, CNPQ, FAPEG E FUNAPE.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	Bi₂TeO₅ - UMA REVISÃO	3
2.1	ESTRUTURA E PROPRIEDADES.....	3
2.2	CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	9
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	14
3.1	SÍNTESE.....	14
3.2	CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	15
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	22
3.4	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	26
3.5	ABSORÇÃO ÓPTICA.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	SÍNTESE.....	29
4.2	CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	35
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	40
4.3.1	Refinamento De Estrutura	40
4.3.2	Laue	44
4.4	ABSORÇÃO ÓPTICA.....	45
5	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$. A fase Fcc corresponde ao $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$..	4
Figura 2.2	Diagrama de fases da parte rica em TeO_2 do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$	5
Figura 2.3	Representação esquemática da estrutura cristalina do Bi_2TeO_5 . As linhas tracejadas indicam contatos de longa distância.....	6
Figura 2.4	Representação esquemática das coordenações dos cátions no cristal de Bi_2TeO_5	6
Figura 2.5	Representação esquemática dos poliedros de coordenação dos íons Bi^{3+} no Bi_2TeO_5	7
Figura 2.6	A variação do ângulo entre os eixos ópticos em função do comprimento de onda.....	7
Figura 2.7	Curvas de dispersão dos índices de refração do Bi_2TeO_5 , como calculadas por Mandula et al.....	8
Figura 2.8	Fatia de cristal crescido por Földvári e colaboradores.....	10
Figura 2.9	Cristais de Bi_2TeO_5 crescidos por Kumaragurubaran et al.....	11
Figura 2.10	Representação esquemática do equipamento utilizado na técnica de crescimento de cristais por Floating Zone (a) sem e (b) com aquecimento adicional.....	13
Figura 2.11	Esquema do cadinho utilizado para o crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 pelo método modificado de Bridgman.....	13
Figura 2.12	Cristal de Bi_2TeO_5 crescido pelo método modificado de Bridgman.....	13
Figura 3.1	Desenho esquemático de um sistema de crescimento por puxamento.....	17
Figura 3.2	(a) Forno de crescimento de cristais, por fusão, do Laboratório de Cristalografia e Materiais do IF/UFG e (b) seu diagrama esquemático.....	21
Figura 3.3	Ilustração do sistema de cadinho duplo utilizado para se criar uma atmosfera de óxido de telúrio próxima a interface de crescimento dos cristais.....	21
Figura 3.4	Esquema para explicar a difração de raios-X por cristais, conforme proposto por Bragg.....	22
Figura 3.5	Esquema de um difratômetro de raios-X.....	24
Figura 4.1	Resultado da medida de DTA/TG para a mistura dos óxidos de bismuto e telúrio com destaque para a temperatura de início de reação a 900°C . O ganho de massa de 0,25% do sistema entre 640°C e 760°C é da absorção de O_2 da atmosfera.....	31
Figura 4.2	Resultado da medida de DTA/TG do material sintetizado a 750°C com destaque para a temperatura de início de reação a 900°C . O ganho de massa de 0,20% do sistema entre 640°C e 760°C é da absorção de O_2 da atmosfera..	31
Figura 4.3	Resultado da medida de DTA/TG do Bi_2TeO_5 com destaque para a temperatura de início de reação a 905°C	32
Figura 4.4	(a) Posições das reflexões de Bragg calculadas para o Bi_2TeO_5 (círculos preenchidos), Bi_2O_3 (triângulos preenchidos) e TeO_2 (quadrados preenchidos) e difratogramas da mistura dos óxidos de bismuto e telúrio, sintetizados (b) a 650°C por 18 h, (c) a 750°C por 12 h e (d) a 850°C por 24 h.....	33
Figura 4.5	Difratograma do Bi_2TeO_5 sintetizado por reação no estado sólido, linha contínua, e as posições das reflexões de Bragg calculadas do Bi_2TeO_5 , círculo preenchido, e do $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, estrela preenchida, para comparação.....	34
Figura 4.6	Difratograma do cristal de Bi_2TeO_5 comparado com os picos calculados.....	34
Figura 4.7	Cristal de Bi_2TeO_5 crescido a partir da nucleação em uma chapa dobrada de platina. Usado para produção de sementes.....	35
Figura 4.8	Cristais crescidos a partir da composição $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,03 \text{TeO}_2$, com velocidade de puxamento de 0,5 mm/h e rotação de 10 rpm ($\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{-004}$, à direita) e 15 rpm ($\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{-005}$, à esquerda).....	37
Figura 4.9	(a) Representação esquemática da formação da camada mais pobre em óxido de telúrio que cristaliza em torno do cristal em puxamento; (b) micrografia destacando a camada externa envolvendo o cristal.....	39

Figura 4.10	Cristais de Bi_2TeO_5 como crescidos. À esquerda, Bi_2TeO_5 -021 crescido com velocidade de puxamento de 0,1 mm/h e rotação de 10 rpm; à direita, Bi_2TeO_5 -025 crescido com velocidade de puxamento de 0,2 mm/h e rotação de 12 rpm.....	39
Figura 4.11	Acima, cristal Bi_2TeO_5 -026 e abaixo, amostras cristalinas obtidas por clivagem e usadas nas medidas ópticas preliminares.....	40
Figura 4.12	Resultado do refinamento Rietveld do Bi_2TeO_5 com difratograma obtido com porta-amostras simples.....	41
Figura 4.13	Resultado do refinamento Rietveld do Bi_2TeO_5 com difratograma obtido com porta-amostras antirefletivo de dispersão.....	41
Figura 4.14	Padrão de difração do Bi_2TeO_5 pelo método Laue obtido por reflexão de feixe perpendicular ao plano (100). As setas vertical e horizontal indicam a direção dos planos (001) e (010) respectivamente.....	45
Figura 4.15	Espectro de absorção do Bi_2TeO_5	46
Figura 4.16	<i>Coefficiente de absorção óptica do Bi_2TeO_5</i>	47
Figura 4.17	Gráfico do quadrado do coeficiente óptico do Bi_2TeO_5 em função da energia da luz emitida. Em evidência (vermelho) o fit linear sob a região de absorção óptica intrínseca com valor de energia de GAP igual a 3.2 eV.....	47

RESUMO

Cristais de Bi_2TeO_5 (telurato de bismuto) são materiais fotorrefrativos adequados para gravação holográfica permanente. São capazes de reter um holograma por longo tempo, vários anos se no escuro, sem necessidade de tratamentos posteriores para fixação. Apenas poucos grupos no mundo obtiveram monocristais deste material, apesar de suas propriedades interessantes. Uma possível razão para isto é a relativamente grande dificuldade para o crescimento deste cristal, devido, principalmente, à alta pressão de vapor do óxido de telúrio e a grande facilidade para clivagem do cristal. Este trabalho foi dedicado ao domínio do processo de crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 . Utilizamos o método de Czochralski em um sistema de baixo gradiente térmico. Para tentar compensar a perda de óxido de telúrio durante o crescimento devido sua elevada pressão de vapor, a composição de partida conteve excesso deste óxido e, além disto, o material foi sintetizado por reação no estado sólido previamente à fusão. Foram testadas duas diferentes composições da fase líquida, $1\text{Bi}_2\text{O}_3:1,03\text{TeO}_2$ e $1\text{Bi}_2\text{O}_3:1,10\text{TeO}_2$. Testes usando uma configuração de duplo cadinho, na qual óxido de telúrio puro foi colocado na parte externa, foram realizados. A velocidade de puxamento e a taxa de rotação são parâmetros críticos do processo. Em nosso sistema, velocidades de puxamento entre 0,1 e 0,4 mm/h e rotação entre 10 e 15 rpm mostraram-se adequadas. Cristais com boas dimensões e qualidade cristalina foram crescidos durante este trabalho. Deles obtivemos amostras com qualidade suficiente para realizar medidas preliminares de caracterização óptica e estrutural.

ABSTRACT

Bi_2TeO_5 (bismuth tellurite) crystals are photorefractive materials appropriate for permanent holographic recording. They are capable to retain a hologram for a long time, several years in the dark, without further fix processes. Just some groups around the world have grown bismuth tellurite single crystals even with their interesting properties. It may be caused by the relatively difficulty for grow this crystal, mainly due to the high vapor pressure of tellurium oxide and the easy crystal cleavage. The present work was dedicated to study the crystal growth process of Bi_2TeO_5 by Czochralski method in a low thermal gradient system. Tellurium oxide excess was used in the starting composition to compensate its lost during crystal growth, and also this starting material was previously synthesized by solid state reaction before fusion. We have performed tests with $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,03\text{TeO}_2$ and $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10\text{TeO}_2$ liquid phase compositions. Also, we tried to use a double crucible configuration, with pure tellurium oxide between the walls. Pulling and rotate rates are critical parameters. Pulling and rotate rates of 0,1 to 0,4 mm/h and 10 to 15 rpm, respectively, were appropriated parameters for our growth system. Good size and crystalline quality crystals have been grown. We have obtained samples of sufficient quality to perform preliminary optical measurements and structural characterization.

CAPÍTULO I

Introdução

Materiais com capacidade de armazenamento holográfico têm sido amplamente estudados devido a suas variadas possibilidades de aplicações tecnológicas e ao interesse científico que há nas relações entre suas propriedades e funções. As investigações relacionadas ao desenvolvimento dos meios de registro voltam-se tanto para a procura por novos materiais, como para a melhoria das características ópticas e estruturais dos materiais já conhecidos. Os materiais, quanto à natureza do registro holográfico, podem ser divididos entre aqueles para gravação irreversível e os materiais para registro dinâmico. Fotopolímeros e termoplásticos são exemplos do primeiro tipo, enquanto os últimos são, principalmente, os cristais fotorrefrativos.

Nos cristais fotorrefrativos é a combinação da fotocondutividade com o efeito eletro-óptico que permite o registro de informação luminosa, sob a forma de modulação do índice de refração no volume do material. O mecanismo básico consiste na excitação luminosa de portadores de carga a partir de centros fotoativos que migram, por difusão ou arraste, até serem novamente aprisionados; como é utilizado um padrão de luz não homogêneo, a excitação é menor nas regiões mais escuras e, conseqüentemente, cargas elétricas acumulam-se nestas regiões do cristal. A resultante distribuição espacial de cargas dá origem a um campo elétrico que modula o índice de refração via efeito eletro-óptico [1, 2]. Estes cristais podem apresentar resposta lenta ou rápida, podendo ser utilizados como elementos de memória ótica ou em dispositivos para processamento óptico em tempo quase real, e admitem um número indeterminado de ciclos de gravação e apagamento sem degradação ou fadiga.

Os cristais fotorrefrativos da família sillenita, do tipo $\text{Bi}_{12}(\text{Si ou Ti})\text{O}_{20}$, são exemplos de materiais fotorrefrativos rápidos, enquanto o LiNbO_3 , BaTiO_3 , SBN e o Bi_2TeO_5 são exemplos de cristais de resposta lenta. O telurato de bismuto (Bi_2TeO_5) é um cristal fotorrefrativo especialmente interessante para registro holográfico de longa

duração, apresentando boa eficiência de difração e longo tempo de retenção do registro; uma rede holográfica em um cristal de Bi_2TeO_5 pode manter-se por vários anos [3, 4]. Ele cristaliza com simetria ortorrômbica e parâmetros de rede $a = 11,602 \pm 0,002$ Å, $b = 16,461 \pm 0,003$ Å, $c = 5,523 \pm 0,001$ Å (grupo espacial $\text{Abm}2$, $Z = 8$) [5]. O Bi_2TeO_5 é um cristal relativamente novo e suas propriedades físicas gerais não foram ainda completamente investigadas. Poucos grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo deste cristal e relativamente poucos estudos têm sido publicados sobre a estrutura de defeitos, o efeito de impurezas intencionais, suas relações com as propriedades ópticas e condições de crescimento do cristal [3,4,6-12]. Além de apresentar boas perspectivas como meio para gravação holográfica permanente, o estudo do telurato de bismuto interessa porque muitos problemas relacionados aos processos associados ao efeito fotorrefrativo estão em aberto e a investigação do efeito de impurezas controladas nas suas propriedades constitui um amplo domínio de investigação, ainda pouco explorado.

Neste trabalho apresentamos os resultados do crescimento, pela primeira vez no Brasil, de cristais de Bi_2TeO_5 . Realizamos um estudo das condições de crescimento e fizemos a caracterização estrutural básica dos cristais obtidos.

CAPÍTULO 2

Bi₂TeO₅ - UMA REVISÃO

2.1. ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Cristais de telurato de bismuto (Bi₂TeO₅) são fotorrefrativos adequados para gravação holográfica permanente [13]. No Bi₂TeO₅ puro, a sensibilidade fotorrefrativa (calculada pela razão da variação de índice de refração pelos coeficiente de absorção ótica, intensidade do feixe de escrita e o tempo para se alcançar esta variação do índice de refração) é de 0,12 cm²/J, um valor cerca de 100 vezes maior que o do LiNbO₃ [6], e a eficiência de difração, medida em 532 nm, na orientação cristalográfica ótima, pode ser maior que 40%.

O Bi₂TeO₅ corresponde a uma das fases estáveis do sistema Bi₂O₃-TeO₂, para o qual, no entanto, inexistente um diagrama de fases bem determinado. O primeiro estudo, na região rica em Bi₂O₃, foi realizado por Levin e Roth em 1964 [14], sendo analisada apenas a composição 6,0Bi₂O₃:1,0TeO₂. Foram identificadas uma fase monoclinica entre 500 e 675°C e uma fase cúbica entre 675 e 900°C. Em um estudo posterior de 1971, devido a Frit et al. [15], todo o intervalo de composição no sistema Bi₂O₃-TeO₂ é analisado, porém somente à temperatura de 750°C. No intervalo entre 0 e 5% de TeO₂, identificaram uma fase tetragonal do tipo da fase β, metaestável, do óxido de bismuto (β-Bi₂O₃). Entre 5 e 6,5% de TeO₂, identificam uma mistura de β-Bi₂O₃ com uma fase cúbica do tipo da fase γ do óxido de bismuto (γ-Bi₂O₃), sendo esta última fase a única encontrada entre 6,5 e 20% de TeO₂. A partir de 20% de TeO₂ forma-se o Bi₄TeO₈, única fase presente até 23,8%, onde passará a coexistir com a fase Bi₁₆Te₅O₃₄ até 33% de óxido de telúrio. Entre 33 e 50% de TeO₂, há uma mistura de Bi₂TeO₅ e Bi₂Te₂O₇. Esta última fase coexiste com uma fase líquida para todo o intervalo com óxido de telúrio acima de 50%, à temperatura pesquisada. Kikuchi et al. [16] (1989)

publicaram um diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ com uma série de características conflitantes com a literatura previamente existente, como a existência da fase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ em diferentes áreas de temperatura/composição, uma fase do tipo $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ coexistente com outras fases a altas temperaturas e em faixas de composição acima de 50% de óxido de telúrio, além da inexistência do Bi_2TeO_5 . O diagrama proposto por Kikuchi e colaboradores é mostrado na figura 2.1.

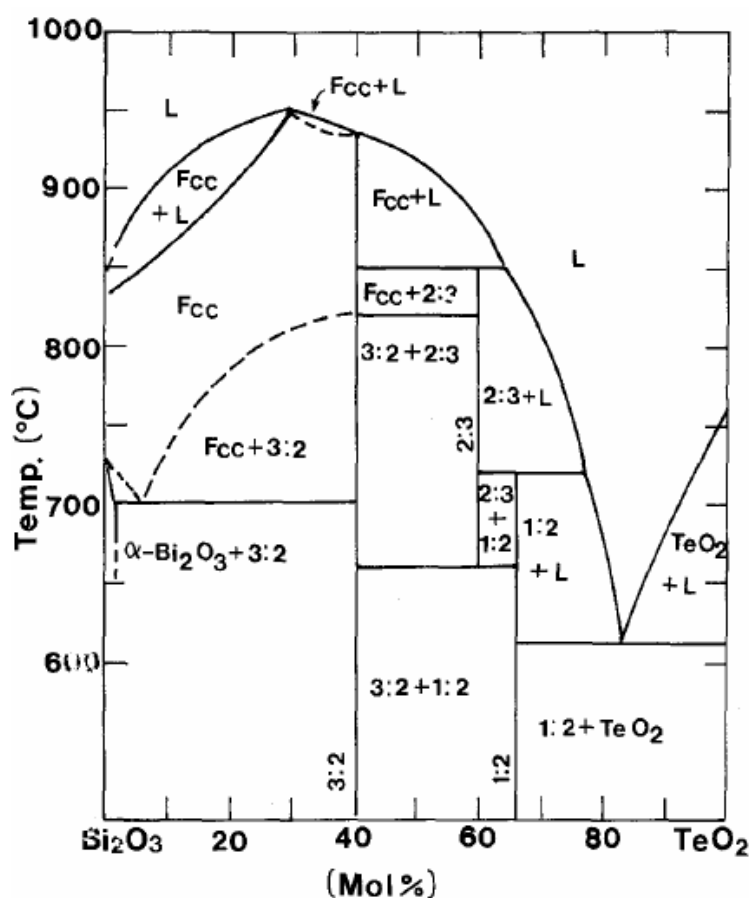


Figura 2.1 – Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$. A fase Fcc corresponde ao $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [16]

O resultado mais atual é de 2003 [17] e, apesar de ser restrito à região mais rica em TeO_2 , é o que apresenta maior interesse do ponto de vista do crescimento de monocristais de telurato de bismuto. Neste diagrama, mostrado na figura 2.2, o Bi_2TeO_5 é identificado como um composto não-estequiométrico que pode formar-se em um

intervalo estreito de composição, com teor de TeO_2 variando de 50 a 54 moles%. A composição estequiométrica funde congruentemente a $905 \pm 5^\circ\text{C}$.

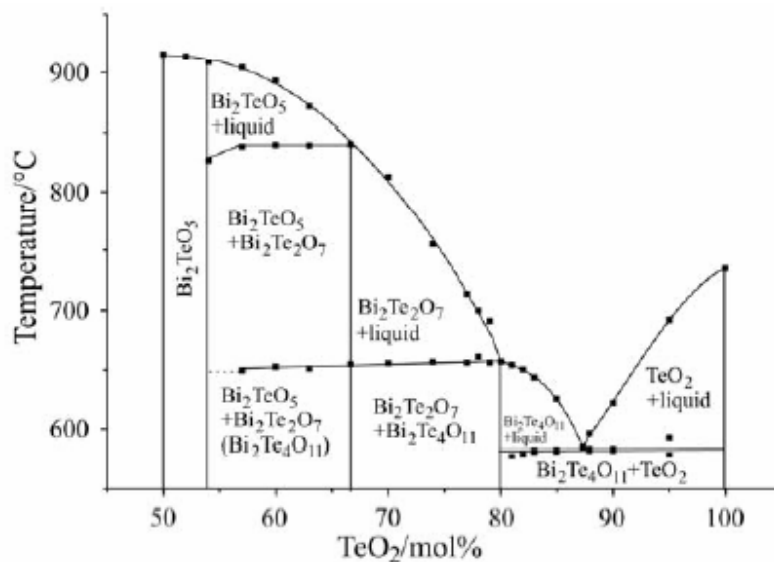


Figura 2.2 – Diagrama de fases da parte rica em TeO_2 do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$. [17]

A dispersão e imprecisão dos diagramas de fase no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ podem estar relacionadas com as dificuldades resultantes da elevada pressão parcial de vapor do TeO_2 , bem como com dificuldades relacionadas à estequiometria do oxigênio e ao estado de oxidação do telúrio neste sistema. O estado de oxidação mais estável do telúrio é o +4, mas no intervalo entre 550 e 770°C o telúrio pode apresentar oxidação +6 formando o composto Bi_2TeO_6 . [18].

O telurato de bismuto cristaliza no sistema ortorrômbico com grupo espacial $Abm2$, parâmetros de rede $a = 11,602 \text{ \AA}$, $b = 16,461 \text{ \AA}$ e $c = 5,523 \text{ \AA}$, possui 8 fórmulas por célula unitária, tipicamente apresenta cerca de 17% de vacâncias de oxigênio e sua densidade é $7,83 \text{ g/cm}^3$ [13]. A figura 2.3 [19] apresenta a projeção da estrutura cristalina do telurato de bismuto no plano (001), onde as linhas contínuas representam ligações de curto alcance e as linhas tracejadas correspondem aos contatos de longo alcance, deste modo fica evidenciado o plano de clivagem, plano (100), horizontal na figura. Note-se que neste plano apenas contatos de longo alcance estão presentes entre oxigênios e o $\text{Bi}(2)$ de células unitárias adjacentes, o que explica a grande facilidade de clivagem. O Bi^{3+} ocupa três sítios cristalográficos distintos, como indicado

na figura 2.4 por Bi(1), Bi(2) e Bi(3), e as coordenações de cada um, bem como do Te^{4+} , são mostradas separadamente [19]. A figura 2.5 [20] mostra os três poliedros de coordenação do bismuto como aparecem na representação estrutural do Bi_2TeO_5 .

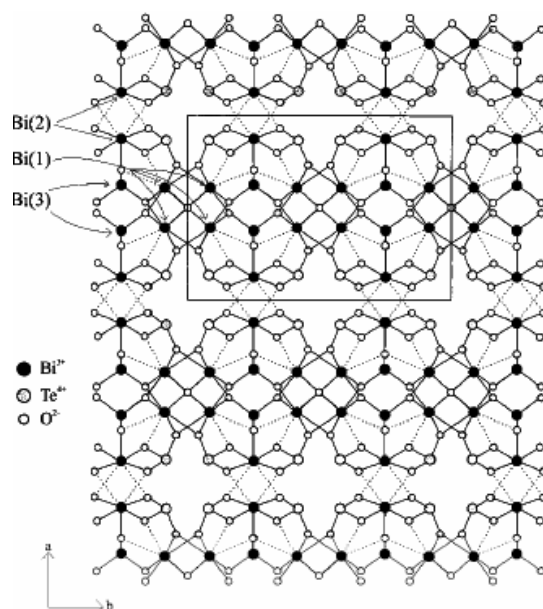


Figura 2.3 – Representação esquemática da estrutura cristalina do Bi_2TeO_5 . As linhas tracejadas indicam contatos de longa distância [19].

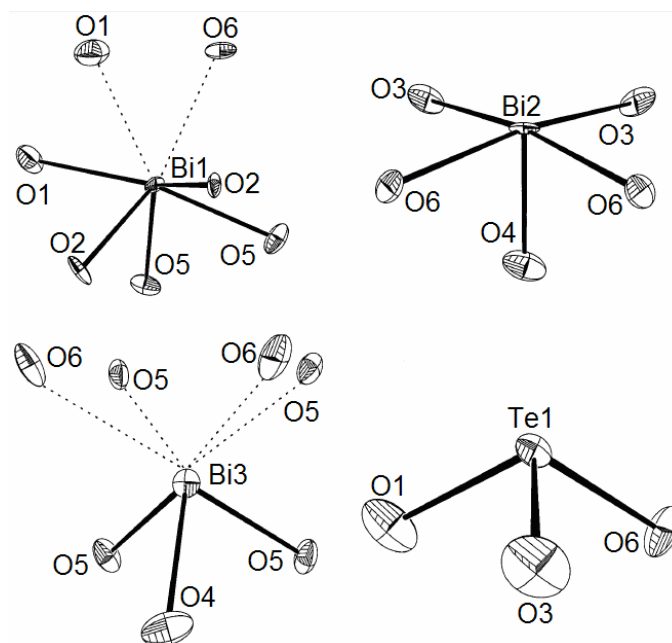


Figura 2.4 - Representação esquemática das coordenações dos cátions no cristal de Bi_2TeO_5 . [19].

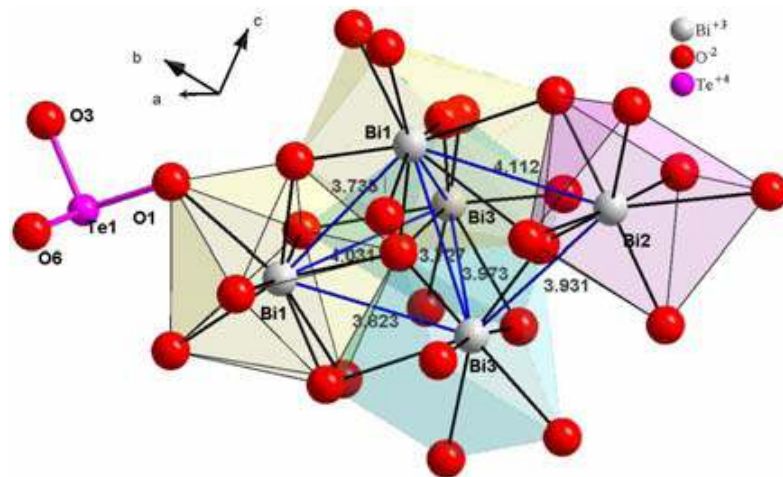


Figura 2.5 - Representação esquemática dos poliedros de coordenação dos íons Bi^{3+} no Bi_2TeO_5 . [20].

O Bi_2TeO_5 é um cristal biaxial, isto é, possui dois eixos ópticos, e é opticamente negativo, o que significa que a bissetriz do ângulo agudo entre os eixos ópticos coincide com a direção de menor índice de refração (n_1). A figura 2.6 apresenta a variação do ângulo entre os eixos ópticos em função do comprimento de onda da luz atravessando o cristal [21]. Como se verifica, o ângulo entre os eixos varia entre aproximadamente 79 e 86 graus para uma variação do comprimento de onda da luz de 640 a 450 nm.

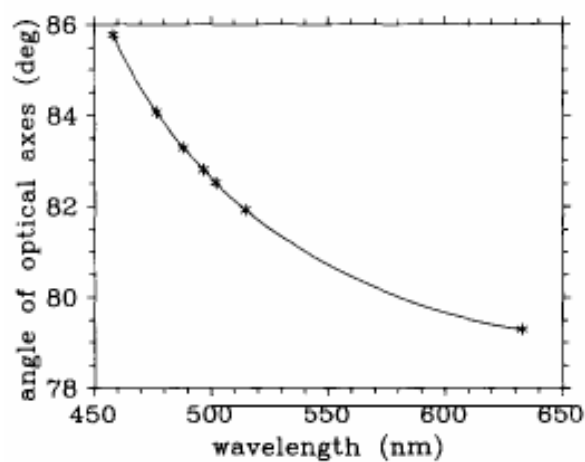


Figura 2.6 – A variação do ângulo entre os eixos ópticos em função do comprimento de onda [21].

Os índices de refração do telurato de bismuto são $n_1 = 2,3203$, $n_2 = 2,3678$ e $n_3 = 2,4022$, para $\lambda = 632,8$ nm. Mandula *et al.* [21] mediram a dispersão dos índices de refração do telurato de bismuto e o ajuste realizado pela equação de Sellmeier, dada por

$$n_i^2(\lambda) = 1 + \frac{S_{ij}}{1 - (\lambda_j^2/\lambda^2)}$$

onde λ_j e S_{ij} são parâmetros característicos do material, resultou nos valores dos parâmetros apresentados na tabela 2.1. Com os valores desta tabela publicados pelo grupo citado construímos as curvas de dispersão mostradas na figura 2.7 para sete comprimentos de onda diferentes medidos e publicados [21].

Tabela 2.1 – Parâmetros de Sellmeier calculados por Mandula *et al* [21].

S_{11}	3,842
S_{21}	4,042
S_{31}	4,211
λ_j (nm)	219,0

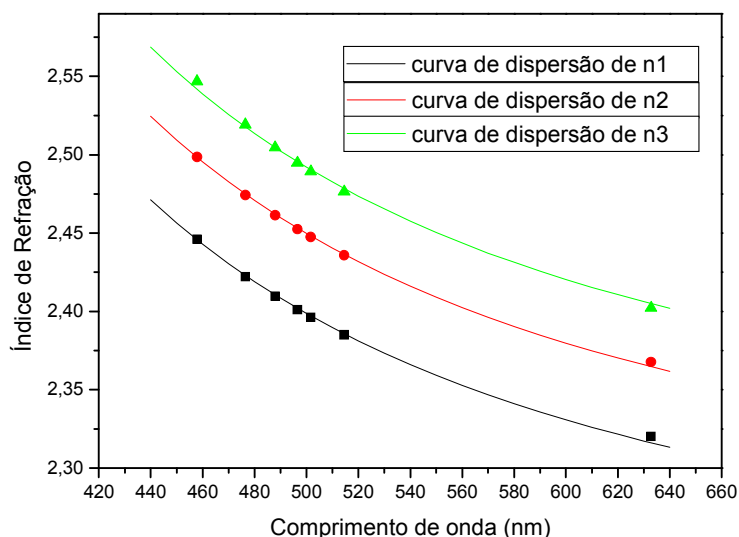


Figura 2.7 – Curvas de dispersão dos índices de refração do Bi_2TeO_5 , construídas a partir das funções obtidas por Mandula *et al* [21]. Os pontos em destaque correspondem aos valores experimentais.

2.2. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O telurato de bismuto funde congruentemente em 905 ± 5 °C [6] e, portanto, pode ser crescido a partir da fase fundida. No entanto, há duas dificuldades principais para o crescimento do Bi_2TeO_5 , a elevada pressão parcial de vapor do TeO_2 na temperatura de fusão e a clivagem acentuada apresentada pelo cristal. Deste modo, é usual crescer os cristais a partir da fase fundida contendo excesso de óxido de telúrio em relação à composição estequiométrica e para evitar a clivagem do cristal durante o crescimento por puxamento, eles são geralmente crescidos ao longo da direção cristalográfica [001] ou [010]. Apesar destas dificuldades, a técnica mais utilizada no crescimento do Bi_2TeO_5 é a técnica de Czochralski, a qual detalharemos no capítulo 3.

Földvári *et al.* [6] foram os primeiros a reportar o crescimento de monocristais de Bi_2TeO_5 com boa qualidade usando a técnica de Czochralski. Neste trabalho os autores utilizaram um sistema de crescimento com controle automático de diâmetro, cadinho de platina, sementes orientadas na direção [001], velocidades de rotação entre 12 e 15 rpm e velocidades de puxamento entre 0,8 e 1,0 mm/h. Segundo os autores, os melhores resultados foram obtidos para a composição de partida com 0,925 moles de Bi_2O_3 e 1,05 moles de TeO_2 . Mas mesmo sob tais condições, eles reportam a ocorrência de muitos defeitos estruturais como inclusões, microbolhas, e geminações.

Em trabalho posterior de 1999 [3], Földvári e colaboradores publicam resultados com a otimização das condições de crescimento do telurato de bismuto, onde destacam que a razão Bi/Te e o equilíbrio de oxigênio são os fatores mais importantes a modificar a qualidade cristalina. Segundo os autores, a composição da fase líquida deve estar entre a composição estequiométrica e 52,5% em mols de óxido de telúrio. Acima deste valor a interface de crescimento se desintegra e o TeO_2 atua como uma impureza de alta concentração, com baixo coeficiente de segregação, causando resfriamento constitucional. Segundo eles, porém, a composição de partida ótima depende da geometria do sistema e deve ser experimentalmente estabelecida para cada câmara de crescimento específica. A figura 2.8 reproduz a imagem de uma fatia, clivada ao longo do plano (100), de um cristal de Bi_2TeO_5 crescido na direção [001] por Földvári e colaboradores [3]. A parte escura na imagem é devida ao fotocromismo apresentado

pelo cristal devido à perda de estequiometria ao longo do eixo de crescimento, que é reversível sob tratamento térmico a 300°C.



Figura 2.8 - Fatia de cristal crescido por Földvári e colaboradores [3]. A região escura é devida ao fotocromismo resultante da variação da relação Bi/Te ao longo do eixo de crescimento. A marca corresponde a 1 cm.

Kumaragurubaran *et al.* em 1999 [22] e 2000 [4] também reportaram o crescimento de telurato de bismuto pelo método de Czochralski. Estes autores utilizaram um sistema de crescimento sem controle automático de diâmetro, cadinho de platina, taxas de puxamento que variaram de 0,3 a 5 mm/h, velocidades de rotação desde 9 a 40 rpm, sementes orientadas na direção [001] e composição da fase líquida estequiométrica ou com 0,925 moles de Bi_2O_3 para 1,05 moles de TeO_2 . A figura 2.9 mostra imagens dos cristais obtidos nestes trabalhos.



Figura 2.9 - Cristais de Bi_2TeO_5 crescidos por Kumaragurubaran et al. [4, 22].

A técnica de crescimento por puxamento tem também sido usada com sucesso para o crescimento de cristais contendo vários tipos de impurezas intencionais. Földvári *et al.* [9] cresceram cristais de Bi_2TeO_5 dopados com cromo, molibidênio, vanádio, ferro, níquel e cobre. Cr, Mo e V se incorporaram ao cristal de Bi_2TeO_5 com altos coeficientes de distribuição, resultando em cristais homogêneos e livres de inclusões. Fe, Ni e Cu incorporaram muito pouco na matriz cristalina e deterioraram a qualidade do cristal. O Cr, Fe e Ni modificaram de forma sensível o espectro de absorção do material e influenciaram suas propriedades fotorrefrativas. O cromo é responsável por um efeito fotocromico importante em cristais de $\text{Bi}_2\text{TeO}_5:\text{Cr}$, possivelmente devido à transferência de carga entre íons Cr^{6+} e Cr^{5+} [10]. Além destes, outros trabalhos foram também publicados usando metais de transição como dopantes [10, 23 e 24].

Vários terras-raras foram também investigados em cristais de telurato de bismuto, especialmente quanto às propriedades luminescentes destes íons. O crescimento de cristais dopados com érbio e neodímio foi reportado nas referências [11], [25] e [26]. Cristais duplamente dopados com itérbio e túlio [27] e com hólmio [12] foram crescidos para investigações de emissão luminescentes e envolvendo processos de transferência de energia.

Outras duas técnicas foram também utilizadas no crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 : Zona flutuante (*Floating zone*, FZ) [28] e Bridgman [29]. Apesar da técnica de crescimento por FZ apresentar dificuldades semelhantes à técnica de Czochralski, ela foi utilizada com sucesso para produção de fibras monocristalinas com diâmetros menores que 3.5 mm. A representação esquemática do aparato utilizado para crescimento de monocristais de Bi_2TeO_5 é mostrada na figura 2.10 (a) e (b), sem e com aquecimento adicional (*after heating*), respectivamente. Nela, uma semente cilíndrica do monocristal a ser crescido é colocada muito próxima e abaixo de um tarugo fonte com o material a ser cristalizado. O material na extremidade do tarugo fonte é fundido usando laser e o contato com a semente é realizado. A partir deste ponto a semente e o tarugo fonte são deslocados lentamente para baixo, com velocidades diferentes e convenientemente ajustadas, e a cristalização do monocristal se processa. Neste trabalho, Fu e Ozoë [28] usaram uma lâmpada como fonte adicional de calor para controlar o gradiente de temperatura na interface cristal-líquido, permitindo aumentar o diâmetro dos cristais. Várias proporções entre os óxidos de partida foram testadas, mas cristais livres de inclusões foram obtidos somente para as composições entre 63,70 e 62,70mol% de TeO_2 , um excesso de óxido de telúrio superior àquele tipicamente usado no crescimento por Czochralski (aproximadamente 52%).

Na técnica de Bridgman, utilizada por Anhua Wu *et al.* [29], cadinhos de platina selados foram usados para evitar a perda por evaporação do TeO_2 , o que permitiu realizar o crescimento a partir da composição estequiométrica dos óxidos precursores. Nesta técnica o material a ser cristalizado é inteiramente fundido em uma zona mais quente e o cadinho contendo o líquido atravessa um gradiente de temperatura negativo possibilitando a cristalização. Os problemas principais desta técnica derivam do contato cristal/cadinho durante o crescimento e da dificuldade no uso de sementes para orientar o início da cristalização. Neste caso, para controlar o processo inicial de nucleação e crescimento, visando selecionar uma direção única de crescimento, os autores utilizaram um cadinho com o formato mostrado na figura 2.11. Desta forma, Anhua Wu *et al.* [29] obtiveram cristais de boa qualidade com até 70 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro, cuja imagem é reproduzida na figura 2.12

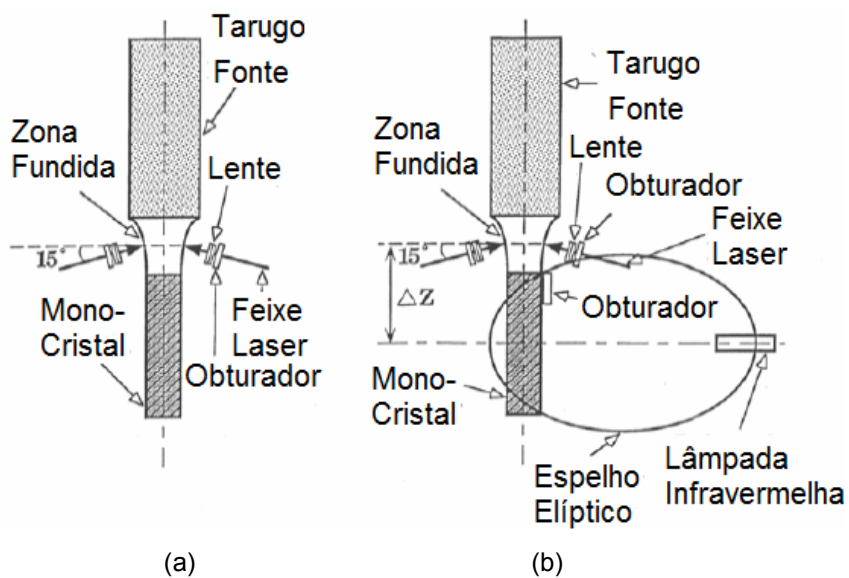


Figura 2.10 – Representação esquemática do equipamento utilizado na técnica de crescimento de cristais por Floating Zone (a) sem e (b) com aquecimento adicional. Com o arranjo da esquerda foram crescidos cristais de Bi_2TeO_5 com menos de 1 mm de diâmetro, enquanto que o equipamento da direita permitiu crescer cristais com diâmetros entre 1 e 3.5mm. [28 - modificado]

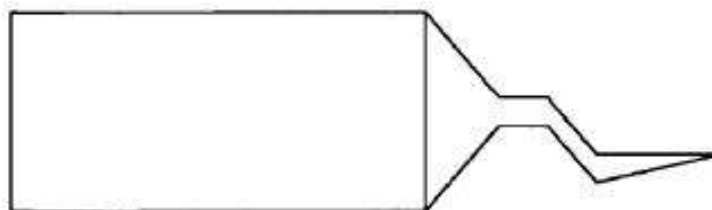


Figura 2.11 – Esquema do cadinho utilizado para o crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 pelo método modificado de Bridgman. [29]

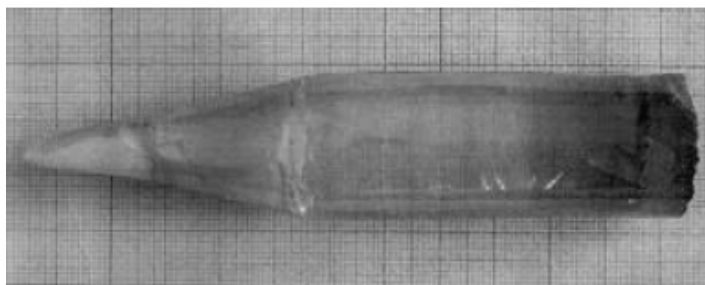


Figura 2.12 - Cristal de Bi_2TeO_5 crescido pelo método modificado de Bridgman. [29]

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – SÍNTESE

A síntese por reação no estado sólido do Bi_2TeO_5 é realizada como etapa preliminar ao crescimento dos cristais. Esta síntese preliminar é necessária para minimizar a perda parcial de óxido de telúrio durante o processo de fusão. São utilizados como precursores o óxido de bismuto (III), Sigma-Aldrich 99,999%, e o dióxido de telúrio, Sigma-Aldrich 99,99%. Os óxidos de partida são pesados na proporção pré-estabelecida usando uma balança analítica com precisão de 0,01 mg, são homogeneizados manualmente em frascos plásticos e passam por um processo de moagem em almofariz de alta alumina (CoorsTek, Inc.). Em seguida o processo é conduzido utilizando cadinhos de platina e um forno tipo mufla. O procedimento de síntese é monitorado por difração de raios-X pelo método do pó.

A síntese é realizada em duas etapas, a primeira a uma temperatura mais baixa para evitar a fusão parcial do óxido de telúrio e, após esta síntese parcial, a segunda etapa ocorre a uma temperatura mais elevada para concluir o processo. Dois programas diferentes de síntese foram testados. No programa 1 os precursores foram submetidos a tratamentos térmicos em 650°C, 750°C e 850°C por 18 h, 12 h e 24 h, respectivamente. Verificou-se, no entanto, não haver diferença, perceptível por difração de raios-X, entre os resultados das etapas a 750°C e a 850°C. Este resultado levou ao programa 2, no qual os tratamentos térmicos foram realizados a 650°C e 750°C, ambos por 24 h.

Mesmo com este cuidado, devido à elevada pressão de vapor do TeO_2 , é necessário adicionar excesso deste óxido para o crescimento dos cristais. Neste trabalho foram realizados testes com as proporções molares de 1,0 Bi_2O_3 : 1,03 TeO_2 e 1,0 Bi_2O_3 : 1,1 TeO_2 .

3.2 – CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de cristais depende e é condicionado, de modo geral, pelos seguintes fatores:

1. Força motriz para o crescimento;
2. Nucleação;
3. Transporte de massa das unidades de crescimento (átomos ou moléculas) para a interface cristal/fase original;
4. Cinética de crescimento, envolvendo a ligação das unidades de crescimento ao cristal;
5. Transporte de calor para remoção do calor latente da cristalização.

A força motriz para o processo de cristalização provém da alteração de alguma variável termodinâmica, como temperatura, pressão ou fração molar, que leve o sistema a sair de uma situação de equilíbrio favorecendo a formação da fase cristalina desejada. No caso do crescimento por fusão, a força motriz do processo de cristalização pode ser representada pela supersaturação relativa da fase líquida pelo abaixamento da temperatura.

A nucleação é um processo ativado cuja barreira de energia a ser vencida depende da competição entre as energias livres de formação da superfície (positiva) e do volume (negativa) do núcleo da nova fase. Um núcleo será estável quando a perturbação energética produzida no interior da fase original for suficiente para formar um núcleo maior que um tamanho crítico mínimo, que depende das características específicas do material. A nucleação pode ser homogênea, quando a formação do núcleo ocorre sem contato com qualquer interface pré-existente, ou heterogênea, quando ele é formado sobre algum substrato já existente no interior ou em contato com a fase original, reduzindo a dimensão do núcleo crítico e, conseqüentemente, o desvio requerido da condição de equilíbrio. A nucleação homogênea não é usual porque, via de regra, há os limites físicos, impurezas ou outros agentes que podem servir como

substrato. No crescimento controlado de cristais é utilizada a nucleação heterogênea ou uma semente do próprio material a ser crescido, o que elimina a etapa de nucleação.

Existindo um núcleo da nova fase, os processos de transporte de massa e calor e a cinética da interface serão dominantes no processo de crescimento. O transporte de massa da fase líquida para a interface de crescimento, bem como o processo oposto, no caso de sistemas com coeficiente de segregação diferente da unidade deve ser promovido no sistema de crescimento através do gradiente de temperatura e outros possíveis mecanismos, como por exemplo, a rotação da semente, rotação do cadinho ou algum mecanismo de arraste. Para que o processo de cristalização se mantenha estável, é necessário que o calor latente de solidificação seja removido continuamente da interface de crescimento, o que pode ser assegurado através da manutenção de gradientes de temperatura adequados. O mecanismo de incorporação das unidades de crescimento ao cristal dependerá das características das faces cristalográficas em contato com a fase original e dominará o crescimento em um sistema para o qual estejam bem resolvidos os processos de transporte.

No crescimento pelo método de Czochralski, utilizado neste trabalho, a pressão é mantida constante e a temperatura é a variável a ser ajustada para deslocar o sistema do equilíbrio e produzir a força motriz para a transição de fase, neste caso, o super-resfriamento da fase líquida. Neste processo o crescimento ocorre sobre uma semente do próprio material a ser cristalizado ou pode se iniciar a nucleação heterogênea sobre, por exemplo, um substrato de metal inerte como a platina. No método de Czochralski o cristal é mantido sob rotação constante para manter a simetria térmica axial e para criar correntes de convecção forçadas na fase líquida que, em combinação com a convecção livre, contribuem para os processos de transporte de calor e massa, e influem na forma da interface de crescimento, sendo um fator importante a afetar sua estabilidade.

A técnica de Czochralski é uma das mais utilizadas para o crescimento de cristais volumétricos, especialmente de cristais óxidos, como o Bi_2TeO_5 . Ela possibilita o crescimento de monocristais de diversos compostos, com grandes dimensões, preservando homogeneidade e pureza.

No método de Czochralski o material a ser cristalizado é colocado em um cadinho apropriado e o conjunto é aquecido até a temperatura de fusão do material; em

seguida uma semente é presa a uma haste vertical com boa condutividade térmica e quimicamente inerte (chamada dedo frio) e abaixada até a superfície do líquido. Após estabelecido o contato entre a semente e a fase líquida, a temperatura é ajustada observando-se as atividades de crescimento/dissolução das duas fases (esta observação pode ser difícil devido às altas temperaturas, bem como dependendo das dimensões do dedo frio). Finalmente, inicia-se o puxamento do dedo frio, com velocidades de puxamento e rotação controladas para se garantir a simetria térmica na interface cristal/líquido, enquanto a temperatura é abaixada para favorecer a fase sólida. O controle da temperatura influencia diretamente no diâmetro do cristal.

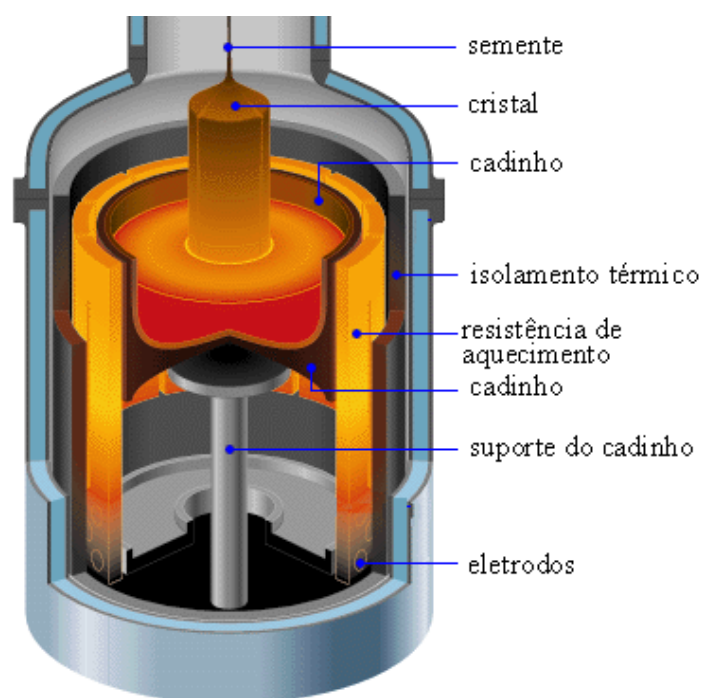


Figura 3.1 - Desenho esquemático de um sistema de crescimento por puxamento. [30]

A ilustração de um sistema de crescimento por puxamento é mostrado na figura 3.1. Ele possui uma carcaça externa de sustentação e isolamento térmico, um elemento de aquecimento resistivo com simetria cilíndrica envolve o cadinho que se apóia em uma base estável, um termopar posicionado próximo à resistência está conectado a um controlador de temperatura. Os elementos do forno devem ser quimicamente inertes na atmosfera de cristalização, que pode ser o ar ou outra, de acordo com as características

do material a ser crescido. O dedo-frio, além de quimicamente inerte, deve também possuir boa condutividade térmica.

Para serem crescidos cristais por esta técnica, os materiais envolvidos no processo devem preferencialmente apresentar as seguintes propriedades [31]:

- Ponto de fusão congruente;
- Baixa pressão vapor;
- Hábito (forma geométrica) de crescimento conveniente;
- Não possuir clivagem pronunciada;
- Não apresentar mudança de fase entre as temperaturas de fusão e ambiente;
- Condutividade térmica elevada, pois baixa condutividade provoca pequena velocidade de crescimento.

A inexistência de alguma destas características pode ser contornada por técnicas específicas, como o puxamento a partir de solução que pode, eventualmente, evitar problemas com fusão incongruente ou transição de fase próxima ao ponto de fusão, ou uma orientação adequada da semente para minimizar dificuldades com o hábito cristalino ou clivagem.

As vantagens da técnica de Czochralski podem ser estabelecidas do seguinte modo [31]:

- Obtenção de monocristais em diversas orientações cristalográficas;
- Não há necessidade de separar o cristal do nutriente ou cadinho;
- A homogeneidade dos monocristais pode, em princípio, ser preservada através do controle do processo de segregação;
- Alguns monocristais semicondutores podem ser preparados completamente livres de defeitos estruturais como, por exemplo, as deslocações;
- Não há contato direto entre cristal e cadinho, evitando contaminação por parte do cadinho;
- O cristal pode ser extraído em qualquer fase do crescimento, ou seja, o crescimento pode ser interrompido, o que é importante na investigação das condições de crescimento do cristal;

- A forma geométrica pode ser variada com a temperatura e a taxa de crescimento.

Evidentemente a técnica apresenta também desvantagens, como [31]:

- O controle de pureza dos compostos pode ser complexo, uma vez que o próprio cadinho pode constituir-se de uma fonte de impurezas;
- O controle da atmosfera de crescimento, do diâmetro cristalino e da forma da interface sólido-líquido se faz necessário para preservar a qualidade estrutural, a pureza e homogeneidade;
- Os equipamentos e os cadinhos, usualmente, possuem um custo elevado;
- O sucesso na preparação de monocristais homogêneos e de alta perfeição estrutural está condicionado, invariavelmente, à experiência do operador.

Uma questão essencial para o crescimento de cristais por puxamento é a existência de um bom diagrama de fases dos compostos envolvidos no processo. Os diagramas de fases são essenciais para o planejamento seguro de experimentos de crescimento de cristais. Eles podem fornecer informações sobre a presença de compostos estáveis, transições de fase, temperaturas de fusão, variações estequiométricas, pontos de congruência e incongruência, etc.

O telurato de bismuto apresenta duas características que não favorecem o uso da técnica de Czochralski: possui um plano de clivagem muito acentuado e a pressão de vapor de um dos precursores (óxido de telúrio) é alta à temperatura de fusão do Bi_2TeO_5 . Afortunadamente, o material apresenta apenas um plano de clivagem (100), assim sendo a dificuldade de crescimento vinculada a existência deste plano de clivagem pode ser contornada utilizando-se uma semente com o plano de clivagem na posição vertical durante o processo de crescimento, no entanto, o plano de clivagem dificulta a obtenção de monocristais volumétricos em orientações variadas, haja visto a dificuldade de crescimento e corte perpendiculares a este plano. Já para o caso da evaporação do TeO_2 , a melhor alternativa é o uso de excesso do mesmo no processo

de síntese do Bi_2TeO_5 . Uma outra dificuldade importante associada ao crescimento do telurato de bismuto é a inexistência de um bom diagrama de fases.

O Grupo de Física de Materiais do IF/UFG possui um equipamento para crescimento de cristais por puxamento que pode ser visto na figura 3.2 (a), com ilustração esquemática mostrada na figura 3.2 (b) [30]. Ele é constituído por um núcleo cilíndrico de alumina em torno do qual, na parte externa, há um enrolamento helicoidal de fio de Kanthal que constitui o elemento resistivo. Para fixar e proteger a resistência foi aplicada sobre ela uma camada de cimento refratário. Entre esta camada e a parede metálica externa do forno, lã de vidro atua como isolante térmico. Esta construção, para as temperaturas usadas, dispensa refrigeração externa. Um controlador de temperatura microprocessado Eurotherm, modelo 2416, foi utilizado, tendo como sensor um termopar de Pt-Pt10%Rh (tipo-S). A temperatura no interior do forno é controlada com precisão de $0,2^\circ\text{C}$. Possui um gradiente axial de temperatura na interface líquido-ambiente de $\approx 35^\circ\text{C}/\text{cm}$. Uma base de cerâmica refratária sustenta o cadinho no centro do núcleo cilíndrico do forno. Neste trabalho foi utilizado um cadinho de Pt5%Au. O dedo-frio é constituído de um núcleo de cobre, envolto por uma capa cerâmica de alumina, tendo soldada na extremidade inferior uma peça de platina pura para fixação da semente de crescimento. O uso da platina é necessário devido à elevada reatividade química do óxido de bismuto. O dedo-frio é acoplado a um sistema de rotação e translação, mecanicamente estável e com excelente controle de velocidades. Pode-se trabalhar com velocidades de puxamento de 0,05 a 1,00 mm/h e até 70 rpm de rotação.

Neste trabalho foram utilizadas duas proporções entre os precursores: 1,0 Bi_2O_3 : 1,03 TeO_2 e 1,0 Bi_2O_3 : 1,1 TeO_2 , velocidades de puxamento entre 0,1 e 0,8 mm/h e de rotação entre 5 e 15 rpm. Finalmente, para diminuir a perda de TeO_2 por evaporação, tentou-se ainda criar uma atmosfera do mesmo utilizando-se um sistema de cadinho duplo com óxido de telúrio na região entre cadinhos e mantendo-se uma tampa aberta cobrindo apenas a região entre cadinhos (ver figura 3.3).

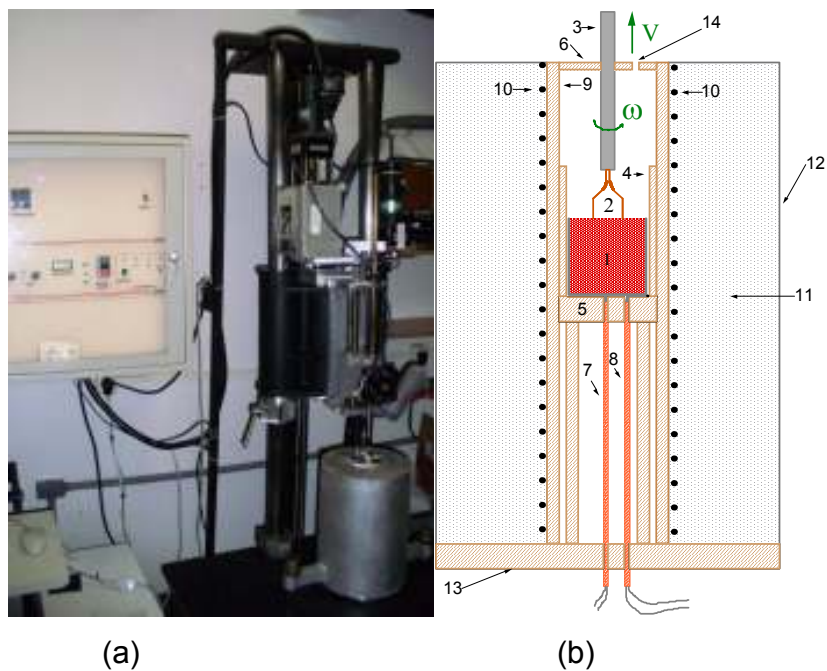


Figura 3.2 – (a) Forno de crescimento de cristais, por fusão, do Laboratório de Cristalografia e Materiais do IF/UFG e (b) [30] seu diagrama esquemático com destaque para 1. Cadinho, 2. cristal, 3. dedo-frio, 4. tubo cerâmico, 5. base de sustentação do cadinho, 6. tampa, 7. termopar de monitoramento, 8. termopar de controle, 9. parede cerâmica interna, 10. resistência de Kanthal, 11. isolamento térmica, 12. parede metálica externa, 13. base cerâmica, 14. janela de observação.

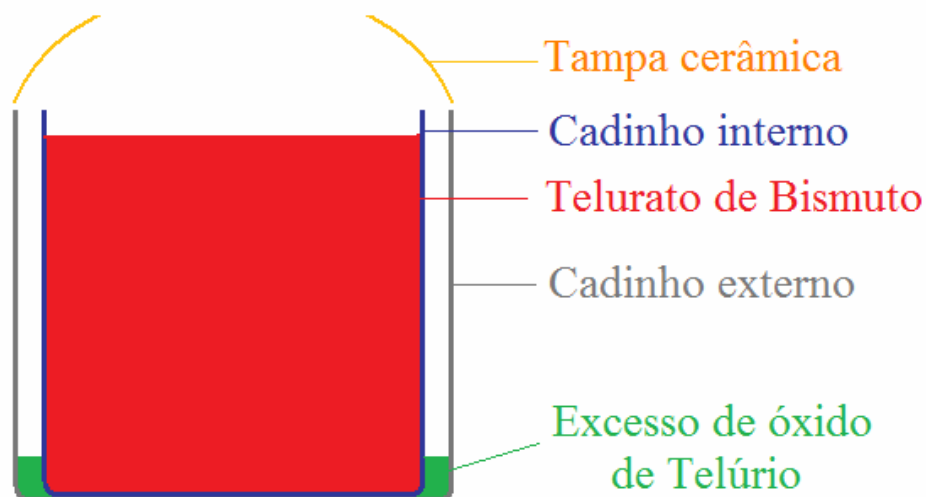


Figura 3.3 – Ilustração do sistema de cadinho duplo utilizado para se criar uma atmosfera de óxido de telúrio próxima a interface de crescimento dos cristais.

3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X consiste numa ferramenta fundamental para os estudos cristalográficos. Ela ocorre devido ao espalhamento construtivo de um feixe de raios-X pelos planos cristalinos de um cristal. A difração de raios-X ocorre porque os planos cristalinos possuem espaçamento da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X.

A forma mais simples de explicar a difração de raios-X por cristais é aquela proposta por Bragg. A idéia básica está representada na figura 3.4, onde vê-se um feixe estreito de raios-X incidindo obliquamente sobre os planos cristalinos de um cristal, separados por uma distância d . O ângulo de incidência entre o feixe e o plano é θ . Os feixes espalhados em O e P apresentarão interferência construtiva se estiverem em fase. Para isto, é necessário que a distância total percorrida em ambos os casos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Considerando que os caminhos percorridos pela radiação espalhada por dois planos adjacentes diferem por $2d\sin\theta$, comprimento das linhas mais grossas mostradas na figura 3.4, então a condição para interferência construtiva pode ser expressa como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação. Esta é a chamada equação de Bragg.

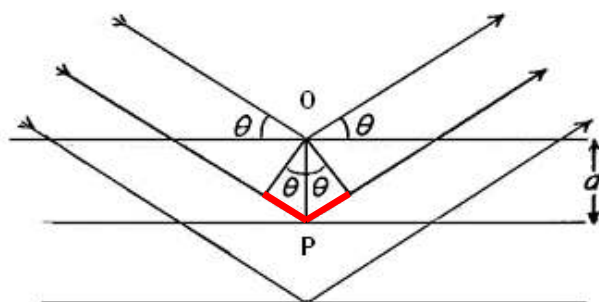


Figura 3.4 – Esquema para explicar a difração de raios-X por cristais, conforme proposto por Bragg. [32]

Difração de raios-X, pelo método do pó – Esta é a técnica corrente para análise por difração de raios-X de material policristalino. Neste caso a amostra é constituída pelo pó do material cristalino, procurando assegurar que os cristalitos estejam aleatoriamente orientados, e é utilizado um feixe de raios-X monocromático. A Figura 3.5 mostra uma representação do arranjo de medidas para esta técnica. Um feixe de radiação é gerado em um tubo de raios-X (*S*), passa pelo colimador *A* e incide na amostra sobre o suporte em *C*. O feixe difratado passa pela fenda *F* e pelo monocromador do feixe de saída *G* e incide no detector *E*. Os suportes da amostra e do detector são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2θ do detector é acompanhado pela rotação de um ângulo θ pela amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração. O contador pode varrer uma faixa angular com velocidade constante ou pode ser posicionado em uma região desejada. A intensidade do feixe difratado é medida por um contador, geralmente de cintilação. A amostra deve ter uma superfície plana. O resultado é um difratograma com as intensidades e os ângulos de Bragg correspondentes (2θ).

Neste trabalho os difratogramas foram coletados à temperatura ambiente usando um difratômetro automático SHIMADZU XRD-6000 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). Foi utilizada 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 2θ entre 5° e até 110° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de coleta de 3 a 5 segundos. A determinação das posições 2θ dos picos de difração foi realizada usando o programa *PowderX* [34].

Os dois principais usos da difração de raios-X pelo método pó neste trabalho foram para verificação dos resultados de síntese do telurato de bismuto por reação no estado sólido e para confirmação da fase única nos cristais crescidos. Fizemos análises por comparação direta dos difratogramas medidos com difratogramas simulados, obtidos com o programa *PowderCell 2.4* [35] e também fizemos uso do método de Rietveld para refinamento de estrutura a partir do programa *GSAS/EXPGUI* [XX]. Além disso, difração de raios-X pelo método de Laue foi utilizada para a orientação

crystallográficas de amostras cristalinas e para avaliação da qualidade estrutural de cristais.

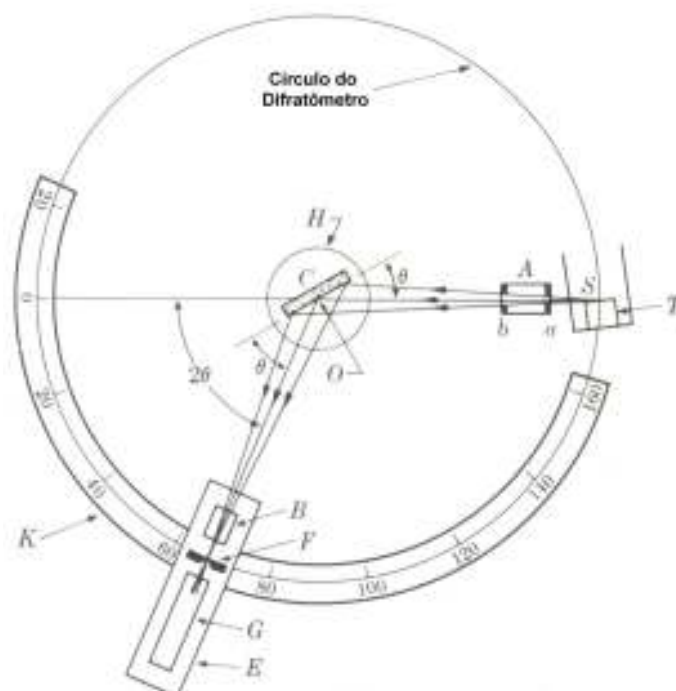


Figura 3.5 – Esquema de um difratômetro de raios-X. [33-modificado]

Método de Rietveld – Este método começou com o trabalho desenvolvido por H. M. Reitveld publicado em 1969 [36] e que sofreu uma série de melhorias nas décadas que se sucederam. É um método de refinamento de estruturas cristalinas com base em dados obtidos por difração de raios-X ou nêutrons pelo método pó. O refinamento é conseguido ajustando-se um modelo estrutural de partida de modo a fazer com que a diferença entre o difratograma calculado e o experimental seja mínima. Para o cálculo da intensidade y_{ci} do difratograma em cada ponto i , utiliza-se a expressão [37]:

$$y_{ci} = \gamma_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_b$$

onde γ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a

multiplicidade da reflexão h , Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função de assimetria do i -ésimo ponto, P_h é a função para correção de orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade de radiação de fundo no i -ésimo ponto.

Com o conjunto de parâmetros acima calcula-se a intensidade para cada ponto do difratograma e compara-se com a intensidade obtida experimentalmente. A partir do método dos mínimos quadrados, determina-se a melhor curva teórica possível variando-se os parâmetros.

Neste trabalho, o método de Rietveld foi utilizado para o refinamento da estrutura cristalina dos cristais de telurato de bismuto crescidos, comprovando que eles apresentam a fase desejada e que ela é única.

Método de Laue – Na técnica de Laue o ângulo de incidência é fixo e a radiação é policromática. O feixe incide sobre um pedaço do cristal e o padrão de difração, é gravado num filme fotográfico. 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 PW1743 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 30 ma. O tempo de exposição para obtenção dos filmes foi de 5 horas. O resultado experimental é comparado com o resultado teórico obtido, para o telurato de bismuto, com o programa LauePattern versão 2.1. [38]

A difração de raios-X pelo método de Laue foi utilizada não só para orientação das amostras cristalinas como para avaliar sua qualidade estrutural. Em todos os casos o plano de incidência para coleta de dados foi o (100), onde, como já dito, o telurato de bismuto possui um plano de clivagem.

3. 4 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Este método baseia-se na análise da diferença de temperatura entre a substância estudada e um material de referência em função da temperatura, estando ambos submetidos a uma mesma rampa de temperatura. As temperaturas diferenciais se devem, normalmente, a transições de fase ou reações entálpicas. Através dos gráficos de DTA pode-se obter informações importantes como pontos de fusão, ebulição, decomposição e transições de fase estruturais. Utilizando micro balanças para pesagem da amostra e da referência, é possível, além do DTA, realizar medidas da variação da massa do material em função da temperatura, que é chamada análise termogravimétrica.

O equipamento utilizado neste trabalho foi o SHIMADZU DTG-60H da Central Analítica do Instituto de Química-UFG, onde os picos ascendentes caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes são endotérmicos. Nas medidas realizadas foi investigado o intervalo desde a temperatura ambiente até 1000°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Usou-se ar sintético como gás de arraste e cadinhos de platina. O cadinho da referência continha óxido de alumínio numa proporção de massa de 1,0 mg de óxido de alumínio para cada 2,4 mg do material estudado, proporção utilizada devido à diferença de capacidade térmica dos materiais a pressão constante.

O método é utilizado, neste trabalho, para avaliar o processo de síntese do telurato de bismuto via reação no estado sólido, investigar a perda de TeO_2 por evaporação e avaliação dos cristais crescidos.

3. 5 – ABSORÇÃO ÓPTICA

Esta técnica se utiliza da característica que alguns materiais transparentes têm de absorver parcialmente radiação eletromagnética que incide continuamente sobre as mesmas. Esta absorção acontece especificamente para comprimentos de onda da radiação incidente que excitam átomos do material em estudo. Para os casos de radiação nas faixas do visível e ultravioleta, esta excitação ocorre entre níveis

eletrônicos. Uma quantidade importante para especificar a absorção e a absorbância (A), definida como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

onde I_0 e I são, respectivamente, as intensidades incidente e que atravessou a amostra; a grandeza T é conhecida como transmitância.

Um espectrofotômetro característico possui, tipicamente, duas fontes de radiação (uma lâmpada de xenônio ou deutério como fonte de radiação ultravioleta e uma lâmpada de tungstênio para a região do visível), um monocromador (rede de difração, utilizada para se incidir radiação com um comprimento de onda desejado sobre a amostra) e um detector (comumente uma fotomultiplicadora).

A partir da medida de absorbância de um material é possível determinar seu coeficiente de absorção óptico. A relação entre a intensidade da luz incidente e transmitida ao longo de um trecho de um material é dada por [39]:

$$-dl = aI_x dx$$

Onde α é o coeficiente de absorção óptico do material. Integrando nos limites do trecho analisado, temos:

$$I' = I_0 e^{-\alpha x}$$

resultado conhecido como Lei de Beer da absorção. Vale ressaltar, no entanto, que uma parte R da luz é refletida em cada interface, levando à:

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x} + I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha x} R^2 e^{-2\alpha x} + \dots$$

onde os termos seguintes referem-se às múltiplas reflexões internas. Esta é uma progressão geométrica cuja soma é:

$$I = I_0 \left[\frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \right]$$

sendo R o coeficiente de reflexão ou reflectância, definido por:

$$R = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2$$

com $n = n_2/n_1$. Se o material estiver imerso no ar, $n_1 = 1$ e $n = n_2$. Substituindo-se $e^{-\alpha x}$ por uma variável auxiliar, obtém-se uma equação do segundo grau cuja solução é:

$$e^{-\alpha x} = \frac{1}{R^2} \left[\frac{-(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right]$$

e com o qual pode-se calcular o coeficiente α de absorção conhecendo-se a espessura x da amostra, a transmitância (ou absorbância) e os índices de refração que permitem calcular o coeficiente de reflexão para incidência normal.

A partir do gráfico do quadrado do coeficiente de absorção do material em função da energia do fóton é possível se obter o GAP óptico do mesmo.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – SINTESE

Um estudo preliminar dos materiais de partida, sem tratamento térmico, sintetizados através de reação no estado sólido e previamente fundidos, foi realizado por análise térmica diferencial, termogravimétrica e difração de raios-X visando investigar o efeito da evaporação parcial do óxido de telúrio e a eventual formação de fases intermediárias. Este estudo foi realizado devido à elevada pressão de vapor do óxido de telúrio, que funde a uma temperatura (733°C) inferior à do óxido de bismuto e do telurato de bismuto, requerendo cuidados específicos para que a composição da fase líquida se mantenha adequada ao crescimento dos cristais.

O resultado da análise por DTA/TG da mistura dos óxidos de bismuto e telúrio, sem reação, é mostrado na figura 4.1. Uma primeira característica a ser notada é o aumento de massa de aproximadamente 0,25% entre aproximadamente 640°C e 760°C. Isto pode ser devido à oxidação de parte do Te^{4+} a Te^{6+} formando o composto Bi_2TeO_6 [18], com captura de oxigênio do ar, caracterizado por uma flutuação na análise térmica do material entre 645°C e 655°C. Como a quantidade de material no cadinho de DTA/TG é pequena, a quase totalidade do material de partida deve reagir durante o aquecimento para formar o telurato de bismuto. No entanto, a fusão começando a uma temperatura (900°C) um pouco menor que aquela típica do cristal (905°C) é uma indicação de que a reação não se completou inteiramente ou houve formação de outras fases. A perda de massa observada é significativa, aproximadamente 0,2% a cada hora entre 760°C e 950°C.

A curva de DTA/TG para o material previamente sintetizado via reação no estado sólido a 750°C, mostrado na figura 4.2, também apresenta aumento de massa entre

aproximadamente 640°C e 760°C, como no caso anterior, mas a perda de massa no intervalo seguinte, de 760°C até a fusão em 900°C, é um pouco menor, indicando que a síntese prévia contribui para a manutenção da estequiometria desejada antes da fusão. Os resultados para o material cristalino obtido a partir da fusão são mostrados na figura 4.3, onde o fenômeno de perda de massa ocorre, principalmente, a partir da fusão em 905°C. Note-se que neste caso não é evidente o fenômeno de oxidação do telúrio acompanhado da formação da fase Bi_2TeO_6 , sugerindo que no material cristalizado a partir do fundido, a valência do telúrio é mais estável.

A figura 4.4 apresenta os resultados de difração de raios-X para as diferentes etapas do processo de síntese por reação no estado sólido. A curva 4.4 (a) é a difração de raios-X da mistura de pós sem tratamento térmico. A curva 4.4 (b) é o resultado após tratamento térmico a 650°C por 18h, onde pode-se observar, em adição aos picos do telurato de bismuto, a presença de picos dos óxidos precursores, demonstrando que a reação não se completou nesta temperatura. Os difratogramas 4.4 (c) e 4.4 (d) correspondem às etapas de síntese a 750°C, por 18h, e 850°C, por 24h, nos quais é possível verificar a ausência de linhas associadas aos óxidos precursores. Isto levou à definição de um programa de síntese em duas etapas, uma a 650°C (24h) e outra a 750°C (24h). No entanto, é evidente a existência de picos não pertencentes ao telurato de bismuto em ambos os difratogramas 4.4 (c) e 4.4 (d). Eles foram identificados como sendo devidos à fase $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, como pode ser visto pela comparação dos picos na figura 4.5. A presença desta fase foi também observada por Pöppel *et al* [17] estudando a síntese da composição 1,0 Bi_2O_3 : 1,0 TeO_2 . Eles observaram que durante o aquecimento as fases $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ podiam aparecer junto com a fase desejada do Bi_2TeO_5 ; porém, após a fusão e resfriamento, estas fases desapareciam, ficando apenas o Bi_2TeO_5 . Este resultado é condizente com o mostrado na figura 4.6, onde é mostrado o difratograma do material cristalizado à partir do fundido.

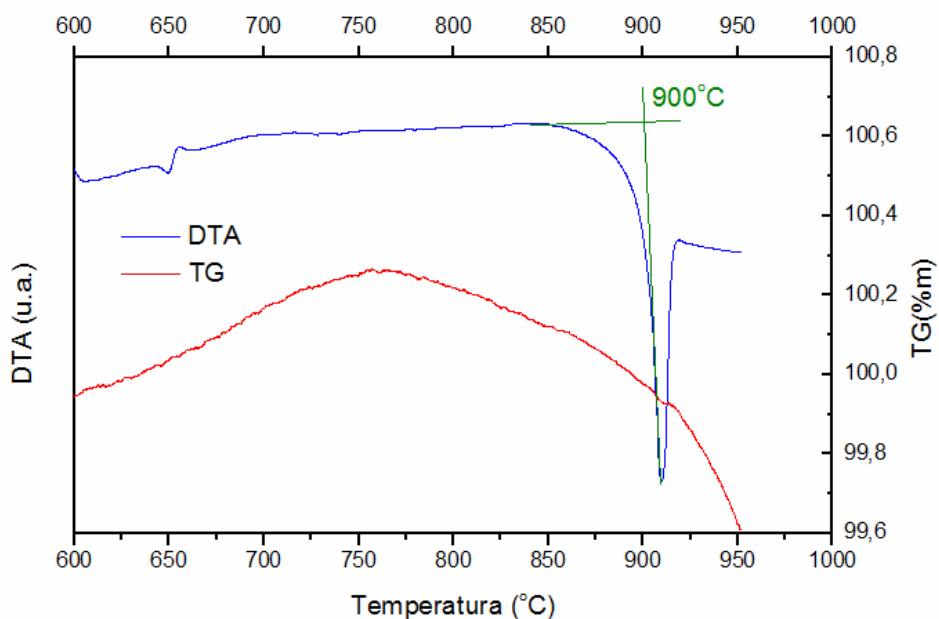


Figura 4.1 – Resultado da medida de DTA/TG para a mistura dos óxidos de bismuto e telúrio com destaque para a temperatura de início de reação a 900°C. O ganho de massa de 0,25% do sistema entre 640°C e 760°C é da absorção de O₂ da atmosfera.

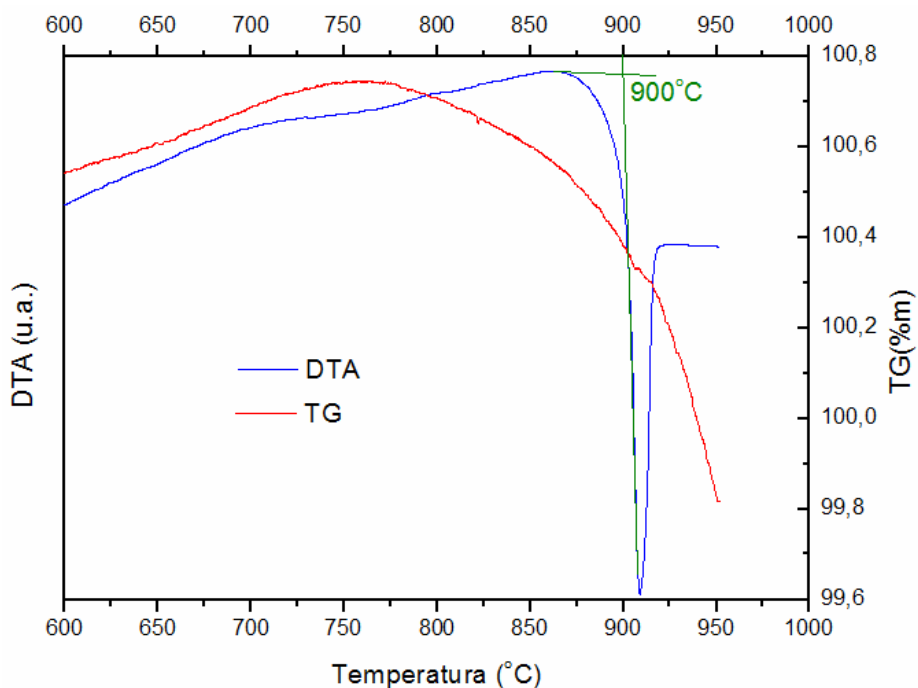


Figura 4.2 – Resultado da medida de DTA/TG do material sintetizado a 750°C com destaque para a temperatura de início de reação a 900°C. O ganho de massa de 0,20% do sistema entre 640°C e 760°C é da absorção de O₂ da atmosfera.

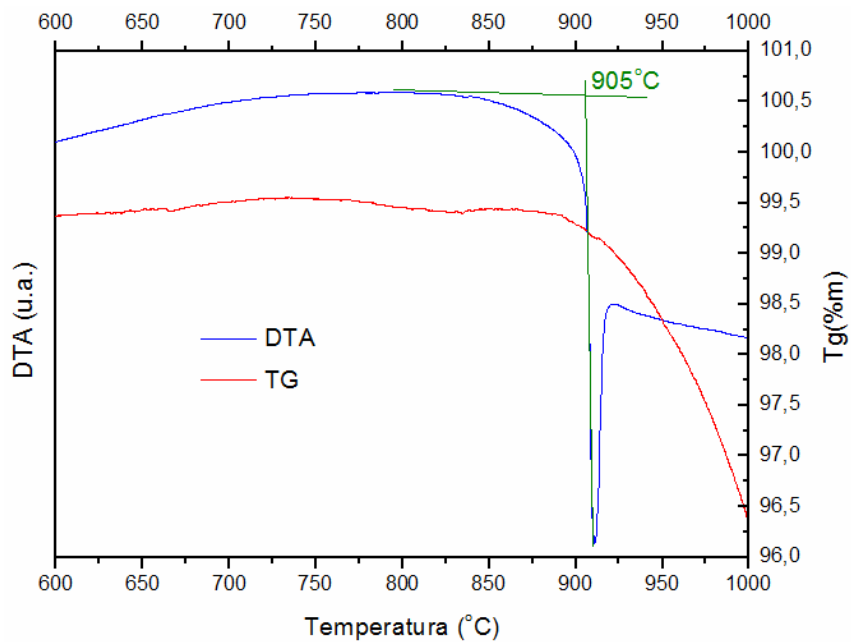


Figura 4.3 – Resultado da medida de DTA/TG do Bi_2TeO_5 com destaque para a temperatura de início de reação a 905°C .

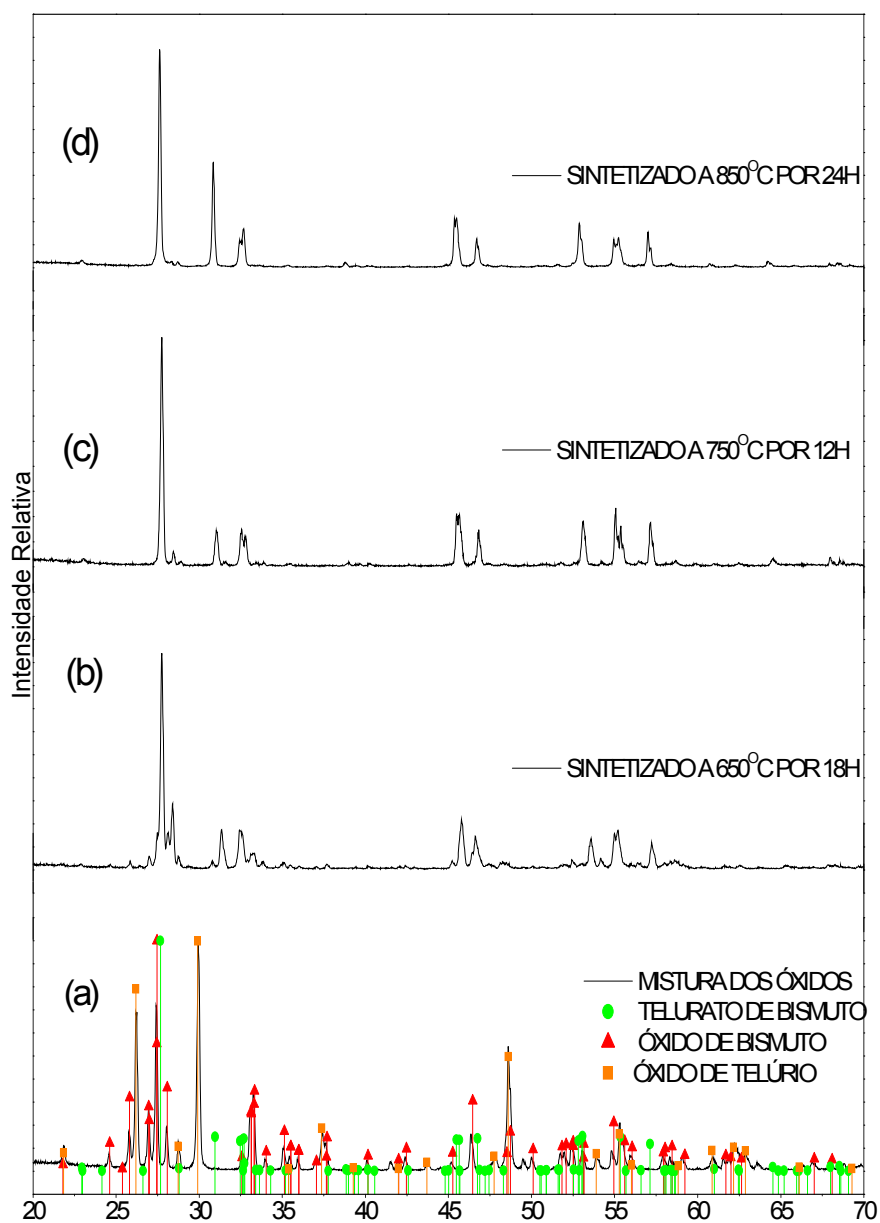


Figura 4.4 – (a) Posições das reflexões de Bragg calculadas para o Bi_2TeO_5 (círculos preenchidos), Bi_2O_3 (triângulos preenchidos) e TeO_2 (quadrados preenchidos) e difratogramas da mistura dos óxidos de bismuto e telúrio, sintetizados (b) a 650°C por 18 h, (c) a 750°C por 12 h e (d) a 850°C por 24 h.

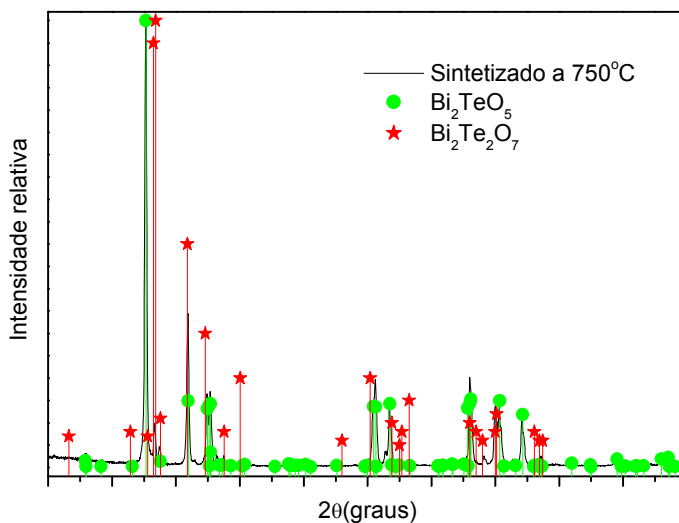


Figura 4.5 – Difratoograma do Bi_2TeO_5 sintetizado por reação no estado sólido, linha contínua, e as posições das reflexões de Bragg calculadas do Bi_2TeO_5 , círculo preenchido, e do $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, estrela preenchida, para comparação.

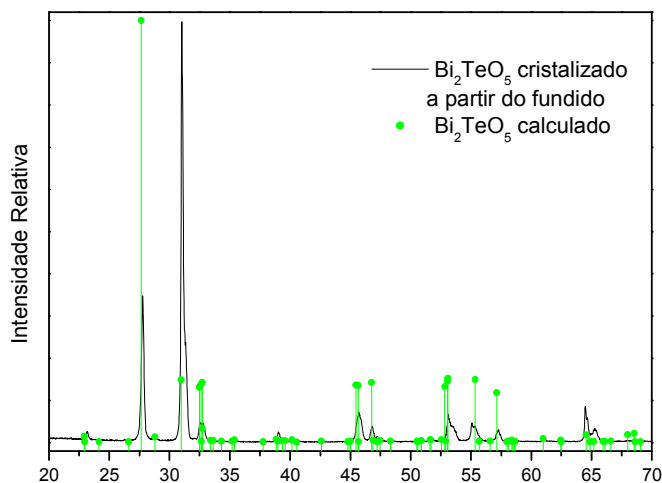


Figura 4.6 – Difratoograma do cristal de Bi_2TeO_5 comparado com os picos calculados. A inversão das intensidades relativas dos picos em $27,61^\circ$, plano (231), e em $30,88^\circ$, plano (400), deve-se à orientação preferencial resultante da prensagem do material para realização da medida. Quando a preparação da amostra para medida é realizada de modo a evitar este efeito, por pulverização do pó em porta amostra amorfo, esta inversão desaparece.

4.2 – CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Neste trabalho realizamos um estudo bastante completo visando obter monocristais de Bi_2TeO_5 . Produzimos as primeiras sementes através da nucleação sobre substratos de platina. Fizemos uma investigação dos principais parâmetros que afetam as condições de crescimento, analisamos a contribuição da composição da fase fundida e da atmosfera de crescimento e verificamos o efeito da rotação e da velocidade de puxamento do cristal. Amostras cristalinas para análise de propriedades foram preparadas através da clivagem, corte e polimento dos cristais crescidos. Apesar das dificuldades inerentes ao crescimento e preparação de amostras deste material, conseguimos obter amostras suficientes para iniciar a investigação das propriedades cristalinas.

Produção de sementes. Iniciamos o crescimento dos cristais de telurato de bismuto usando como sementes algumas lascas de cristais anteriormente preparadas no laboratório. Posteriormente preparamos algumas sementes de melhor qualidade usando, para isto, a nucleação em uma placa de platina. Inicialmente tentamos fazer a nucleação em fios, mas o processo não se mostrou muito eficaz devido à maior dificuldade de obter estabilidade mecânica. A platina foi escolhida devido sua condutividade térmica e, principalmente, por ser inerte na presença do óxido de bismuto, muito reativo. A figura 4.7 mostra o resultado do crescimento de um cristal nucleado em uma chapa dobrada de platina com qualidade suficiente para a produção de sementes.



Figura 4.7 - Cristal de Bi_2TeO_5 crescido a partir da nucleação em uma chapa dobrada de platina. Usado para produção de sementes.

Composição da fase líquida. Foram realizados 23 experimentos de crescimento em diferentes condições. Duas composições diferentes da fase líquida foram testadas: $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,03 \text{TeO}_2$ e $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10 \text{TeO}_2$, isto é, 0,74% e 2,38 % molar em excesso de óxido de telúrio no material de partida. Como pode ser visto do diagrama de fases, figura 2.2, estas composições estão dentro da faixa estreita em que somente a fase Bi_2TeO_5 é formada. Além disto, neste intervalo, o excesso de óxido de telúrio não produz uma redução muito elevada da temperatura de equilíbrio em relação àquela da composição estequiométrica. Isto é importante para manter a estabilidade do crescimento, já que há uma redução contínua no teor de óxido de telúrio devido à evaporação.

As tentativas de crescimento com menor quantidade do excesso de óxido de telúrio foram realizadas visando obter o cristal a partir de uma composição mais próxima da composição estequiométrica. Nesta etapa, pequenos pedaços de cristais anteriormente preparados em nosso laboratório foram utilizados como sementes. Velocidades de puxamento de 0,5 mm/h e rotação de 10 e 15 rpm foram adotadas. Estes experimentos foram importantes para o domínio dos processos experimentais do crescimento de cristais por esta técnica, mas os resultados não foram promissores. Os cristais, mesmo com o abaixamento da temperatura, apresentavam uma redução muito rápida no diâmetro com conseqüente perda de contato com a fase líquida. Isto, possivelmente, ocorre porque a evaporação do TeO_2 , após algum tempo, torna a composição da fase líquida deficiente neste óxido em relação à composição estequiométrica. Apesar de não termos um diagrama de fases confiável para composições menores do que 50% molar de TeO_2 , o formato do diagrama da figura 2.2 sugere que à esquerda do ponto de composição estequiométrica a temperatura de equilíbrio deve diminuir com o aumento do teor relativo de Bi_2O_3 . Assim, durante o crescimento, devido à perda contínua de TeO_2 , a temperatura de equilíbrio vai se reduzindo progressivamente até tornar o líquido sub-resfriado, o que explicaria a redução do diâmetro e a perda do contato cristal/líquido. A figura 4.8 mostra os resultados de dois experimentos realizados sob estas condições.

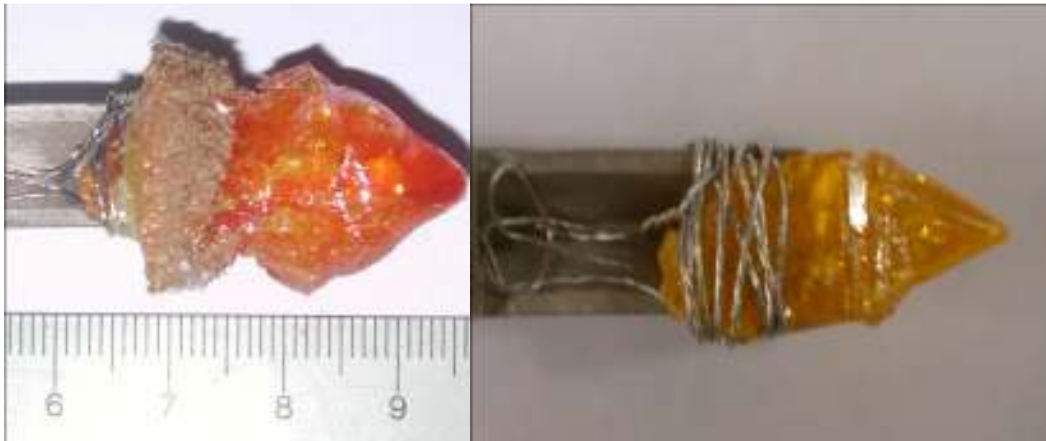


Figura 4.8 - Cristais crescidos a partir da composição $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,03 \text{TeO}_2$, com velocidade de puxamento de $0,5 \text{ mm/h}$ e rotação de 10 rpm (Bi_2TeO_5 -004, à direita) e 15 rpm (Bi_2TeO_5 -005, à esquerda).

Na tentativa de compensar o efeito de perda de TeO_2 por evaporação, usamos além do excesso de $0,74\%$ molar do óxido, uma configuração de duplo cadinho, como mostrado esquematicamente na figura 3.3. No entanto, dificuldades semelhantes à da situação anterior, mas agravadas, foram verificadas. Nesta configuração, apesar de tentativas sistemáticas, conseguimos apenas pequenos cristais, muito finos e curtos. A perda de contato sólido/líquido ocorria poucas horas após iniciado o processo de puxamento. Velocidades de puxamento de $0,8$ e $0,4 \text{ mm/h}$ foram testadas. A rotação foi mantida em 15 rpm em todos estes testes. Há duas possíveis causas para este comportamento. De um lado, o cone cerâmico colocado para limitar o fluxo de vapor diminui o gradiente de temperatura, reduzindo o fluxo de calor para fora da interface cristal/líquido, limitando a taxa de crescimento. De outro lado, há o efeito da diferença na pressão de vapor entre o excesso de TeO_2 do segundo cadinho e a interface de crescimento. Ocorre que o excesso de TeO_2 ficou limitado ao fundo do segundo cadinho, onde a temperatura é cerca de 100°C maior do que a da interface de crescimento; assim, na região da interface o TeO_2 está a uma pressão de vapor menor do que aquela onde ele é produzido, alterando a condição de equilíbrio dinâmico líquido/vapor e favorecendo a dissolução de parte do excesso de óxido de telúrio na solução de crescimento. Isto diminui a temperatura de equilíbrio da fase líquida até, eventualmente, torná-la sub-resfriada. O uso desta configuração de duplo cadinho pode

ter a eficácia desejada se o líquido no cadinho externo ficar no mesmo nível da interface cristal/líquido do cadinho central. Esta configuração será testada na sequência do trabalho.

Os vários experimentos seguintes foram realizados usando a composição $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10 \text{TeO}_2$, que mostrou-se, nesta etapa, a mais favorável para o crescimento do Bi_2TeO_5 , em concordância com trabalhos anteriores [3, 4, 6, 22].

Rotação e puxamento. Usando a composição de partida $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10 \text{TeO}_2$ foram realizados alguns testes variando a velocidade de puxamento e de rotação. Para as condições do gradiente térmico de nosso sistema, cerca de $35^\circ\text{C}/\text{cm}$, velocidades de puxamento entre 0,1 e 0,3 mm/h mostraram-se mais adequadas. A velocidade de rotação é um parâmetro crítico no crescimento destes cristais devido à acentuada clivagem do plano (100). Assim, realizamos alguns testes com velocidade de rotação menor, de 5 rpm. Neste caso, os cristais apresentaram uma camada externa opaca, envolvendo a parte interna parcialmente transparente. Isto sugere que a baixa rotação favorece a formação de uma camada na superfície do líquido com composição mais pobre em óxido de telúrio e, em consequência, com temperatura de equilíbrio mais elevada. Esta camada, constitucionalmente super-resfriada, forma uma casca policristalina em torno do cristal na medida em que ele vai sendo puxado. O desenho à esquerda na figura 4.9 ilustra este comportamento e a fotografia à direita mostra a camada em um cristal crescido com rotação de 5 rpm. Portanto, velocidades de rotação maiores são requeridas para evitar a estagnação desta camada e seu efeito de degradação da qualidade cristalina. Porém, velocidades muito maiores podem levar à ocorrência de clivagem durante o crescimento.

Nosso esforço para dominar o processo de crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 apresentou resultados satisfatórios, apesar de ainda ser necessário trabalho adicional para obtenção de monocristais de maiores dimensões e qualidade otimizada. Nas condições atuais verificamos que a composição $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10 \text{TeO}_2$ apresentou os melhores resultados, porém a abordagem de duplo cadinho deve ser retomada. Velocidades de puxamento menores que 0,4 mm/h são necessárias em nosso sistema de crescimento. A rotação dos cristais é um parâmetro crítico e velocidades de rotação entre 10 e 15 rpm são recomendadas. Na figura 4.10 são mostrados dois resultados do

crescimento de cristais usando velocidades de puxamento de 0,1 e 0,2 mm/h e rotação 10 e 12 rpm respectivamente. Finalmente a figura 4.11 apresenta um cristal longo crescido com velocidade de 0,2 mm/h e 12 rpm, que apresenta boa qualidade estrutural e será utilizado em caracterizações futuras; são ainda apresentadas amostras cristalinas obtidas da clivagem de outros cristais crescidos e utilizadas em caracterizações preliminares

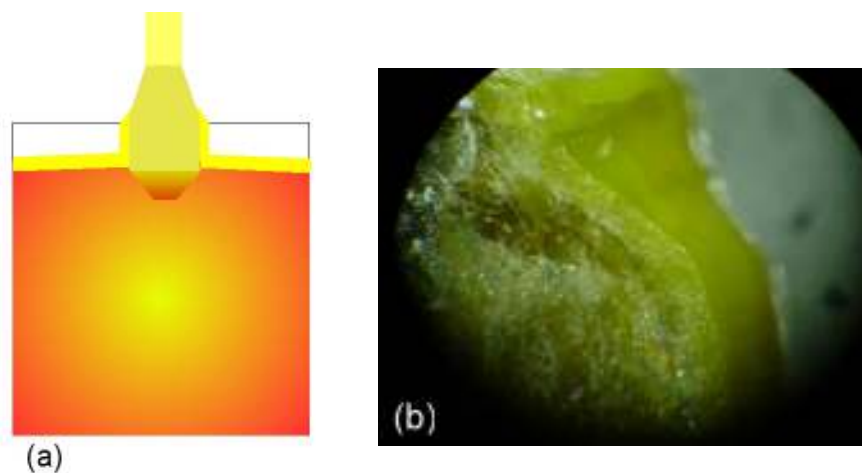


Figura 4.9 - (a) Representação esquemática da formação da camada mais pobre em óxido de telúrio que cristaliza em torno do cristal em puxamento; (b) micrografia destacando a camada externa envolvendo o cristal.



Figura 4.10- Cristais de Bi_2TeO_5 como crescidos. À esquerda, Bi_2TeO_5 -021 crescido com velocidade de puxamento de 0,1 mm/h e rotação de 10 rpm; à direita, Bi_2TeO_5 -025 crescido com velocidade de puxamento de 0,2 mm/h e rotação de 12 rpm.



Figura 4.11 - Acima, cristal Bi_2TeO_5 -026 crescido com velocidades de puxamento de 0,2 mm/h e rotação de 12 rpm; abaixo, amostras cristalinas obtidas por clivagem e usadas nas medidas ópticas preliminares.

4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.3.1 – Refinamento de estrutura

O refinamento de estrutura dos cristais obtidos neste trabalho foi realizado para comprovar que a fase Bi_2TeO_5 foi obtida e é única.

Dois difratogramas foram obtidos para o refinamento Rietveld. No primeiro os dados foram coletados no intervalo entre 5° e 110° com passo de $0,02^\circ$ e 5 segundos de aquisição em cada ponto, utilizando um porta-amostras simples, que requer leve prensagem da amostra durante a preparação. Devido à grande anisotropia do Bi_2TeO_5 , o uso deste tipo de porta-amostra induziu o fenômeno de orientação preferencial, alterando as relações de intensidades entre alguns picos. O resultado do primeiro refinamento, realizados com estes dados, pode ser visto na figura 4.12 onde é nítida a alteração das intensidades relativas das reflexões (0 0 2) e (4 0 0). O melhor resultado de refinamento realizado com estes dados apresentou em um fator de ajuste de 9,647, muito elevado. Um segundo difratograma foi coletado com os mesmos parâmetros,

porém utilizando-se um porta-amostras amorfo antirefletivo, o que eliminou o problema com orientação preferencial. O resultado do refinamento obtido com estes dados é mostrado na figura 4.13 Em ambos os casos, para a correção instrumental foi utilizado o padrão de silício nas mesmas condições de medida. 50 100 2 Θ

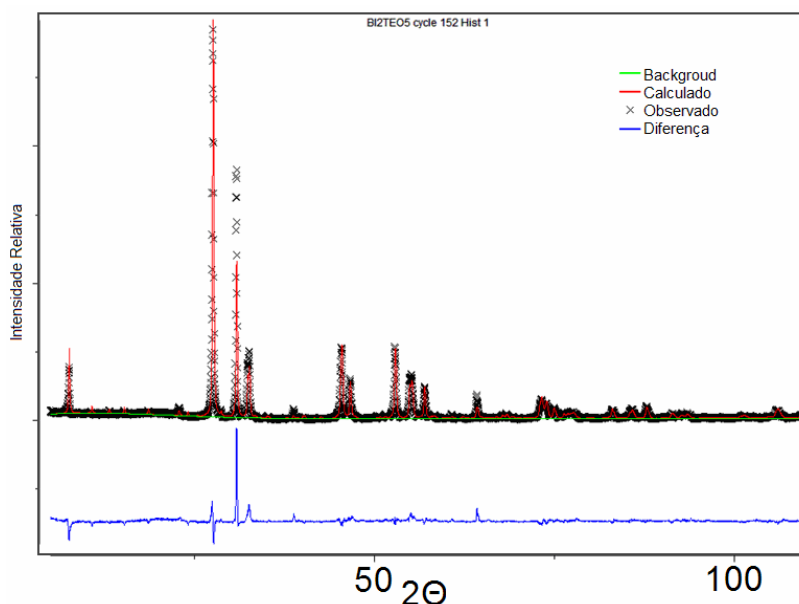


Figura 4.12 – Resultado do refinamento Rietveld do Bi₂TeO₅ com difratograma obtido com porta-amostras simples.

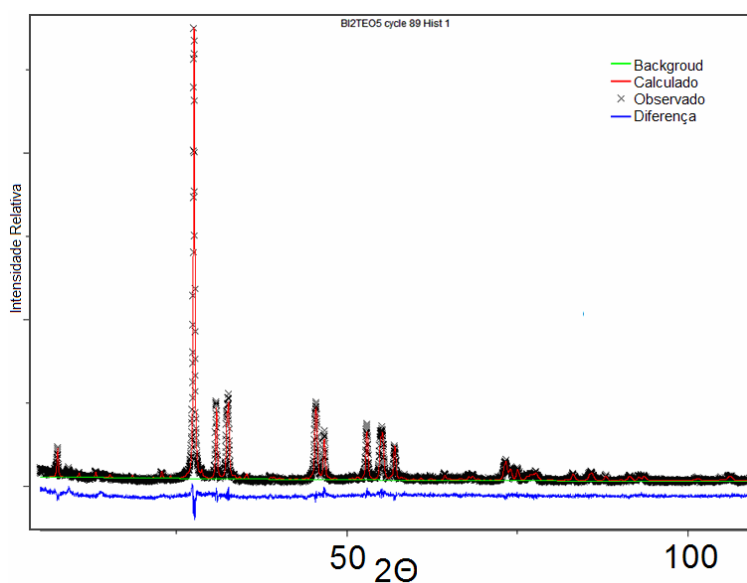


Figura 4.13 – Resultado do refinamento Rietveld do Bi₂TeO₅ com difratograma obtido com porta-amostras antirefletivo de dispersão.

Note-se que em ambos os refinamentos todas as reflexões de Bragg medidas são previstas pelo modelo teórico da fase Bi_2TeO_5 , o que comprova a existência desta única fase no material analisado. A tabela 4.1 apresenta as reflexões de Bragg (calculadas e medidas) e os respectivos índices de Miller do Bi_2TeO_5 , segundo o refinamento Rietveld. À exceção do pico em $106,13^\circ$, plano (10 3 3), onde a divergência entre as reflexões de Bragg medida e calculada é de $0,39^\circ$, a variação entre as posições medidas e calculadas das reflexões de Bragg é inferior a $0,1^\circ$, mostrando a boa convergência dos resultados teórico e experimental.

Tabela 4.1 – Ângulos de Bragg calculados no refinamento Rietveld ($2\Theta_{\text{BC}}$) e medidos experimentalmente ($2\Theta_{\text{BM}}$), bem como os índices de Miller (hkl) correspondentes para o Bi_2TeO_5 .

$2\Theta_{\text{BC}}$	$2\Theta_{\text{BM}}$	hkl	$2\Theta_{\text{BC}}$	$2\Theta_{\text{BM}}$	hkl
$7,67^\circ$	$7,61^\circ$	(1 0 0)	$68,41^\circ$	$68,40^\circ$	(0 12 0)
$10,80^\circ$	$10,73^\circ$	(0 2 0)	$73,25^\circ$	$73,34^\circ$	(6 3 3)
$13,23^\circ$	$13,19^\circ$	(1 2 0)	$73,96^\circ$	$73,94^\circ$	(8 0 2)
$15,31^\circ$	$15,26^\circ$	(2 0 0)	$75,00^\circ$	$74,96^\circ$	(2 9 3)
$18,58^\circ$	$18,62^\circ$	(1 1 1)	$76,36^\circ$	$76,38^\circ$	(4 0 4)
$22,90^\circ$	$22,88^\circ$	(2 1 1)	$76,90^\circ$	$76,90^\circ$	(4 12 0)
$24,15^\circ$	$24,10^\circ$	(1 3 1)	$77,21^\circ$	$77,26^\circ$	(0 6 4)
$27,61^\circ$	$27,60^\circ$	(2 3 1)	$77,69^\circ$	$77,74^\circ$	(0 12 2)
$30,88^\circ$	$30,89^\circ$	(4 0 0)	$83,14^\circ$	$83,17^\circ$	(8 6 2)
$32,43^\circ$	$32,46^\circ$	(0 0 2)	$85,83^\circ$	$85,86^\circ$	(4 6 4)
$32,68^\circ$	$32,66^\circ$	(0 6 0)	$88,01^\circ$	$88,04^\circ$	(10 3 1)
$45,49^\circ$	$45,50^\circ$	(4 0 2)	$91,49^\circ$	$91,46^\circ$	(6 9 3)
$45,57^\circ$		(4 6 0)	$92,74^\circ$	$92,82^\circ$	(2 3 5)
$46,68^\circ$	$46,67^\circ$	(0 6 2)	$93,58^\circ$	$93,60^\circ$	(2 15 1)
$52,95^\circ$	$52,95^\circ$	(6 3 1)	$100,88^\circ$	$100,93^\circ$	(8 0 4)
$54,92^\circ$	$54,55^\circ$	(2 3 3)	$101,40^\circ$	$101,54^\circ$	(8 12 0)
$55,25^\circ$	$55,20^\circ$	(2 9 1)	$104,72^\circ$	$104,88^\circ$	(8 4 4)
$57,00^\circ$	$57,03^\circ$	(4 6 2)	$106,13^\circ$	$106,52^\circ$	(10 3 3)
$64,31^\circ$	$64,34^\circ$	(8 0 0)	$109,31^\circ$	$109,34^\circ$	(6 3 5)
$67,85^\circ$	$67,90^\circ$	(0 0 4)			

Os parâmetros estatísticos de qualidade do refinamento Rietveld foram

$$\begin{aligned} R_{\text{wp}} &= 0.1475 \\ \chi^2_{\text{r}} &= 2.922 \end{aligned}$$

onde R_{wp} e χ^2_r são coeficiente de confiabilidade ponderado e o “goodness of fit” (o melhor ajuste possível), respectivamente, e são representados por:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \text{ e } \chi^2_r = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \text{ com } R_{exp} = 100 \left[\frac{(N-P)}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right]^{1/2}$$

sendo y_{oj} a intensidade observada para cada ponto do difratograma, y_j a intensidade calculada para cada ponto do difratograma, w_j o peso, N o número de pontos efetivamente utilizados no refinamento, P o número de parâmetros refinados e R_{exp} o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . O valor ideal para o χ^2_r é 1, de modo que o valor de 2,992 obtido é um resultado razoável, indicando um difratograma teórico muito próximo do experimental, como já observado na figura 4.10.

A comparação entre os valores calculados neste trabalho e aqueles da referêncica [5] para os parâmetros de rede (a , b e c), o volume (V) da célula unitária e as coordenadas atômicas estão apresentadas na tabela 4.2. São ainda apresentadas as variações percentuais entre os parâmetros de rede e volume tabelados e calculados. A maior variação percentual entre parâmetros de rede é de 0,18% (parâmetro a), o que confirma uma boa convergência entre os parâmetros de partida e refinados. A tabela 4.3 apresenta as coordenadas fracionárias da referêncica citada e calculados neste trabalho.

Tabela 4.2 – Parâmetros de rede do Bi_2TeO_5 calculados por Mercurio et al [5] e calculados neste trabalho.

Parâmetros	De partida [5]	Calculados neste trabalho	Difereça %
a (Å)	11,602 ± 0,002	11,582 ± 0,001	0,18%
b (Å)	16,461 ± 0,003	16,450 ± 0,001	0,07%
c (Å)	5,523 ± 0,001	5,522 ± 0,001	0,02%
V (Å ³)	1054,8 ± 0,6	1052,0 ± 0,3	0,27%

Tabela 4.3 – Coordenadas fracionárias da estrutura cristalina do Bi_2TeO_5 calculadas por Mercurio et al [5] e neste trabalho.

Átomo	De partida [5]			Calculadas neste trabalho		
	x	y	z	x	y	z
Bi1	0,3919(2)	0,0855(2)	0,477(2)	0,3882	0,0893	0,590
Bi2	0,1247(3)	0,25	0,506(2)	0,1255	0,25	0,627
Bi3	0,3774(3)	0,25	0,021(2)	0,3762	0,25	0,139
Te1	0,1336(3)	0,0804(3)	0	0,1313	0,0852	0
O1	0,269(4)	0,042(3)	0,14(1)	0,246	0,063	0,144
O2	0,5	0	0,30(1)	0,5	0	0,27
O3	0,071(4)	0,149(3)	0,21(1)	0,046	0,140	0,417
O4	0,294(6)	0,25	0,33(2)	0,236	0,25	0,578
O5	0,471(4)	0,158(3)	0,16(1)	0,479	0,128	0,337
O6	0,200(4)	0,161(3)	0,78(1)	0,166	0,127	0,983

4.3.2 – Laue

A figura 4.14 apresenta o resultado da difração de raios-X pelo método Laue para um de cristal de Bi_2TeO_5 . O registro foi obtido por reflexão com o feixe incidindo perpendicular ao plano de clivagem (100). O padrão de difração apresenta pontos bem definidos, característicos de uma estrutura monocristalina de boa qualidade, uma vez que uma rede deformada cria um padrão com halos e policristais, um padrão com círculos concêntricos. As orientações cristalográficas dos demais planos são também mostradas na figura 4.14.

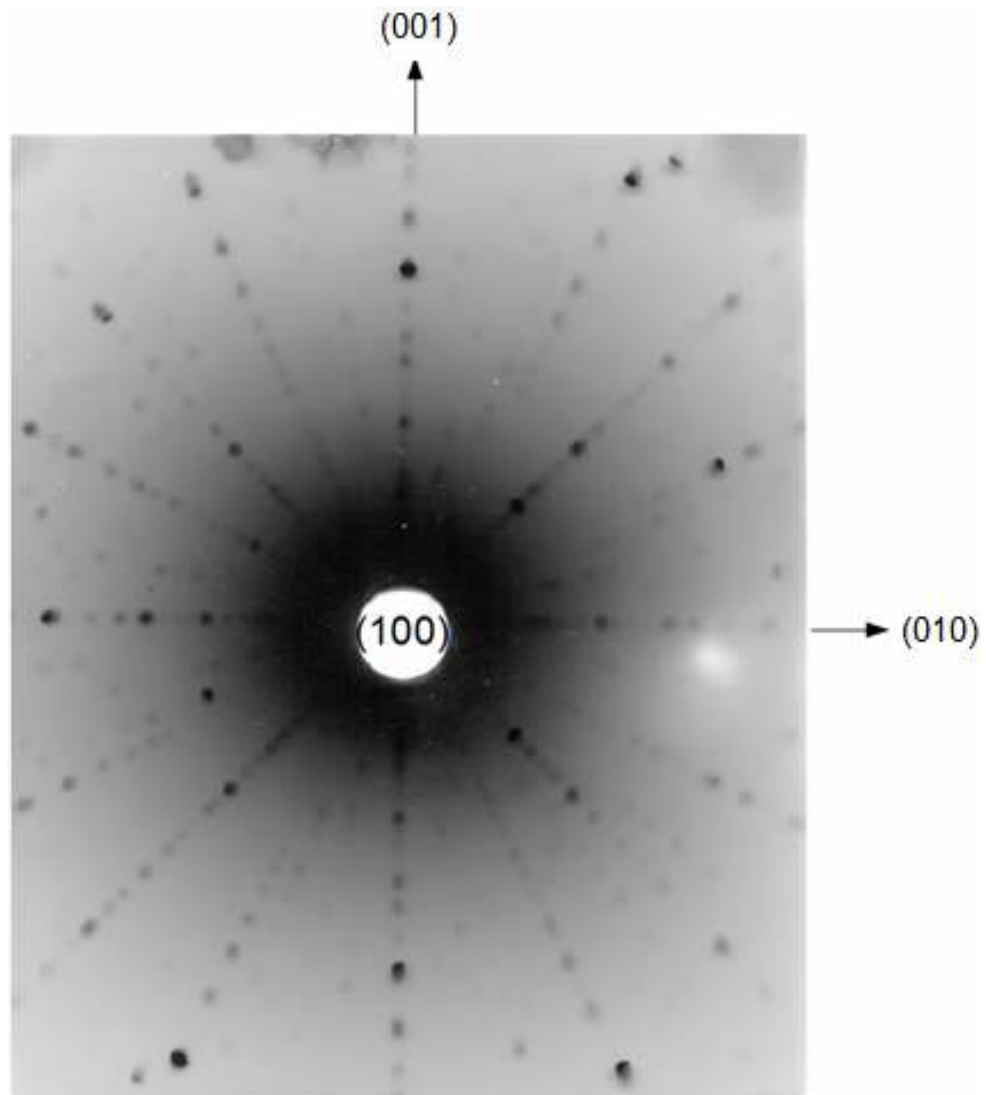


Figura 4.14 – Padrão de difração do Bi_2TeO_5 pelo método Laue obtido por reflexão de feixe perpendicular ao plano (100). As setas vertical e horizontal indicam a direção dos planos (001) e (010) respectivamente.

4.4 – ABSORÇÃO ÓPTICA

Foram coletados dados com um espectrometro UV/Vis T80+ da PG Instruments do IF/UFG, com tempo de resposta de 0,2 s, num intervalo entre 380 e 1100 nm, usando uma amostra de $0,0389 \pm 0,0005$ cm de espessura. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.15. Földvári *et al* [6] mediram o espectro de transmissão

óptica do telurato de bismuto puro, verificando que o material apresenta boa transparência na região de comprimento de onda entre 400 nm e 7000 nm. Este resultado é condizente com o espectro de absorção medido neste trabalho, o qual nos mostra também que a borda de absorção ocorre a partir de 400 nm.

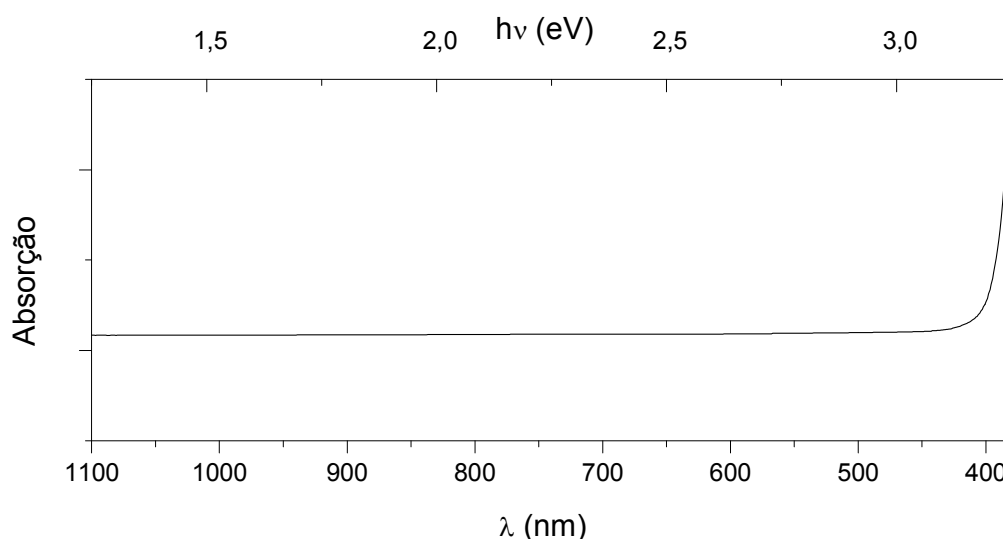


Figura 4.15 – Espectro de absorção do Bi_2TeO_5 .

O coeficiente de absorção óptica do material é calculado como indicado na seção 3.5. Para os cálculos de α foi utilizado um programa computacional desenvolvido para este fim. Para descontar a reflexão, os coeficientes foram calculados usando a curva de dispersão para n_1 dada na ref. [21]; este índice de refração foi utilizado porque as medidas foram realizadas ao longo da direção [1 0 0] e foi considerada incidência normal. O resultado é mostrado na figura 4.16

Finalmente, a partir do gráfico do quadrado do coeficiente de absorção *versus* a energia da radiação incidente, apresentado na figura 4.16, foi encontrado o valor da energia do gap óptico do material igual a 3,2 eV, um valor alto que justifica a transparência do material na região do visível. O gap de 3,2 eV é típico de materiais dielétricos óxidos, como pode ser visto na tabela 4.4.

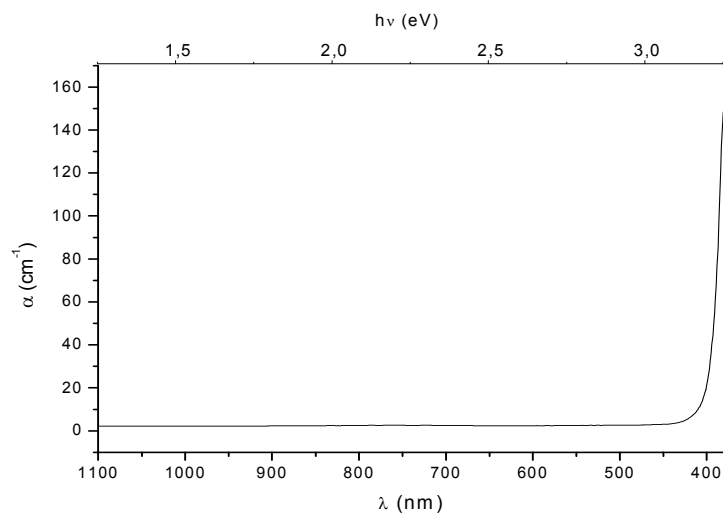


Figura 4.16 – Coeficiente de absorção óptica do Bi_2TeO_5 .

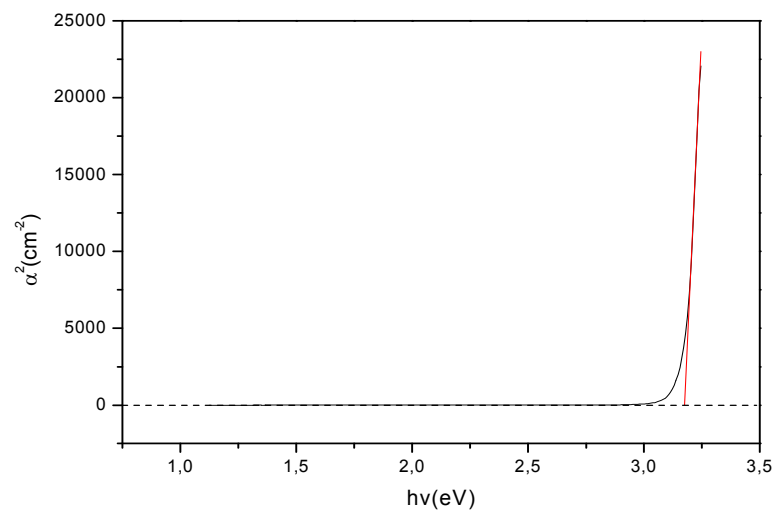


Figura 4.17 – Gráfico do quadrado do coeficiente de absorção óptica do Bi_2TeO_5 em função da energia da luz emitida. Em evidência (vermelho) a projeção linear da linha da borda de absorção sobre a curva de absorção.

Tabela 4.4 – Valor de gap de alguns materiais óxidos dielétricos.

Óxido dielétrico	Gap
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	3,54[40]
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,04[40]
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	2,4[41]
$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$	3,1[42]
ZnO	3,24[43]

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Um estudo sistemático das condições de crescimento de cristais de Bi_2TeO_5 pelo método de Czochralski foi realizado. Determinamos condições adequadas para seu crescimento, crescemos cristais com boas dimensões, obtivemos amostras com boa qualidade óptica e fizemos a caracterização preliminar dos cristais.

Duas composições de partida, com excesso de óxido de telúrio, foram testadas, $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,03\text{TeO}_2$ e $1\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1,10\text{TeO}_2$, sendo que a segunda composição mostrou mais apropriada. Mesmo com o uso de TeO_2 em excesso, a síntese via reação no estado sólido do Bi_2TeO_5 a partir dos precursores Bi_2O_3 e TeO_2 , antecedendo à fusão, mostrou-se necessária para minimizar a perda de TeO_2 por evaporação.

Os cristais de Bi_2TeO_5 foram crescidos no ar com velocidades de puxamento entre 0,1 e 0,8 mm/h e rotação entre 5 e 12 rpm. Nossos resultados demonstraram que velocidades de puxamento entre 0,1 e 0,4 mm/h são requeridas em nosso sistema de puxamento. Velocidades de rotação muito baixas, como 5 rpm, mostraram-se inadequadas pois podem levar a um efeito de super-resfriamento constitucional pela formação de uma camada superficial com deficiência de TeO_2 . Assim velocidades entre 10 e 15 rpm devem ser preferidas.

Difração de raios-X pelo método do pó e por Laue, comprovaram que a fase cristalina obtida é mesmo a do Bi_2TeO_5 e demonstraram a boa qualidade de amostras produzidas. Medida de absorção óptica comprovou a ampla janela de transmissão do cristal de 400 e 1100 nm e permitiu calcular e publicar pela primeira vez o seu gap óptico; nenhuma banda que pudesse ser atribuída a impurezas não intencionais foi observada no espectro óptico.

Além da formação acadêmica, este estudo é importante porque representa uma contribuição inédita ao esforço para preparação de novos materiais no Brasil. Este é o primeiro estudo sistemático sobre crescimento de cristais de telurato de bismuto no Brasil, sendo nosso grupo o terceiro no mundo a crescer monocristais deste material pelo método de Czochralski.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – FREJLICH, J. “Fundamental Concepts, Holographic Recording and Materials Characterization”. Photorefractive Materials, Willey, New York, 2007.
- [2] – BUSE, K. “Light-induced charge transport process in photorefractive crystals I: Models and experimental methods”. Applied Physics B, Vol. 64, páginas 273-291, 1997.
- [3] – FÖLDVÁRI, I; PÉTER, A; SZAKÁCS, O; MUNOZ, A. “Improvement in quality and performance of photorefractive Bi_2TeO_5 ”. Journal of Crystal Growth, vol. 198, páginas 482-486, 1999.
- [4] – KUMARAGURUBARAN, S; KRISHNAMURTHY, D; SUBRAMANIAN, C; RAMASAMY, P. “Synthesis, growth and characterization of bismuth tellurite crystals”. Journal of Crystal Growth, vol. 209, páginas 855-860, 2000.
- [5] – MERCURIO, D; FARISSI, M; FRIT, B; GOURSAT, P. “Etude structurale et densification d'un nouveau materiau piezoelectrique: Bi_2TeO_5 ”. Materials Chemistry and Physics, vol 9, páginas 467-476, 1983.
- [6] – FÖLDVÁRI, I; PÉTER, A; VOSZKA, R. “Growth and properties of Bi_2TeO_5 single crystals”. Journal of Crystal Growth, vol. 100, páginas 75-77, 1990.
- [7] – FÖLDVÁRI, I; LIU, H; POWELL, R. “Investigation of the photorefractive effect in Bi_2TeO_5 ”. Journal of Applied Physics, vol. 71, páginas 5465-5473, 1992.
- [8] – FÖLDVÁRI, I; DENZ, C; PÉTER, A; PETTER, J; VISINKA, F. “Bismuth tellurite – a new material for holographic memory”. Optics Communications, vol. 177, páginas 105-109, 2000.
- [9] - PETER, A; SZAKÁCS, O; FÖLDVÁRI, I; BENCS, L; MUNOZ, A. “Dopants In Photorefractive Bismuth Tellurite Bi_2TeO_5 Crystals”. Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 9, páginas 1067-1073, 1996.
- [10] - FÖLDVÁRIA, I; KAPPERS, L; BARTRAM, R; PÉTER, A. “Photochromic effects in $\text{Bi}_2\text{TeO}_5\text{:Cr}$ crystals”. Optical Materials, vol. 10, páginas 47–53, 1998.
- [11] – FÖLDVÁRI, I; SOSA, R; WATTERICH, A; MUNOZ, A; MAILLARD, R; KUGEL, G. “Photoluminescence of Er^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystals”. Journal of Luminescence 111, páginas 25–35, 2005.

- [12] - FÖLDVÁRI, I; BARALDI, A; CAPELLETTI, R; MAGNANI, N; SOSA, R; MUNOZ, A; KAPPERS, L; WATTERICH, A. "Optical absorption and Luminescence of Ho^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystal". *Optical Materials*, vol. 29, páginas 688–696, 2007.
- [13] - FÖLDVÁRI, I; HORN, W; DENZ, C. "Holographic data storage in photorefractive bismuth tellurite". *Journal of Physics D: Applied physics*, vol 41, páginas 107-116, 2008.
- [14] – LEVIN, E; ROTH, R. "Polymorphism of Bismuth Sesquioxide. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi_2O_3 ". *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, Vol 68A, No. 2, páginas 197-206, 1964.
- [15] - FRIT, B; JAYMES, M; PEREZ, G, et al. "Binary system Bi_2O_3 - TeO_2 at 750 degrees c". *Revue De Chimie Minerale*, vol. 8, página 453, 1971.
- [16] - KIKUCHI, T; KITAMI, Y; YOKOYAMA, M. "Pseudo-binary system Bi_2O_3 - TeO_2 in air". *Journal of Materials Science*, vol. 24, páginas 4275-4278, 1989.
- [17] – PÖPPL, L; SZALLE, Z. "Reactions and phases within the TeO_2 -rich part of the Bi_2O_3 - TeO_2 system, the non-equilibrium phase diagram". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74, páginas 375–386, 2003.
- [18] – UDOVIC, M; VALANT, M; SUVOROV, D. "Formation and decomposition of the Bi_2TeO_6 compound". *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, páginas 953–958, 2004.
- [19] – OK, K; BHUVANESH, N; HALASYAMANI, P. " Bi_2TeO_5 : Synthesis, Structure and Powder Second Harmonic Generation Properties". *Inorganic Chemistry*, vol. 40, páginas 1978-1980, 2001.
- [20] – DOMINIÁK-DZIK, G; RYBA-ROMANOWSKI, W; LISIECKI, R; AND I. FÖLDVÁRI, I "Spectroscopic properties of a $\text{Tm}^{3+}:\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ single crystal". *Crystal Research and Technol*, vol. 42, No. 12, páginas 1335 – 1340, 2007.
- [21] – MANDULA, G; KOVÁCS, L; PÉTER, Á; HARTMANN, E. "Refractive index measurements on bismuth tellurium oxide (Bi_2TeO_5) single crystal". *Optical Materials*, vol. 1, páginas 161-164, 1992.
- [22] – KUMARAGURUBARAN, S; KRISHNAMURTHY, D; SUBRAMANIAN, C; KAMASAMY, P. "Investigations on the growth of Bi_2TeO_5 and TeO_2 crystals". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 197, páginas 210-215, 1999.

- [23] - BENCS, L; SZAKÁCS, O. "Investigations on the determination of chromium dopant in bismuth tellurite single crystals by graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochimica Acta, Part B*, vol. 52, páginas 1483-1496, 1997.
- [24] - Bencs, L; Szakácsa, O; Kántor, T; Varga, I; Bozsai, G. "Determination of chromium, molybdenum and vanadium dopants in bismuth tellurite optical crystals by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry". *Spectrochimica Acta, Part B*, 55, páginas 883-891, 2000.
- [25] - BENCS, L; SZAKÁCS, O; KÁNTOR, T. "Determination of erbium and neodymium dopants in bismuth tellurite optical crystals by graphite furnace atomic spectrometry techniques". *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 54, páginas 1193-1206, 1999.
- [26] - FÖLDVÁRI, I; MUNOZ, A; CAMARILLO, E; PÉTER, Á; SOZA, R. "Basic optical absorption of Er in Bi_2TeO_5 single crystals". *Optical Materials* 14, páginas 137-144, 2000.
- [27] - LISIECKI, R; DOMINIAK-DZIK, G; RYBA-ROMANOWSKI, W; FÖLDVÁRI, I; PÉTER, Á. "Energy transfer and up-conversion in Bi_2TeO_5 crystals co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ". *Optical Materials*, vol. 31, páginas 306–310, 2008. *APPLIED PHYSICS* 101, 113535, 2007.
- [28] – FU, S; OZOE, H. "Characteristics in growth of Bi_2TeO_5 single crystals by a floating zone". *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, Vol 10, páginas 107-116, 2001.
- [29] - HONGBING CHEN , RONGSHENG LI, CONGXIN GE, XIANG GE, WEI XU. "Bridgman growth of bismuth tellurite crystals". *Materials Letters*, vol. 59, páginas 3608 – 3610, 2005.
- [30] – SANTOS, T. "Síntese, crescimento e caracterização de cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopados com nióbio", IF-UFG, 2004.
- [31] – BRICE, J.. "The Growth of crystals from liquids", North-Holland Publish Company, 1973.
- [32] – SKOOG, D.. "Princípios de Análise Instrumental". Editora Bookman, 5ª Edição. 2002.
- [33] – CULLITY, B.. "Elements of x-ray diffraction", segunda edição. Addison Wesley. 1978.

- [34] - DONG, C. "PowerX: windows 95 based program for powder X-ray diffraction data processing". *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, página 838, 1999.
- [35] - KRAUS, W; NOLZE, G. "PowderCell for Windows (Version 2.4)", Federal Institute for materials Research and Testing. Rudower Chanssee 5, 12489, Berlin, Germany.
- [XX] – Gsas/expgui.
- [36] – RIETVELD, H. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 2, páginas 65-71, 1969.
- [37] – SANTOS, C.. "Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen", Instituto de Química, UNESP, 2009.
- [38] – HUANG, X. "LauePt, a graphical-user-interface program for simulating and analyzing white-beam X-ray diffraction Laue patterns". *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, páginas 926-928, 2010.
- [39] – TOWNSEND, P; KELLY, J. "Color centers and imperfections in insulators and semiconductors", Russak & Company, Inc., New York, 1973.
- [40] - LIMA, A; SOUZA, S; LALIĆ, M. "Electronic structure and optical absorption of the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and the $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ scintillators in ultraviolet region: An *ab initio* study". *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 106, páginas 013715-1 – 013715-7, 2009.
- [41] - YAO, W; WANG, H; XU, X; CHENG, X; HUANG, J; SHANG, S; YANG, X; WANG, M. "Photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Applied Catalysis A: General*, vol 243, páginas 185–190, 2003.
- [42] - BASUN, S; COOK, G; EVANS, D. "Direct temperature dependence measurements of dark conductivity and two-beam coupling in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ", *Optics Express* vol 16, páginas 3993-4000, 2008.
- [43] - AKYOL, A; BAYRAMOGLU, M. "Photocatalytic performance of ZnO coated tubular reactor", *Journal of Hazardous Materials*, vol 180, páginas 466–473, 2010.