

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**PRODUÇÃO E ESTUDO DOS DEFEITOS DE MATERIAIS
FOTOSENSÍVEIS COM ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO
SILENITA**

DENISE DE JESUS SANTOS

São Cristóvão - SE

2014

PRODUÇÃO E ESTUDO DOS DEFEITOS DE MATERIAIS
FOTOSSENSÍVEIS COM ESTRUTURA CRISTALINA DO TIPO
SILENITA

DENISE DE JESUS SANTOS

Tese de Doutorado apresentada ao
Núcleo de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de
Sergipe, para obtenção do título de
Doutor em Física.

Orientadora: Zélia Soares Macedo

São Cristóvão - SE

2014

No fundo, alguma coisa me diz que vai dar tudo certo.

Que os caminhos são tortos, mas a chegada é certa.

Que há coisas bonitas esperando lá na frente, se a gente acredita. E eu acredito! Vivo de acreditar.

E acredito que o que importa mesmo, não são as pedras que encontro pelo caminho, mas sim, as flores, que carrego comigo. Dentro do coração.

(Monalisa Macêdo - Il. Shi Shi Nguyễn)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Valdez e Josefa, aos meus queridos irmãos Patrícia, Edson e Livia, minha querida sobrinha Maria Eduarda ao meu amado Marcos Vasconcelos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar força e fé e me manter firme na caminhada.

A minha família pelo apoio, compreensão e carinho que sempre me dedicaram.

A Marcos, pelo incentivo, companheirismo e carinho dedicados a mim.

A Profa. Dra. Zélia Soares Macedo, pela orientação, amizade e confiança.

A Profa. Dra. Luciara Barbosa, Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valério e Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, pelas valiosas dicas e ajuda sempre bem vindas e de suma importância.

Aos amigos da Sala 5-NPGFI-UFS pelas proveitosas discussões, colaborações e momentos de descontração: Adriano, Ana Carolina, Benjamim, Cinthia Marques, Claudiane, Fernanda Carla, Jeânderson Dantas, José Elisandro, Leandro Xavier, Marcos Dullius e Pablo.

As minhas “irmãs” Carolina Abreu, Fabiane, Grazielle, Maria e Suellen pelo carinho e prontidão em me ajudar sempre que precisei e pela amizade.

De maneira muito especial ao meu “irmão”, “tio”, Gustavo (meu braço direito e esquerdo), pela ajuda em todos os momentos que precisei, além de toda atenção, carinho e momentos de descontração. Muitíssimo obrigada “tio Guga”.

Aos colegas e amigos do departamento de Física, grandes companheiros em todos os momentos: Hamona, Marcos Vinícios, Verônica (Barbie), David (Cristo), Nilson Ferreira, Raquel Aline e Tâmara Sibebe.

Aos secretários André, Cláudia, e Álvaro pela atenção e carinho.

Aos técnicos: Adriana, Clifson, Cochiran, e Demerson, pela ajuda sempre presente e pela amizade.

Em fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste objetivo.

Produção científica no período

Artigos:

- **D.J. Santos**, L.B. Barbosa, Z.S. Macedo, “Caracterização elétrica e dielétrica do sistema policristalino $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ”, *Scientia Plena*, **5**, 1 - 7 (2009).
- **D. J. Santos**, L.B. Barbosa, R.S. Silva, Z.S. Macedo, “Fabrication and Electrical Characterization of Translucent $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Ceramics”, *Advances in Condensed Matter Physics*, **2013**, 1 - 7 (2013).

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS E TABELAS	iii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Considerações iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ -BTO).....	3
2.2 Metais de Transição.....	4
2.3 Terras Raras.....	5
2.4 Difratomia de Raios X.....	7
2.5 Método Rietveld de refinamento.....	8
2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X – XAS.....	11
2.7 Espectroscopia de Impedância (IS).....	14
2.7.1 Circuitos Equivalentes: Circuito RC paralelo.....	15
2.7.2 O modelo Brick-Layer.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Preparação dos Pós Cerâmicos.....	20
3.1.1 Método de Síntese do Estado Sólido.....	20
3.1.2 Sinterização.....	22
3.2 Técnicas de Caracterização.....	23
3.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	23
3.2.2 Difratomia de Raios X (DRX).....	24
3.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	24
3.2.4 Método de Arquimedes para determinação de densidade.....	29
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.2.6 Espectroscopia de Impedância.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 Síntese.....	31
4.1.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS).....	38
4.1.1.1 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).....	40
4.1.1.2 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).....	43

4.2	Sinterização.....	53
4.2.1	Caracterização Elétrica.....	57
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
5.1	Conclusões.....	68
5.2	Futuros trabalhos.....	70
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
7.	ANEXOS.....	76

RESUMO

O BTO possui propriedades fotorrefrativas de interesse para aplicações como a holografia em tempo real, a amplificação de luz coerente e processamento de informação óptica, entre outras. O desempenho dos cristais fotorrefrativos depende fortemente dos defeitos criados por impurezas, os quais podem atuar como doadores ou aceitadores de carga. Os defeitos também podem ser inseridos por dopagem a fim de que as propriedades sejam adaptadas ao objetivo desejado. Uma vez que cerâmicas reproduzem bem as características do monocristal e apresentam vantagens de produção em relação aos materiais monocristalinos, como facilidade e baixo custo de processamento, elas se tornam adequadas ao estudo da relação entre defeitos e propriedades neste material. O objetivo deste trabalho foi a produção e caracterização de cerâmicas de Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - BTO) puro e dopado com metais de transição e terras raras, visando o estudo dos defeitos pontuais relacionados com o sítio de ocupação do dopante na matriz do BTO, valência do íon dopante incorporado na matriz cristalina e possíveis mecanismos de compensação de carga associados aos defeitos. Neste trabalho, cerâmicas de BTO foram produzidas por síntese de estado sólido, com calcinação a $700^\circ\text{C}/6\text{h}$, seguida de sinterização a $800^\circ\text{C}/3\text{h}$. Utilizamos como principais técnicas de caracterização a Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Impedância (IS). Foram produzidos pós cerâmicos puros e dopados com Dy, Er, Eu, Cr e Mn e corpos cerâmicos de BTO puros e dopados com Dy, Cr e Mn. Todas as amostras apresentaram a fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. As análises de XAS mostraram a presença de Ti^{4+} e Ti metálico no BTO, resultado que acrescenta detalhes ao modelo de formação do defeito intrínseco neste material. Os metais de transição Cr e Mn apresentaram estados de oxidação $6+$ e $4+$, respectivamente, quando inseridos na matriz de BTO, enquanto os outros elementos apresentaram valência $3+$. Em relação ao sítio ocupado pelos íons dopantes, determinou-se que o Dy tende a ocupar o sítio do Bi^{3+} , enquanto o Er, Eu, Cr e Mn tendem a ocupar o sítio do Ti^{4+} . As medidas de impedância mostraram que nenhuma das amostras dopadas apresentou maior condutividade no escuro do que a amostra pura. Nas amostras dopadas com Mn e Dy que ocupam o sítio do Ti e Bi, respectivamente os mecanismos de transporte de carga são exatamente iguais ao da amostra pura. Na amostra dopada com Cr, ao substituir o sítio do Ti ocorrem mecanismos de compensação de carga que dão origem a novos defeitos no material.

ABSTRACT

Photorefractive BTO presents useful properties for applications such as real-time holography, coherent light amplification and optical information processing, among others. The performance strongly depends on the defects induced by impurities, which can act as charge donors or acceptors. Defects can also be created by doping so that the properties can be adjusted to the desired application. Since ceramic reproduce well the single crystal properties and have advantages such as the simplicity and low cost of processing, they become suitable for the study of the relationship between properties and defects in this material. The subject of this work was the production and characterization of bismuth titanate ceramics ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - BTO) pure and doped with transition metals and rare earths. The study was focused on the point defects related to the site occupancy of the dopant in the BTO matrix, as well as on the valence of the dopant and possible charge compensation mechanisms associated with the defects. In this work, BTO ceramics were produced by solid state synthesis with calcination at $700^\circ\text{C}/6\text{h}$ and sintering at $800^\circ\text{C}/3\text{h}$. The characterization techniques employed were X-ray Diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Impedance Spectroscopy (IS). Undoped and Dy, Er, Eu, Cr and Mn-doped BTO ceramic powders were produced, as well as ceramic bodies undoped and doped with Dy, Cr and Mn. All samples presented single phase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. The XAS analysis revealed the presence of Ti^{4+} and metallic Ti in BTO, a result that adds detail to the model for the formation of intrinsic defects in this material. Transition metals Cr and Mn presented oxidation states $6+$ and $4+$, respectively, when inserted into the BTO matrix, while the other elements present valence $3+$. Concerning the site occupancy, it was determined that the Dy tends to occupy the Bi^{3+} site, while Er, Eu, Mn and Cr tend to occupy the Ti^{4+} site. Impedance measurements showed that none of the doped samples had higher dark conductivity than pure sample. For the samples doped with Mn and Dy, which tend to occupy the Ti and Bi sites, respectively, the charge transport mechanisms are exactly the same as those verified in pure sample. For the Cr-doped sample, the Ti substitution occurs with a charge compensation mechanism that possibly give rise to new defects in the material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Representação da estrutura cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, composta por uma rede de octaedros de Bi-O, conectados a tetraedros TiO_4 . (Representação da estrutura cristalina obtida com <i>software PowderCell</i> , a partir dos dados cristalográficos do banco de dados ICSD).....	3
Figura 2.2:	Densidade de carga radial para orbitais 4f, 5s e 5p (Monteiro, 2005).....	7
Figura 2.3:	Representação da reflexão de raios X por planos cristalinos.....	8
Figura 2.4:	Espectro de absorção de raios X na borda K do selênio e representação das regiões pré-borda, borda, XANES e EXAFS (Mazali, 1998).....	12
Figura 2.5:	(a) Espectro de absorção de um átomo isolado e (b) Espectro de absorção de uma molécula diatômica AB (Mazali, 1998).....	13
Figura 2.6:	Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo.....	16
Figura 2.7:	Diagrama complexo de impedância para um circuito RC paralelo...	17
Figura 2.8:	(a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. (b) Representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer. (c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão e outro ao contorno de grão.....	18
Figura 2.9:	Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal.....	19
Figura 2.10:	Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2 = 100$. (b) Superposição dos arcos devida $\tau_1/\tau_2 = 10$	19
Figura 3.1:	Representação esquemática da preparação do BTO pelo método de síntese de estado sólido.....	22
Figura 3.2:	Representação esquemática do processo de produção das cerâmicas.....	23
Figura 3.3:	Representação dos modos de aquisição de um espectro de XAS (Gomes, 2010).....	25
Figura 3.4:	Espectro $\mu(E)$ da amostra BTO puro obtido para a medida na borda L_3 do Bi em modo de Transmissão.....	26
Figura 3.5:	Resultado da normalização do espectro $\mu(E)$ da amostra BTO puro medido em torno da borda L_3 do Bi.....	28
Figura 3.6:	Espectro $\chi(k)$ da amostra BTO puro para medida em torno da borda L_3 do Bi. Também são apresentados o formato da janela utilizada no processamento dos dados e a parte real da transformada inversa de <i>Fourier</i>	29
Figura 4.3:	Difratogramas das amostras dopadas com Eu nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	33
Figura 4.4:	Difratogramas das amostras dopadas com Dy nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	33
Figura 4.5:	Difratogramas das amostras dopadas com Er nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	34
Figura 4.6:	Difratogramas das amostras dopadas com Cr nas concentrações	34

	0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	
Figura 4.7:	Difratogramas das amostras dopadas com Mn nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	35
Figura 4.8:	Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Dy.....	36
Figura 4.9:	Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Er.....	36
Figura 4.10:	Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Eu.....	37
Figura 4.11:	Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Cr.....	37
Figura 4.12:	Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Mn.....	38
Figura 4.13:	Espectro de XANES da amostra de BTO puro medido na borda L_3 do Bi e das amostras de referencia Bi metálico (Bi^0), Bi_2O_3 (Bi^{3+}) e NaBiO_3 (Bi^{4+}).....	40
Figura 4.14:	Espectro de XANES da amostra de BTO puro medido na borda K do Ti e das amostras de referencia Ti metálico, Ti_2O_3 (Ti^{3+}) e TiO_2 (Ti^{4+}).....	41
Figura 4.15:	Espectros de XANES da amostra dopada com Cr, e as referências Cr_2O_3 (Cr^{3+}) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{4+}).....	42
Figura 4.16:	Espectros de XANES da amostra dopada com Mn, e as referências MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) e MnO_2 (Mn^{4+}).....	43
Figura 4.17:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Dy, da amostra BTO dopado com Dy e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Bi.....	45
Figura 4.18:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Dy, da amostra BTO dopado com Dy e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Ti.....	45
Figura 4.19:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Er, da amostra BTO dopado com Er e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Bi.....	46
Figura 4.20:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Er, da amostra BTO dopado com Er e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Ti.....	47
Figura 4.21:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Eu, da amostra BTO dopado com Eu e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Bi.....	48
Figura 4.22:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Eu, da amostra BTO dopado com Eu e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Ti.....	49
Figura 4.23:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Cr, da amostra BTO dopado com Cr e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Bi.....	50

Figura 4.24:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Cr, da amostra BTO dopado com Cr e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Ti.....	50
Figura 4.25:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Mn, da amostra BTO dopado com Mn e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Bi.....	51
Figura 4.26:	Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Mn, da amostra BTO dopado com Mn e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sitio do Ti.....	52
Figura 4.27:	Cerâmicas de BTO puro e dopado com Dy, Cr e Mn, sinteridas a 800°C/3h.....	53
Figura 4.28:	Difratograma da amostra cerâmica pura e da amostra padrão Bi ₁₂ TiO ₂₀	54
Figura 4.29:	Difratogramas das amostras cerâmicas dopadas com Cr, Mn e Dy com concentração de 0,3mol% e da amostra padrão Bi ₁₂ TiO ₂₀	54
Figura 4.30:	Difratogramas das amostras cerâmicas dopadas com Cr, Mn e Dy com concentração de 0,5mol% e da amostra padrão Bi ₁₂ TiO ₂₀	55
Figura 4.31:	Microscopia da amostra de BTO puro e dopado com 0,3 e 0,5mol% de Cr, Mn e Dy e sinterizadas 800°C/3h.....	56
Figura 4.32:	Impedância das amostras de BTO puro e dopadas com 0,3 e 0,5mol% medidas a 400°C.....	58
Figura 4.33:	Impedância das amostras de BTO dopadas com 0,3mol%, medidas a 400°C.....	58
Figura 4.34:	Impedância das amostras de BTO dopadas com 0,5mol%, medidas a 400°C.....	59
Figura 4.35:	Diagrama de impedância para três diferentes temperaturas: (a) Amostra C-BTO05Cr, menor densidade e (b) Amostra C-BTO03Mn, com maior densidade.....	60
Figura 4.36:	Semicirculos deconvoluidos para a amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Cr, medida a 400°C.....	61
Figura 4.37:	Diagramas de Arrhenius para a condutividade elétrica das cerâmicas de BTO puro e dopado, região do grão (Frequência de 10kHz).....	62
Figura 4.38:	Diagramas de Arrhenius para a condutividade elétrica das cerâmicas de BTO puro e dopado, região do contorno de grão (Frequência de 1kHz).....	63
Figura 4.39:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Cr, região do grão (frequência 10kHz).....	64
Figura 4.40:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Mn, região do grão (frequência 10kHz).....	65
Figura 4.41:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Dy, região do grão (frequência 10kHz).....	66
Figura 4.42:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Cr, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).....	67
Figura 4.43:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Mn, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).....	67
Figura 4.44:	Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Dy, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Amostras e referencias utilizada nas medidas de XAS e as respectivas valências assumidas por cada íon em estudo.....	25
Tabela 4.1:	Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de BTO dopadas.....	38
Tabela 4.2:	Raios iônicos dos estados de oxidação do Bi, Ti e dos dopantes (Shannon, 1976).....	39
Tabela 4.3:	Parâmetros obtidos pelo ajuste da curva de EXAFS: número de vizinhos e a distancia obtida pelo ajuste para a primeira camada de coordenação, fator de desordem térmica (Debye-Waller), fator - R (qualidade do ajuste).....	53
Tabela 4.4:	Densidade medida pelo método de Arquimedes, para as cerâmicas de BTO, sinterizadas a diferentes temperaturas e patamares.....	55
Tabela 4.5:	Valores de energia de ativação para as diferentes amostras de BTO, calculadas para a região de grão e de contorno de grão.....	64

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS:

1.1 Considerações iniciais:

O Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ – BTO) é um material cristalino com estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente à família das silenitas (Kityk et al., 2004). As silenitas por sua vez constituem uma família de cristais cúbicos pertencentes ao grupo espacial I23 (Mija et al., 2002). Este composto apresenta uma forma geral do tipo $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, onde M representa um íon tetravalente ou uma combinação de íons com carga média 4+ que podem ser os elementos do grupo IIB-VIIIB da Tabela periódica ou suas combinações (Feng, et al., 2003; Burkov et al., 2000). Entretanto, os compostos em que M é o Ge (BGO), ou Si (BSO) ou Ti (BTO), são mais conhecidos e estudados.

As silenitas apresentam propriedades fotorefrativas, eletro-ópticas, piezoelétricas, e fotocromáticas, que dão a elas um potencial de aplicação em processamento de sinal e em memórias ópticas de armazenamento de dados (Mija et al., 2002). O BTO se destaca dentre as silenitas pela alta fotocondutividade, baixa condutividade de escuro e alto coeficiente eletro-óptico (Pereira, 2006). Sua borda de absorção observada em torno de 450 nm à temperatura ambiente o torna atrativo para aplicações em sensores fotocondutivos de UV (Shihong et al., 2007). Além disso, o BTO possui algumas propriedades fotorrefrativas específicas de interesse especial para muitas aplicações dentre elas, a holografia em tempo real, a amplificação de luz coerente, processamento de informação óptica. (Marinova et al, 2003). Fora essas importantes aplicações, o BTO também tem sido estudado para uso em fotocatalisadores de poluentes orgânicos (Yao et al, 2003).

Existe um interesse contínuo em modificar algumas das características físicas e químicas do BTO com objetivo de ampliar e melhorar suas aplicações. É conhecido que os defeitos na estrutura do cristal de BTO são responsáveis pelo efeito fotorrefrativo, nesse sentido um conhecimento detalhado dos processos induzidos pela luz e pela natureza dos centros fotoativos é muito importante. Uma forma eficaz de melhorar o desempenho fotorrefrativo é através da geração de defeitos apropriados na estrutura do cristal. O desempenho dos cristais fotorrefrativos depende fortemente de impurezas que podem atuar como doadores e receptores para os portadores de carga. Os defeitos podem ser inseridos por dopagem. Cristais de BTO podem ser facilmente dopados e esta é uma forma adequada para que as propriedades sejam adaptadas ao objetivo

desejado. Diversos fatores devem ser levados em consideração no processo de dopagem de materiais, entre eles, concentração, estado de valência, coeficiente de distribuição, simetria e sítio de ocupação (Marinova et al, 2003). Podemos destacar alguns resultados já obtidos, com a dopagem do monocristal de BTO, tais como: clareamento da amostra, mudanças em sua atividade óptica e espectro de transmissão, resultando num alto efeito fotocromico (Marinova, 2000), aumento na condutividade de escuro e redução da fotocondutividade (Montenegro, 2009), aumento na absorção de luz tanto na região do visível quanto do infravermelho (IR) (Kim et al., 2010).

Diversas técnicas vêm sendo utilizada na produção de BTO na forma mono e policristalina puro e dopado. Entre elas podemos citar o método Chokralski (Marinova, 2000; Marinova et al., 2002; Matusевич, 2008), *pulling technique* (Carvalho et al., 1999; Lanfredi et al., 2005), método de co-precipitação (Xu et al., 2007), método de decomposição de solução química (Kim et al., 2010) e síntese de estado sólido (Santos et al., 2009). Atualmente, existe um grande esforço no sentido de se produzirem corpos cerâmicos de BTO que reproduzam as propriedades do monocristal, uma vez que as cerâmicas apresentam vantagens de produção em relação aos materiais monocristalinos devido ao seu baixo custo de processamento e a versatilidade de formas e tamanhos. Neste sentido, cerâmicas de BTO puro têm sido investigadas e alguns resultados obtidos já demonstram a possibilidade de reprodução de algumas dessas propriedades, uma vez que a energia de ativação na região intra-grão foi similar à encontrada para o monocristal relacionada com uma condução tipo p no material (Santos, 2013; Lanfredi et al, 2000). Apesar disso, a produção de BTO ainda é pouco explorada e muito menos ainda no que diz respeito a sua dopagem.

1.2 Objetivos:

O presente trabalho tem como objetivo produzir BTO puro e dopado com metais de transição e terras raras no intuito de estudar valência e sítio de ocupação dos mesmos na matriz do BTO. A partir daí, esperamos confirmar mecanismos de formação defeitos já existentes para o material puro, além de propor mecanismos de compensação de carga para os possíveis defeitos resultantes da adição dos dopantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1 Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ -BTO):

A estrutura cristalina do BTO é formada por poliedros Bi-O, no qual os íons de Bi estão ligados a cinco íons de oxigênio formando um arranjo octaédrico junto com um par de elétrons do Bi^{3+} . O cátion de Ti ocupa o centro do tetraedro TiO_4 (Figura 2.1), que por sua vez está conectado à rede poliédrica. (Feng et al., 2003).

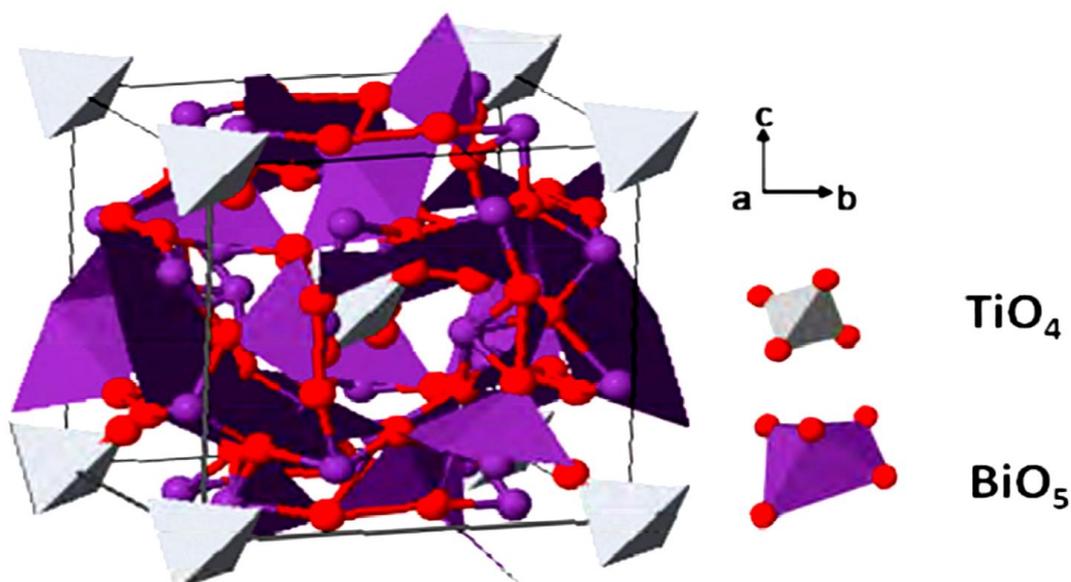


Figura 2.1: Representação da estrutura cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, composta por uma rede de octaedros de Bi-O, conectados a tetraedros TiO_4 . (Representação da estrutura cristalina obtida com *software PowderCell*, a partir dos dados cristalográficos do banco de dados ICSD).

O BTO exibe uma rica estrutura de defeitos cuja natureza ainda é fonte de muita investigação. Um modelo de defeitos proposto para o monocristal de BTO prevê que o defeito intrínseco mais provável está relacionado a sítios de Ti^{4+} sendo ocupados por um íon Bi^{3+} associado a um buraco h^+ . O par $\text{Bi}_{\text{Ti}}^{3+} + h_0$ resulta em um buraco em torno do oxigênio e é considerado o principal responsável pela condução do tipo p no material. (Lanfredi et al, 2000).

Um melhor entendimento dos defeitos nestes materiais torna possível uma compreensão detalhada de seu comportamento óptico e elétrico e, desse modo, o aperfeiçoamento de suas propriedades. Neste sentido, a dopagem de silenitas tem sido alvo de estudo na tentativa de melhorar suas características e entender melhor os

mecanismos e centros fotoativos presentes neste material. Um resultado bastante significativo está relacionado com a redução a densidade de centros $Bi_{Ti}^{3+} + h_0$, provocada pela substituição do sítio de Ti^{4+} pelo íon dopante. Esta competição entre os defeitos pode afetar a fotocondutividade do material e também a sua condutividade de escuro, que está fortemente associada a buracos (Montenegro et al, 2009).

2.2 Metais de Transição:

Os íons Metais de Transição compreendem os elementos que contém a subcamada *d* parcialmente preenchida. O grupo da primeira serie do bloco *d*, no qual estão inseridos os íons Cr (24) e Mn (25) estudados no presente trabalho, é formado por elementos desde o Sc (21) até o Zn (30) com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ (Rotman, 1997).

Devido à falta de blindagem desses elementos, os elétrons das camadas 3d são influenciados pelo campo cristalino da matriz hospedeira. A simetria do sítio de ocupação pode influenciar o estado de valência que o íon vai assumir ao entrar na rede, o que também é determinante para a configuração de seus níveis eletrônicos. (Rotman, 1997).

Os metais de transição são responsáveis por conferir as propriedades colorimétricas ao material no qual esta sendo inserido, uma vez que absorvem luz na região do visível de forma seletiva e produzem a cor no material. Os fenômenos responsáveis pela cor nestes elementos são as transições eletrônicas dentro dos níveis *d-d* e de transferência de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion (Eliziário, 2007).

Em geral, nos cristais, os metais de transição são encontrados em coordenação tetraédrica ou octaédrica. Em um complexo octaédrico, os cinco orbitais *d* do átomo metálico se desdobram em dois grupos, um com tripla degenerescência (t_{2g}) e energia inferior ao nível energético inicial e outro com dupla degenerescência (e_g), com energia superior ao nível não desdobrado. No caso dos complexos tetraédricos, o mesmo procedimento utilizado na coordenação octaédrica é válido. Entretanto, orbitais o grupo triplamente degenerado (t_2) terá energia superior ao nível energético inicial, e o grupo duplamente degenerado (*e*) uma energia inferior. Uma vez que o complexo tetraédrico não possui centro de simetria, o índice *g*, não é utilizado (Jones, 2002, Burns, 2003).

Existem diversos estados eletrônicos possíveis que correspondem a distribuições particulares de dois ou mais elétrons nos orbitais d . Tais estados são originados como resultado das interações dos elétrons entre si. Duas importantes regras de seleção definem quais transições entre estes estados podem ser observadas. A primeira é a regra de seleção do spin que determina que não possa haver mudança no número quântico do spin total S no decorrer da transição. A segunda é a regra de seleção de Laporte, que determina que nos casos dos íons que se encontram em um ambiente centrossimétrico, como sob o efeito de um campo octaédrico, a paridade deve mudar de g para u ou de u para g no decorrer da transição eletrônica. O índice g indica que os orbitais são simétricos em relação à inversão pelo centro do octaedro e u , indica que os orbitais mudam de fase quando invertidos pelo seu centro de simetria. Como em um complexo octaédrico todos os orbitais d tem paridade g , transições $d-d$ são proibidas por Laporte. Entretanto, na prática, as vibrações que ocorrem no complexo podem reduzir sua simetria em uma escala de tempo de aproximadamente 10^{-13} s. Como a escala de tempo de uma transição eletrônica é da ordem de 10^{-15} s, as transições nesses complexos não serão totalmente proibidas.

A estrutura cubica de corpo centrado do BTO facilita a solubilidade dos íons metálicos no cristal. Isso ocorre porque o tetraedro formado pelos átomos de oxigênio ao redor dos átomos M é capaz de expandir ou contrair sem efeitos significativos na rede. Este fato sugere que as silenitas são facilmente dopadas com metais de transição (Kim et al, 2010).

A dopagem de BTO com metais de transição tem alcançado resultados como: transferência da borda de absorção do BTO para regiões de maiores comprimentos de onda, diminuição do gap do BTO, inibição da recombinação elétron-buraco aumentando a atividade fotocatalítica (Nechitailov, 2000, Kim et al, 2010), entre outros.

2.3 Terras Raras:

De acordo com a Comissão de Nomenclatura da IUPAC (International Union Of Pure and Applied Chemistry) os elementos terras raras (TR) compreendem os elementos Escândio ($Z = 21$), Ítrio ($Z = 39$) e a série do Lantânio, que varia do Lantânio ($Z = 57$) ao Lutécio ($Z = 71$), sendo que os elementos do Ce ao Lu são conhecidos como Lantanídeos (Ln) (Monteiro, 2005; Jones, 2002).

Apesar do termo sugestivo, o nome “terras raras” se dá ao fato desses elementos terem sido encontrados inicialmente em óxidos que se assemelhavam aos materiais conhecidos como terra, por isso da expressão terra, e raras devido a grande dificuldade de separá-los de diversos minerais que os contém (Silva, 2010; Martins et al, 2005). Com relação à abundância, os lantanídeos com exceção do promécio, são mais abundantes que outros elementos. A exemplo disso, se pegarmos os dois terras raras menos abundantes na crosta terrestre Túlio (0,5 ppm) e Lutécio (0,8 ppm) e compara-los com elementos como a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008 ppm) verificamos que os dois terras raras são muito mais abundantes (Martins et al, 2005, Montes, 2009).

Os terras raras apresentam uma estrutura idêntica das camadas eletrônicas $5d$ e $6s$. Entretanto, o progressivo preenchimento do nível eletrônico $4f$ resulta em pequenas diferenças. Com o aumento do número atômico desses elementos seus raios atômicos e iônicos diminuem ao longo da série, fenômeno conhecido como contração lantanídica. Com o aumento do número atômico, o número de elétrons $4f$ aumenta progressivamente em uma unidade, porém a blindagem imperfeita de um elétron $4f$ resulta em um aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo (Wybourne, 1965).

Os íons terras raras trivalentes têm configuração $\{Xe\}4f^n$ no estado fundamental. A Figura 2.4 ilustra a distribuição radial dos orbitais $5s$, $5p$ e $4f$ nestes íons. Como se pode observar, esta configuração eletrônica resulta em uma blindagem dos orbitais $4f$, uma vez que os orbitais $5s$ e $5p$ são mais externos. Sendo assim, as propriedades dos íons terras raras trivalentes são semelhantes entre si (Wybourne, 1965). Apesar do estado de oxidação trivalente ser o mais estável termodinamicamente, os estados de oxidação +2 ou +4 também pode ocorrer.

Uma vez que os efeitos do campo cristalino são pouco intensos nos complexos lantanídeos, os espectros $f-f$ podem ser interpretados, simplesmente, a partir dos termos espectroscópicos do íon livre. Além disso, os espectros $f-f$ destes lantanídeos exibem bandas de absorção estreitas com largura típicas a meia altura de cerca de 50 cm^{-1} (Jones, 2003). Entretanto, a presença do acoplamento spin-orbita é bastante significativo, de modo que os diferentes estados J têm energias diferentes.

A utilização dos terras raras vem crescendo significativamente e seu uso na indústria tem se intensificado abrangendo áreas como a metalurgia, vidros, cerâmicas,

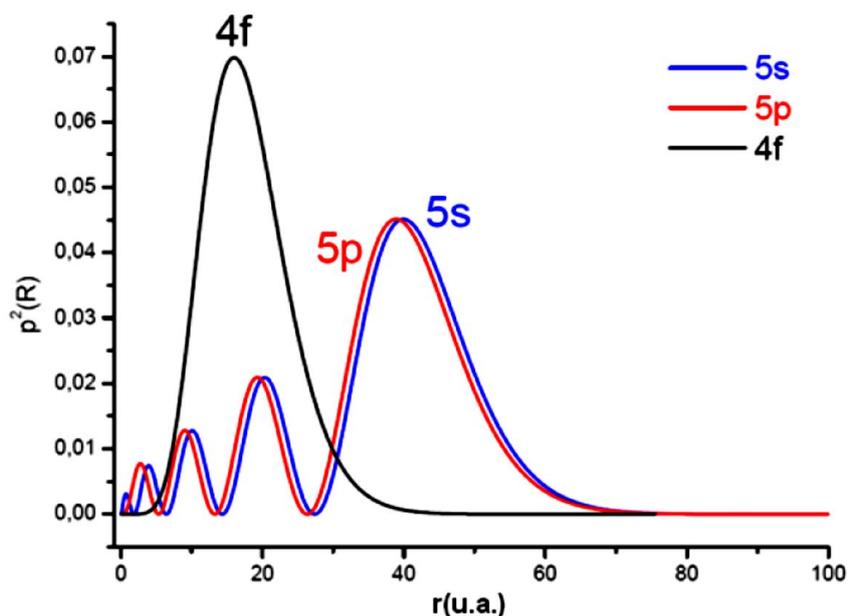


Figura 2.2: Densidade de carga radial para orbitais 4f, 5s e 5p (Monteiro, 2005).

eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. Em cerâmicas os terras raras vêm sendo utilizadas em capacitores cerâmicos de multicamadas, como pigmentos, nas cerâmicas avançadas e supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica (Queiroz, 2001). Existem alguns trabalhos utilizando os terras raras como dopante, entretanto, nenhum relato a respeito da dopagem de BTO com esses elementos e tão pouco na forma cerâmica.

2.4 Difratometria de Raios X:

A técnica de difratometria de raios X (DRX) baseia-se na interferência construtiva dos raios X incidentes sobre a amostra. A incidência dos raios X sobre cada átomo provoca o espalhamento de radiação em diversas direções. Quando este espalhamento ocorre sem mudança de comprimento de onda, recebe a denominação de espalhamento Thomson. A interferência construtiva dos raios X espalhados por vários átomos caracteriza os picos de difração, cuja condição é dada pela lei de Bragg, descrita na Equação 2.1 (Ashcroft & Mermin, 1976) e mostrada na Figura 2.3. Cada plano cristalográfico hkl de um sólido cristalino, separados por uma distância d , se comporta como um espelho semitransparente, onde parte dos raios é refletida e parte é transmitida.

A diferença de caminho para os raios refletidos por planos adjacentes é duas vezes a distância $d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ dos raios incidentes. Deste modo numa medida de DRX, mede-se a intensidade do feixe difratado em função do ângulo 2θ .

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

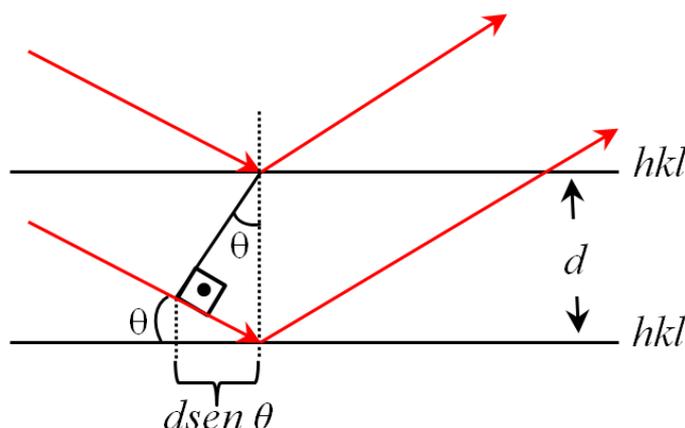


Figura 2.3: Representação da reflexão de raios X por planos cristalinos.

2.5 Método Rietveld de refinamento:

O método Rietveld (MR) surgiu em 1989 em um workshop sobre o mesmo, na Holanda, em homenagem aos 20 anos da publicação do trabalho seminal de H. M. Rietveld. Desse evento resultou um livro intitulado “The Rietveld Method” editado por R. A. Young (1993). Inicialmente ele era uma alternativa ao refinamento de estrutura cristalina com dados de difração por policristais. Hoje em dia o método de Rietveld é muito utilizado por permitir que as formas dos picos sejam calculadas com base em parâmetros fundamentais. Esses parâmetros permitem o cálculo do perfil com base nas características do equipamento e da amostra. Desse modo, se pode descrever tanto o perfil instrumental quanto o relacionado com as características físicas da amostra. Entretanto, para se descrever o perfil instrumental é necessário que os equipamentos sejam muito bem alinhados, e o usuário deve conhecer com boa precisão todas as distâncias entre partes dos equipamentos (Paiva, C. O. Santos, 2005).

Nos ajustes dos picos de difração é utilizada uma função analítica que descreva o perfil de difração. (Ferrari, C.R. 1999). Essa função deve ser normalizada, ou seja, a integral entre $-\infty$ e $+\infty$ deve ser igual a 1. A forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss (Equação 2.2) com uma função de Lorentz (Equação 2.3), ou seja, pode ser descrita por uma função de Voigt (ou Pseudo-Voigt) (Equação 2.4).

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{\sqrt{\pi H_h}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta - 2\theta_h)^2}{H_h^2} \right] \quad (2.2)$$

onde C_0 é a constante de normalização ($= 4 \ln 2$).

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_h} \left[1 + \frac{C_1(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

onde C_1 é a constante de normalização ($= 4$), $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, e pode ser negativa ou positiva se o ponto i está do lado de mais baixo ou mais alto ângulo respectivamente. H_h é a largura total à meia altura do pico $h = (h k l)$ varia com 2θ devido às condições experimentais e as características físicas das amostras (tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento) e é descrita como, $H_h = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^2$, U, V e W são parâmetros refináveis.

$$P_V = nL + (1 - n)G \quad (2.4)$$

onde η , L e G são respectivamente a fração lorentziana, a função de Lorentz e a função de Gauss.

$$n = NA + NB2\theta \quad (2.5)$$

em que NA e NB são parâmetros refináveis e devem ser positivos. Isso descreve satisfatoriamente o aumento do aspecto lorentziano na forma do pico a altos ângulos (Paiva, C. O. Santos, 2005).

A precisão e aceitação dos resultados do refinamento são dadas através dos valores dos indicadores residuais, $R_{Bragg}(R_B)$, $R_{Perfil}(R_P)$, $R_{Perfil\ Ponderado}(R_{WP})$, $R_{Esperado}(R_{exp})$ e S (qualidade do ajuste), descritos nas Equações de 2.6 a 2.10, fornecem informações para julgar a qualidade do refinamento em relação ao perfil do difratograma. A avaliação da qualidade do modelo estrutural refinado se dá através do valor do R_{Bragg} que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina (Ferrari, C.R. 1999).

$$R_B = \frac{|I_h("obs") - I_h("calc")|}{I_h("obs")} \quad (2.6)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad (2.7)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum W_i |y_{io} - y_{ic}|^2}{\sum W_i (y_{io})^2} \quad (2.8)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i (y_{io})} \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (2.10)$$

onde y_{io} e y_{ic} são as intensidades do i -ésimo passo do perfil; w_i é o peso para cada intensidade; I_h é a intensidade integrada de linha h . N e P é o número de observações e parâmetros, respectivamente. O termo “*obs*” para o fator de Bragg é representado dessa forma, porque esta não é uma medida da intensidade integrada efetivamente observada uma vez que em um material multifásico, estas podem estar sobrepostas (Ferrari, C.R., 1999).

2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X – XAS:

A técnica de XAS é conhecida desde 1920, quando Fricke e Hertz realizam as primeiras experiências. Entretanto, somente em meados de 1970, quando Sayers, Stern e Lytle formulam a teoria aceita até os dias de hoje (Mazali, 1998).

A espectroscopia de absorção de raios X tem se desenvolvido em função da utilização de fontes de radiação síncrotron. A luz síncrotron a radiação eletromagnética emitida por partículas relativísticas carregadas que se movem em um acelerador circular, chamado *anel de armazenamento*. As ondas eletromagnéticas são emitidas toda vez que estas partículas mudam de direção ou são aceleradas e apresentam um espectro contínuo de alta intensidade, desde o infravermelho até os raios X duros (raios X altamente energéticos e com grande capacidade de penetração na matéria), luz visível, ultravioleta e raios X moles (Winick & Doniach, 1980; Abreu, 2010).

A espectroscopia de absorção de raios X mede a absorvância de uma amostra representada pelo coeficiente de absorção μ , em função da energia dos fótons incidentes. Este processo se dá através da excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas próximas do núcleo (camada K ou L). A Figura 2.4 representa o formato típico de um espectro de XAS em torno da borda de absorção de um elemento. Para fins de estudo das propriedades deste elemento e do ambiente químico que o envolve, o espectro XAS se divide em três regiões principais (Mazali, 1998; Netto, 2001), a saber:

1. Região de pré-borda: caracteriza por transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação. Estas transições ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possuir orbitais vazios ou parcialmente desocupados. Tais transições têm pouca probabilidade e, portanto produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção.

2. Região da borda de absorção: nesta região a energia absorvida é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos do átomo absorvedor e como consequência deste fenômeno há um aumento abrupto da absorção. A energia nessa região depende da energia de ligação dos elétrons no átomo e é característica de cada elemento químico.

3. Transições para o estado do contínuo: quando há absorção de energias maiores que a de ligação (região da borda), ocorre transições para o estado do contínuo e o excesso de energia é transferido ao fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região esta dividida em duas regiões, a região de XANES e a região de EXAFS

(Extended X-ray Absorption Fine Structure). A região de XANES apresenta variações estreitas e intensas da absorção, enquanto que, a região de EXAFS é caracterizada por oscilações suaves na absorção (Ahmed, 2007).

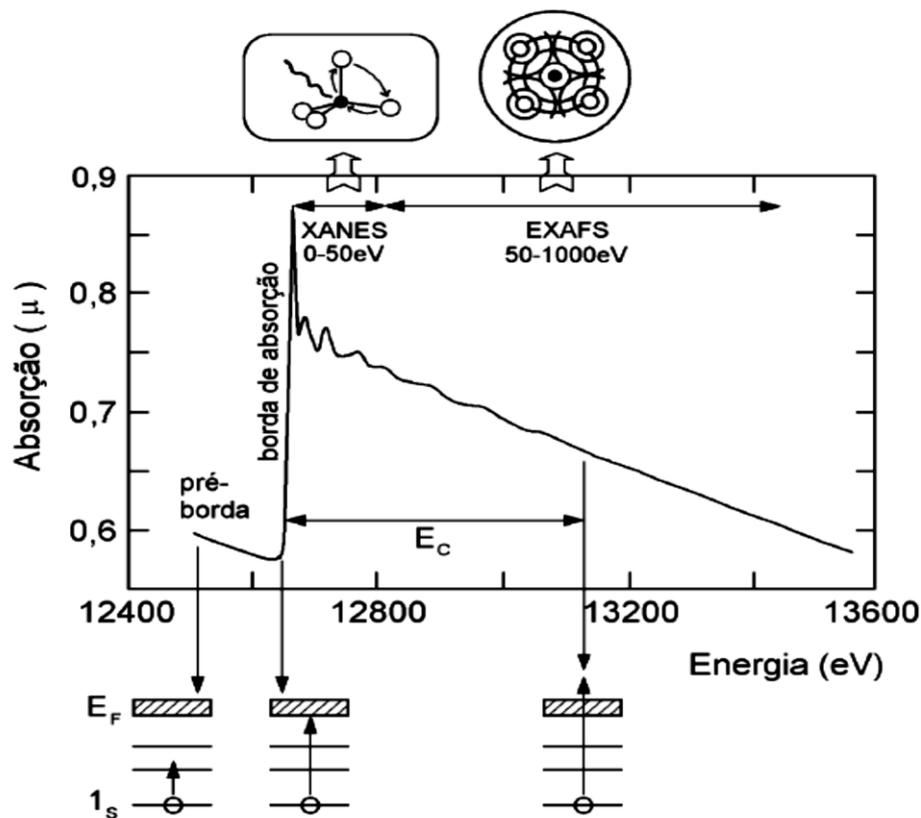


Figura 2.4: Espectro de absorção de raios X na borda K do selênio e representação das regiões pré-borda, borda, XANES e EXAFS (Mazali, 1998).

O espectro de XANES apresenta variações estreitas e intensas da absorção. Nesta região do espectro, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e desta maneira o seu livre caminho médio é longo o bastante para que ocorram espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Além de espalhamentos múltiplos, o espectro XANES envolve transições para níveis desocupados, permitindo obter informações do átomo absorvedor como o estado de oxidação, densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina na qual o átomo absorvedor está inserido (Ribeiro et al., 2003).

A região do espectro de XAS que corresponde ao sinal de EXAFS é caracterizada por oscilações mais suaves no coeficiente de absorção. Essas oscilações são consequência das interferências construtivas e destrutivas entre a onda espalhada pelo

átomo central e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos. Se considerarmos um átomo absorvedor isolado, este não terá nenhum vizinho suficientemente próximo.

A Figura 2.5a representa esta situação, para a qual o espectro de absorção é caracterizado pelo aumento abrupto na borda de absorção seguido de uma queda suave. Por outro lado, considerando uma molécula diatômica (como representado na Figura 2.5b), aparecem modulações no coeficiente de absorção μ . O fotoelétron emitido por A, é suficientemente rápido, podendo ser tratado como um elétron livre, e sua função de onda, para o nível s , possui simetria esférica. Ao sofrer a ação do potencial do átomo B, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude que depende da direção e da energia cinética do elétron após o espalhamento. A onda retroespalhada retorna ao absorvedor A com uma diferença de fase total, dada pelo caminho óptico percorrido (ida e volta) até B e, também, por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A. No limite de altas energias, a interação dos fotoelétrons com os átomos vizinhos é menos intensa. Sendo assim, o espalhamento dos elétrons excitados é fraco, caracterizando um espalhamento simples (Koningsberger et al., 1988), (Ribeiro, et al., 2003). O espectro de EXAFS contém informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas de coordenação em torno do átomo absorvedor, revelando a distância e o ordenamento cristalográfico destas camadas.

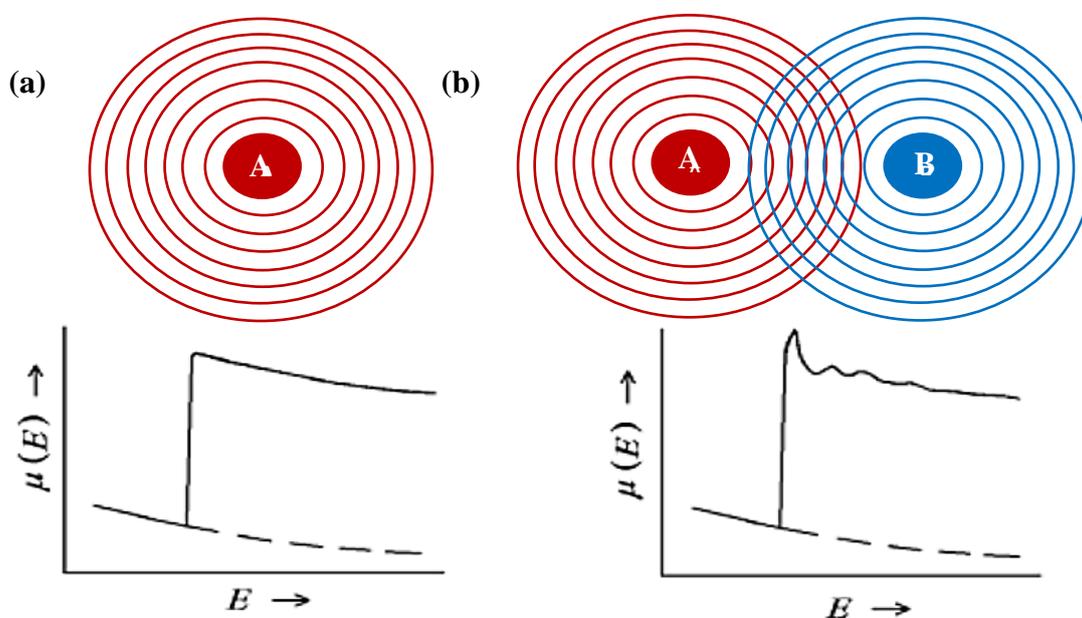


Figura 2.5: (a) Espectro de absorção de um átomo isolado e (b) Espectro de absorção de uma molécula diatômica AB (Mazali, 1998).

2.7 Espectroscopia de Impedância (IS):

A espectroscopia de impedância é um método de caracterização das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos. Ela indica a oposição total que um circuito oferece ao fluxo de uma corrente elétrica variável no tempo levando em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema. De maneira geral, a medida de impedância consiste em aplicar um estímulo elétrico (tensão ou corrente conhecida), nos eletrodos (faces planas da cerâmica de BTO) e observar a resposta resultante da corrente ou da tensão aplicadas.

As propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de impedância Z^* tomadas em um intervalo de frequência ω , ou seja, quando um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$ é aplicado a um material, este responde com uma corrente, $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$, onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente elétrica. Graficamente a impedância é representada através do diagrama de Nyquist, em um sistema de eixos ortonormais com $Z^* = Z' - iZ''$, em que Z' representa a parte real e tem direção x , e Z'' representa a parte imaginária e tem direção y e o número complexo $i = (-1)^{1/2} = e^{(i\pi/2)}$, indica uma rotação de $\pi/2$ no plano xy , no sentido anti-horário.

O objetivo da espectroscopia de impedância é determinar as propriedades elétricas de um sistema material-eletrodo e sua dependência com as variáveis controláveis tais como: temperatura, pressão parcial de oxigênio, pressão hidrostática aplicada, tensão ou corrente externas aplicadas em modo contínuo, entre outros. Os dados experimentais podem ser analisados em termos dos seguintes formalismos complexos: A impedância Z^* , o módulo elétrico M^* , a permissividade ε^* , e a admitância Y^* . Estes formalismos se inter-relacionam através das Equações de (2.15) a (2.17):

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (2.15)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) i\omega C_0 = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (2.16)$$

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (2.17)$$

em que, C_0 é a capacitância da célula de medida (Macdonald, 2005).

2.7.1 Circuitos Equivalentes: Circuito RC paralelo:

Os dados de impedância são representados por circuitos equivalentes compostos por capacitores de capacitância C , associados em paralelo a resistores de resistência R . Sendo assim, quando um sistema é submetido a uma voltagem $V(t)$, ele responde com uma corrente $I(t)$, que é dada pela soma das correntes individuais dos elementos R e C .

$$I(t) = I_C(t) + I_R(t) \quad (2.18)$$

Considerando uma tensão aplicada do tipo,

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

Usando as relações $Q = CV$ e $I = dQ/dt$ e considerando $dC/dt = 0$, a componente resistiva será dada pela lei de Ohm:

$$I_R^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \quad (2.20)$$

e a componente capacitiva será dada por:

$$I_C^*(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} \quad (2.21)$$

Substituindo (2.19) em (2.21), temos:

$$I_C^*(t) = C \frac{d}{dt} (V_0 e^{i\omega t}) = i\omega C V^*(t) \quad (2.22)$$

Somando as componentes resistivas e capacitivas da corrente, temos:

$$I^*(t) = \frac{V^*}{R} + i\omega C V^* \quad (2.23)$$

Considerando um sistema conservativo, a corrente e a tensão estariam defasadas em 90° . No entanto, na Equação (2.23) a componente resistiva faz com que o ângulo entre $I(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$ (Figura 2.6). O ângulo δ representa a dissipação da energia sob forma de calor e é geralmente representado pela sua tangente, conhecida como tangente de perda.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.24)$$

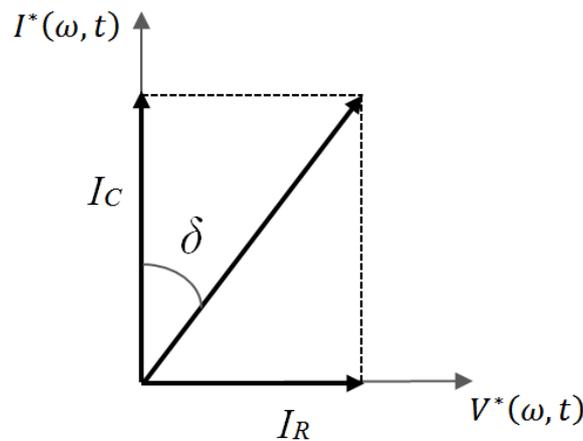


Figura 2.6: Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo.

Substituindo (2.23) em $V(\omega, t) = Z(\omega)I(\omega, t)$, tem-se então, a expressão para a impedância:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1+i\omega RC]} = \frac{R}{[1+i\omega\tau]} \quad (2.25)$$

Onde $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de resposta do sistema ao estímulo elétrico, ou seja, ao tempo de relaxação.

Separando as componentes, real e imaginária da Equação (2.25) e substituindo RC por τ a expressão para impedância fica:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1+(\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1+(\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad (2.26)$$

Tomando Z^* em função de Z' na Equação (2.26), temos então:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.27)$$

que é a Equação da circunferência com raio $R/2$ e centro em $Z' = R/2$ e $Z'' = 0$. Deste modo, o arco semicircular obtido através dos valores de impedância, tem um diâmetro cujo valor é à resistência elétrica R (Figura 2.7). Cada ponto do semicírculo corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência de relaxação ω_0), teremos:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2} \quad (2.28)$$

Comparando as Equações (2.28) e (2.26) temos:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (2.29)$$

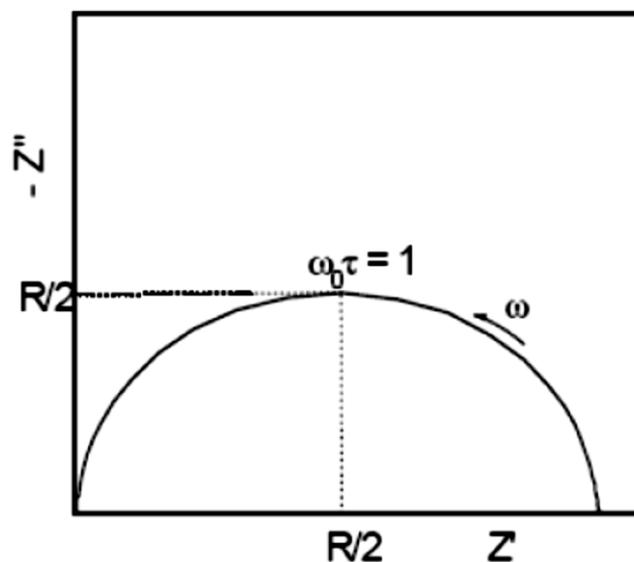


Figura 2.7: Diagrama complexo de impedância para um circuito RC paralelo.

2.7.2 O modelo Brick-Layer.

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes podem ser aplicados em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão separadamente. Desse

modo, são definidas três regiões microestruturais: intra-grãos, inter-grãos e interface material-eletrodo.

Um dos modelos microestruturais utilizados na espectroscopia de impedância em materiais é o modelo Brick-Layer (camada de tijolo) (Macdonald, 2005). Este modelo representa o comportamento elétrico em cerâmicas aproximando a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos (Figura 2.8a e b). As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série (Figura 2.8c).

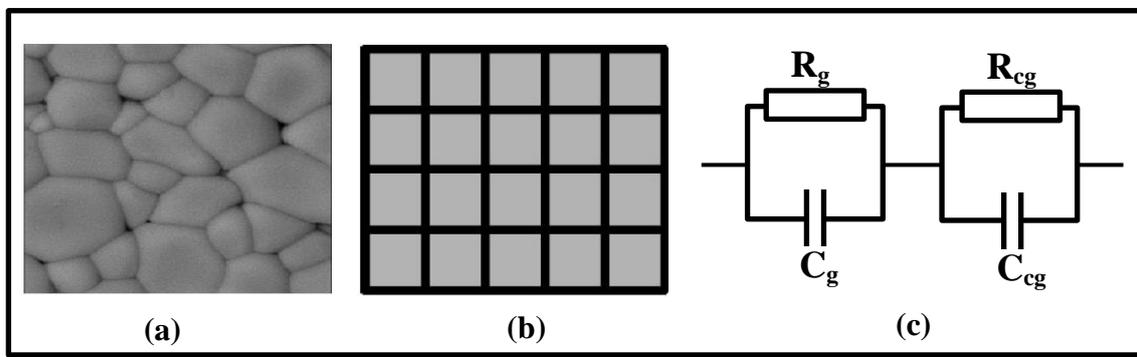


Figura 2.8: (a) Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado. (b) Representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer. (c) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão e outro ao contorno de grão (Macedo, 2003).

Entretanto, nem sempre os dados experimentais fornecem semicírculos perfeitos no plano complexo das impedâncias. Algumas vezes, o centro é deslocado do eixo das abscissas, e o arco fica descentralizado (Figura 2.9). Esse deslocamento ocorre em decorrência de uma distribuição nos tempos de relaxação de um sistema real, em virtude da presença de vários grãos e contornos de grão. Dessa maneira, a resposta obtida através da medida de impedância é uma média de todos eles, uma vez que, regiões diferentes responde de maneira diferente. Nestes casos o tempo de relaxação encontra-se distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = 1/\omega_0$ e a Equação (2.25), fica:

$$Z^* = \frac{R}{1+(i\omega RC)^\Psi} \quad (2.30)$$

onde, Ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização θ , através da relação:

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} \quad (2.31)$$

O parâmetro Ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio (Macdonald, 2005). Deste modo, quando $\Psi = 1$ a Equação (2.30) se reduz à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores de $\Psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante é caracterizado por uma impedância $Z^*_{CPE} = (i\omega C)^{-\Psi}$ em que $(i)^{-\Psi}$ é um ângulo de fase constante para qualquer ω .

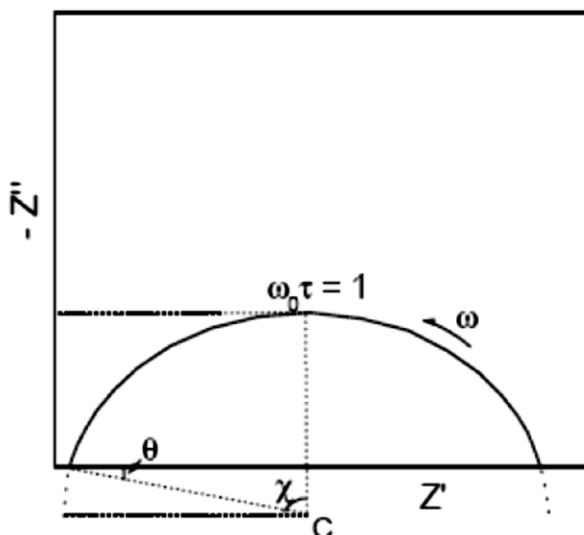


Figura 2.9: Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal.

Em geral o diagrama de impedância para materiais cerâmicos apresenta dois semicírculos, um referente ao grão e outro ao contorno de grão, uma vez que cada elemento RC gera um semicírculo no plano complexo (Figura 2.10). Usualmente, o arco que corresponde ao contorno de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, ao passo que, a contribuição intra-grão é observada, em regiões de frequências mais altas. Entretanto, existem casos em que os tempos de relaxação dessas regiões são muito próximos, fazendo com que os semicírculos fiquem superpostos. Para que isso não ocorra, as constantes de tempo características devem estar duas ordens de grandeza distantes entre si (Figura 2.10a). No entanto, mesmo semicírculos superpostos (Figura 2.10b), podem ser deconvoluídos, utilizando softwares de análise de dados.

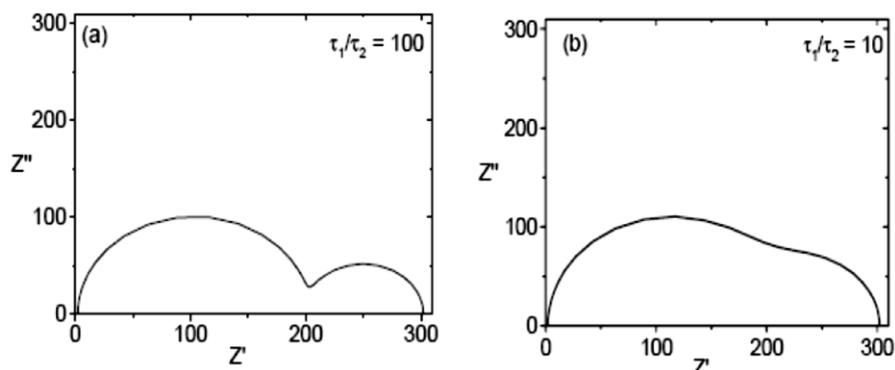


Figura 2.10: Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2 = 100$. (b) Superposição dos arcos devida $\tau_1/\tau_2 = 10$.

Os valores de R e C dos ajustes dos dados experimentais são determinados através do método de mínimos quadrados. Os valores de condutividade elétrica são calculados a partir dos valores de resistência encontrados nos ajustes dos dados de impedância. Em sistemas cristalinos, a dependência da condutividade com a temperatura obedece à lei de Arrhenius (Equação 2.32).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/KT} \quad (2.32)$$

onde, σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura em Kelvin. Dessa maneira os valores de energia de ativação são obtidos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln\sigma$ em função de $1/T$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

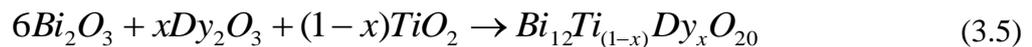
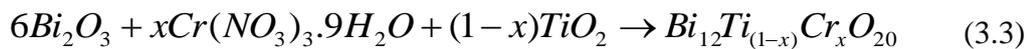
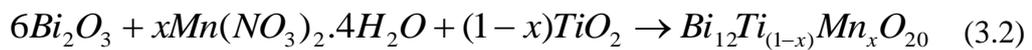
3.1 Preparação dos Pós Cerâmicos:

3.1.1 Método de Síntese do Estado Sólido:

No presente trabalho, foram produzidos pós microestruturados de Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - BTO), puro e dopado com metais de transição (Mn e Cr) e Terras Raras (Eu, Dy e Er). O método utilizado foi o de Síntese de Estado Sólido, também chamado de Mistura de Óxidos, que se baseia na difusão dos precursores em estado sólido, devido ao aquecimento dos mesmos. Esta rota de preparação consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos dos metais de interesse, com o auxílio de moinhos

ou almofariz, com posterior aquecimento da mistura para aumentar a mobilidade dos elementos precursores. Esta rota de síntese permite um bom controle estequiométrico e a obtenção de partículas micrométricas.

Na produção dos pós puros, foram utilizados os precursores óxido de bismuto- Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%) e óxido de titânio- TiO_2 (Merck, 99,9%), na proporção estequiométrica 6:1, como mostra a Equação (3.1). Para a produção dos pós dopados (BTO:Mn, BTO:Cr, BTO:Eu, BTO:Dy e BTO:Er) foram utilizadas pequenas quantidades de nitrato de manganês $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,9%), nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%), óxido de európio Eu_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%), óxido de Disprósio Dy_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.99%) e cloreto de Érbio $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.995%), substituindo o TiO_2 , como indicado nas Equações (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) e (3.6) respectivamente. As concentrações de dopantes testadas foram de 1, 0,5 e 0,3mol%. Optou-se pelo cálculo estequiométrico baseado na substituição do Ti pelo dopante, uma vez que esta mesma metodologia já foi utilizada anteriormente na produção de monocristais dopados (Egorysheva, 2009). Espera-se desta forma obter resultados que sejam comparáveis aos da literatura.



Sendo, $x = 0,01; 0,005$ ou $0,003$

Os reagentes foram homogeneizados em almofariz de ágata durante 15min. A calcinação foi feita em cadinho de alumina, em forno elétrico com atmosfera aberta à temperatura de 700°C por 6h. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e o resfriamento foi livre, com a amostra mantida dentro do forno. Após o tratamento térmico, o pó foi submetido a uma nova moagem para quebrar eventuais ligações entre as partículas. O procedimento está representado no fluxograma da Figura 3.1.

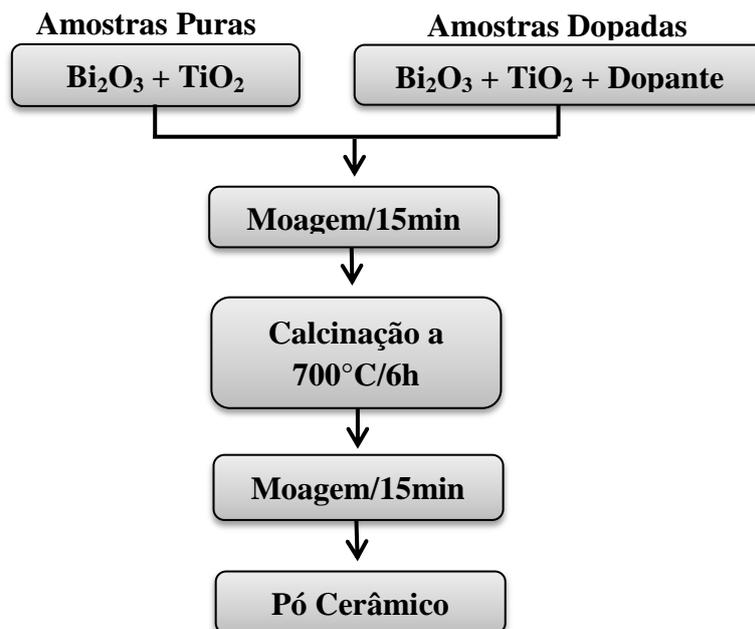


Figura 3.1: Representação esquemática da preparação do BTO pelo método de síntese de estado sólido.

3.1.2 Sinterização:

As cerâmicas podem variar na sua perfeição e composição, bem como em tamanho, forma e nas tensões internas a que são submetidas. Além disso, as interfaces entre cristalitos são regiões em que a mudança na orientação da estrutura ocorre frequentemente acompanhada por diferenças em composição e efeitos elétricos concomitantes. Elas adquirem a sua resistência mecânica através de uma queima ou processo de sinterização (Moulson and Herbert, 2003). A sinterização pode ser definida como um processo de redistribuição de matéria à alta temperatura, estimulada pelo gradiente de energia livre associado à área superficial das partículas do compacto (German, 1996). Nesse processo, o compacto é submetido a condições controladas de aquecimento e resfriamento, tempo e temperatura do patamar, criando alterações na microestrutura do material de modo a formar um sólido único.

As modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação de dois efeitos, crescimento dos grãos (observado pela redução da área superficial e das interfaces do compacto) e densificação (caracterizada pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido).

Para o processo de sinterização, inicialmente o pó calcinado do BTO puro e dopado foi triturado em almofariz de ágata até tornar-se fino e homogêneo. Em seguida foi adicionada ao pó uma pequena quantidade do ligante orgânico PVA (polyvinil álcool), em concentração de 0,1ml/g e então produzidos compactos de 2mm de espessura, com 6mm de diâmetro, utilizando prensagem uniaxial com uma pressão nominal de 150Kgf/cm². Em seguida os compactos foram sinterizados em forno elétrico em atmosfera aberta a uma temperatura de 800°C por 3h, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento livre. O procedimento está mostrado no fluxograma, Figura 3.2.

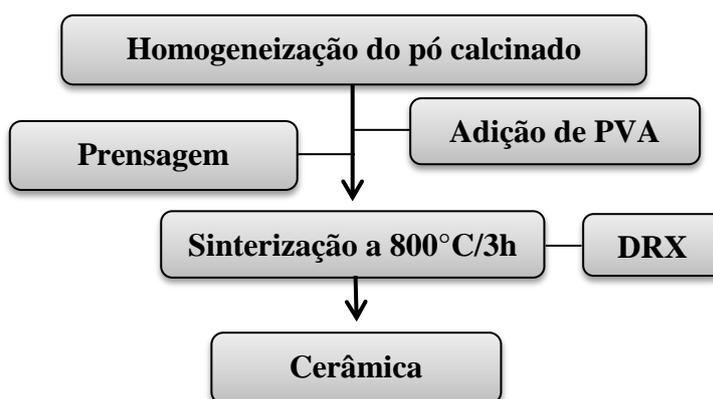


Figura 3.2: Representação esquemática do processo de produção das cerâmicas.

Para facilitar a identificação as amostras foram nomeadas da seguinte maneira, C-BTOpuro, C-BTO:03Dy, C-BTO:05Dy, C-BTO:03Cr, C-BTO:05Cr, C-BTO:03Mn e C-BTO:05Mn, sendo, cerâmica de BTO puro, dopado com 0,3 e 0,5mol% de Dy, Cr e Mn respectivamente.

3.2 Técnicas de Caracterização:

3.2.1 Análise Térmica Diferencial:

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste em comparar a temperatura da amostra com a de uma referência inerte durante um programa de

variação de temperatura à taxa constante (Macedo, 2003). Até que ocorra um evento térmico que provoque pico ou vale ao longo da linha de base, a temperatura da amostra e da referência será a mesma. Os picos e vales estão associados a eventos exotérmicos que podem descrever transições de fase, desidratação e reações de redução, e endotérmicos, que o segundo estão relacionados à fusão, oxidação e reações de decomposição (Hatakeyama & Quinn, 1999).

A Análise Térmica Diferencial foi feita para os óxidos precursores do BTO puro, com o objetivo de identificar a melhor temperatura para calcinação, bem como para a fase formada, que é caracterizada pelo ponto de fusão do material. O equipamento utilizado no ensaio de análise térmica diferencial foi o SDT 2960 para medidas simultâneas de DTA/TGA, TA Instruments, no qual foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de ar comprimido (100ml/min).

3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX):

Neste trabalho, as medidas de difratometria de raios X dos pós cerâmicos e das cerâmicas sinterizadas foram realizadas com o objetivo de identificar a fase cristalina presente nas amostras de BTO. As difratometrias foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku RINT 2000/PC usando radiação $K\alpha$ do Cu com intervalos de varredura 2θ de 20° a 60°, e 10° a 80°. Foram utilizados os modos de varredura contínua com velocidade de 2°/min, e step-can com tempo de aquisição 10s e passo de 0,02°.

A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). O refinamento foi feito utilizando o método Rietveld, através do software DBWS (Young et al. 2000).

3.2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS):

Esta técnica foi empregada com o objetivo de estudar tanto a região de XANES quanto a região de EXAFS para verificação da valência e do sítio de ocupação do dopante na matriz do BTO. As medidas de XAS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP, na linha de pesquisa

XAFS-2 que opera na faixa de raios X duros (4 -17 keV) em modo fluorescência e transmissão. Tanto para o modo fluorescência quanto para o de transmissão, é posicionada uma câmara de ionização antes da amostra, onde é medida a intensidade inicial do feixe, I_0 . Para a medida em modo de transmissão, uma câmara de ionização adicional é posicionada depois da amostra para medir a intensidade do feixe transmitido, I_T , de modo que o coeficiente de absorção para cada valor de energia é determinado por $\mu(E) = \ln(I_0/I_T)$. No modo de fluorescência, um detector de estado sólido é posicionado ortogonalmente ao feixe incidente com o intuito de coletar os fótons resultantes da fluorescência de raios X da amostra. Neste caso, o coeficiente de absorção dado por $\mu(E) = \ln(I_F/I_0)$. Os dois esquemas de montagem são ilustrados na Figura 3.3.

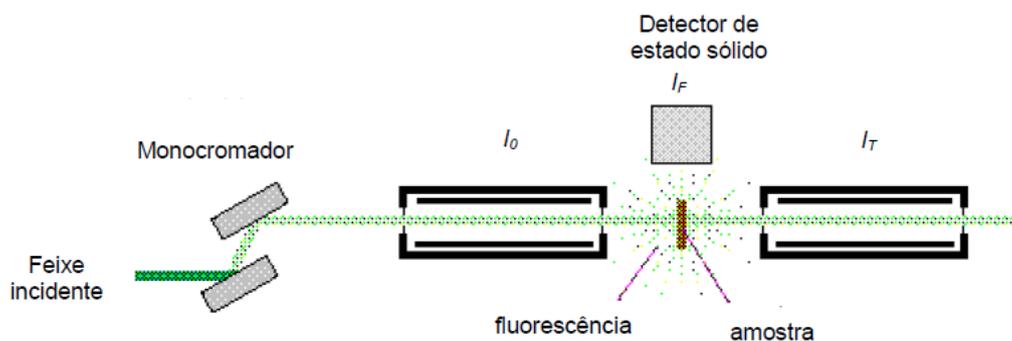


Figura 3.3: Representação dos modos de aquisição de um espectro de XAS (Gomes, 2010).

Essas medidas foram realizadas na borda k do Ti (4966 eV), Mn (6539 eV), Cr (5989 eV) e L_3 do Bi (13419 eV), Dy (7790 eV), Er (8358 eV) e Eu (6977 eV). As medidas foram feitas em amostras calcinadas de BTO puro e dopado com os metais de transição, Cr e Mn e em amostras de referência desses materiais, no qual o íon em estudo assume diferentes valências como mostra a Tabela 3.1. e em amostras dopadas com os terras raras, Dy, Er e Eu.

Tabela 3.1: Amostras e referencias utilizada nas medidas de XAS e as respectivas valências assumidas por cada íon em estudo.

Íon	Bi			Ti			Cr		Mn		
Referencias	Bi_2O_3	NaBiO_6	Bi^0	TiO_2	Ti_2O_3	Ti^0	Cr_2O_3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	MnO	Mn_2O_3	MnO_2
Valência	3+	5+	0	4+	3+	0	3+	6+	2+	3+	4+

As amostras foram preparadas na forma de membrana, cujo processo de preparação se deu através da dispersão do pó em ultrassom de banho e em seguida elas eram filtradas sobre uma membrana *milipore*, formando uma camada de pó fina e homogênea sobre esta membrana. O valor de massa utilizado em cada membrana foi de 50mg. Esta massa foi escolhida de modo a otimizar o salto de absorção e minimizar processos de atenuação por espalhamento dos raios X incidentes.

O tratamento dos dados obtidos foi feito usando o aplicativo Athena no qual foi obtido o espectro do coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$. Uma vez que,

$$I = I_0 e^{-\mu(E).x} \quad (3.1)$$

onde, I_0 é a intensidade do feixe incidente, logo,

$$\mu(E) \propto I / I_0 \quad (3.2)$$

A Figura 3.4 ilustra o espectro $\mu(E)$ obtido no aplicativo Athena medido na borda L_3 do Bi para a amostra de BTO puro. O salto observado em 13419 eV corresponde à borda de absorção L_3 do Bi.

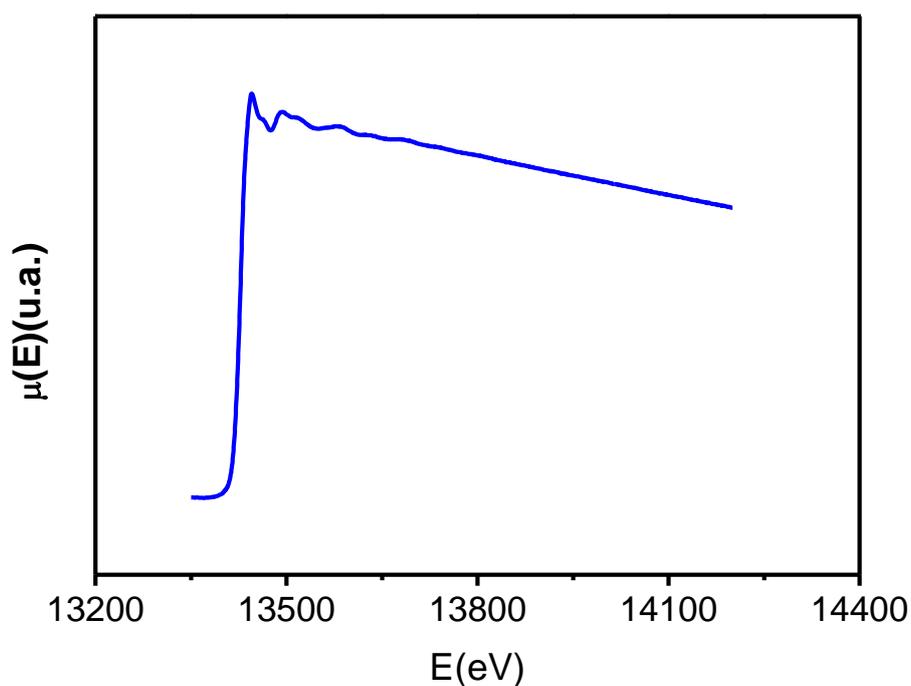


Figura 3.4: Espectro $\mu(E)$ da amostra BTO puro obtido para a medida na borda L_3 do Bi em modo de Transmissão.

O espectro de EXAFS, $\chi(E)$, mostrado na Figura 3.5 é obtido a partir da normalização da parte oscilatória de $\mu(E)$, como mostra a Equação 3.3.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)} \quad (3.3)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção médio, $\mu_0(E)$ é o *background* e E_0 é a energia da borda. O *background* é determinado empiricamente no *Athena* usando o algoritmo *AUTOBK*¹ e pode ser definido como a parte do coeficiente de absorção que não é influenciada pelos átomos vizinhos (Ravel, 2005; Kelly, 2003).

A fim de relacionar $\chi(E)$ com parâmetros estruturais, converte-se a energia E em um vetor de onda k dado por:

$$k^2 = \frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2} \quad (3.4)$$

A transformação de $\chi(E)$ no espaço E resulta em $\chi(k)$ no espaço k , dado pela Equação 3.5. O sinal de EXAFS na forma $\chi(k)$ corresponde a uma soma de ondas senoidais,

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{t_i(2k)}{(kr_i)^2} \text{sen}[2kr_i + \delta_i(k)] \quad (3.5)$$

onde, $t_i(2k)$ é a amplitude de retroespalhamento, sendo $k = 2\pi/\lambda$ o número de onda que se afasta e o fator $2kr_i$ é o deslocamento de fase introduzido por uma onda com número de onda k ao percorrer $2r_i$, que corresponde à distância de ida e volta da origem ao átomo espalhador. Sendo assim, a transformada de Fourier do espectro $\chi(k)$ resulta numa função de distribuição radial, denotada por $\chi(R)$, com picos relacionados às distâncias dos vizinhos mais próximos ao átomo central. Os valores de $\chi(k)$ usados são escolhidos dentro de um intervalo (ou janela), com a finalidade de diminuir a influência de regiões do espectro como ruído e artefatos experimentais.

¹ RAVEL, B., *Athena User's Guide*, 2008 (documento disponível em <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/docs.html>).

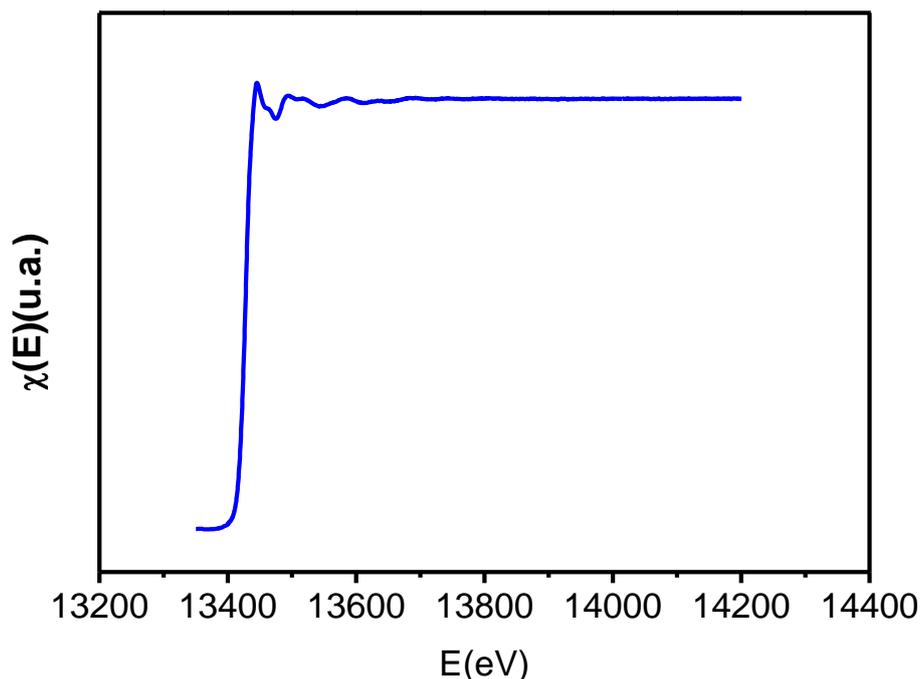


Figura 3.5: Resultado da normalização do espectro $\mu(E)$ da amostra BTO puro medido em torno da borda L_3 do Bi.

O aplicativo *Athena* oferece diversas opções de janelas e, além disso, ele permite ainda a utilização de um fator de ponderação, k^n ($n = 1, 2$ ou 3) que é multiplicado por $\chi(k)$ a fim de compensar o declínio da amplitude em elevados valores de k e, portanto, realçar a contribuição das oscilações de EXAFS. A Figura 3.6 mostra o espectro $k \cdot \chi(k)$ em função de k para o sinal de EXAFS da amostra BTO puro, em que as oscilações observadas no espectro $\chi(k)$ são comparadas à parte real da transformada inversa de *Fourier*, $\chi(q)$. Quanto maior a concordância entre os resultados, melhor é o ajuste feito no *Athena*.

Os dados processados no aplicativo *Athena* foram exportados e analisados no aplicativo *Artemis*. Este aplicativo utiliza padrões teóricos calculados pelo algoritmo *FEFF* (Zabinski, 1995; Ankudinov, 1998) para simular o espectro de EXAFS. É o aplicativo *ATOMS*, que analisa os dados cristalográficos do material e fornece as camadas de coordenação e possíveis trajetórias de espalhamento num formato adequado ao *FEFF*. Então, as ferramentas do *Artemis* possibilitam o ajuste de uma curva teórica aos dados experimentais, refinando parâmetros como o comprimento da ligação atômica, a amplitude de cada espalhamento e a quantidade de desordem (fator de Debye-Waller).

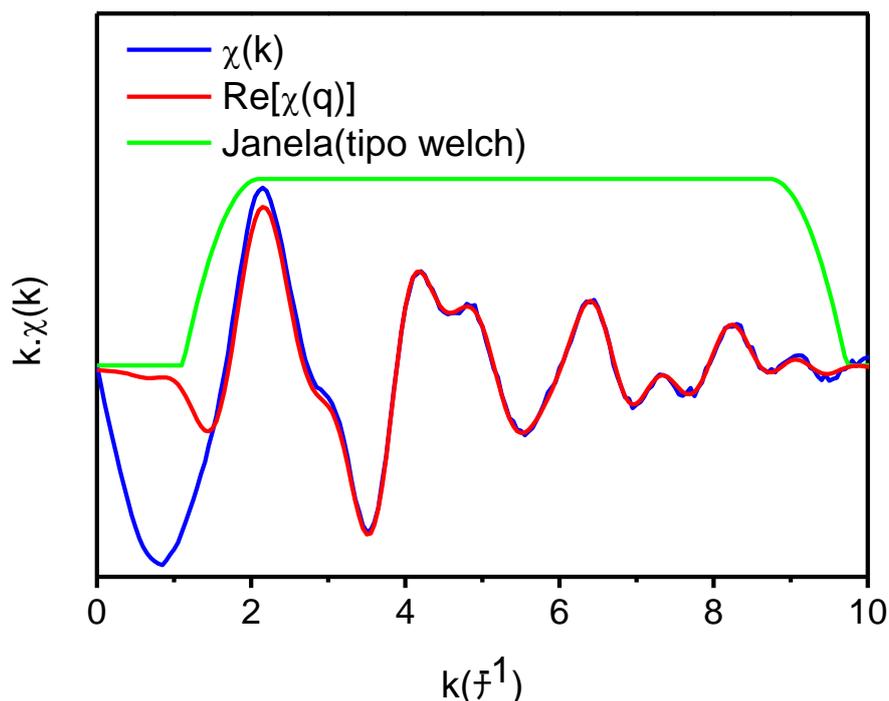


Figura 3.6: Espectro $\chi(k)$ da amostra BTO puro para medida em torno da borda L_3 do Bi. Também são apresentados o formato da janela utilizada no processamento dos dados e a parte real da transformada inversa de *Fourier*.

3.2.4 Método de Arquimedes para determinação de densidade:

De acordo com o princípio de Arquimedes um fluido em equilíbrio age sobre um corpo sólido nele imerso com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, cuja intensidade é igual ao peso do volume do fluido deslocado. O fluido utilizado foi a água, cuja densidade absoluta é igual a 1 g/cm^3 . Em se tratando de materiais porosos, a expressão usada para o cálculo da densidade relativa do material é definida por:

$$\rho_r = \frac{m_{sc}}{m_u - m_{sb}} \rho_l \quad (3.7)$$

onde, ρ_r é a densidade relativa do corpo sólido, ρ_l é a densidade do líquido e m_{sc} , m_u e m_{sb} , são massa seca, úmida e submersa, respectivamente.

As medidas de densidade relativa das cerâmicas foram realizadas de acordo com a norma da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Inicialmente medimos a massa seca, em seguida os corpos cerâmicos foram colocados em água destilada ficando

por 2 horas a uma temperatura de 100°C e mais 24 horas a temperatura ambiente. Este procedimento visa o preenchimento dos poros abertos com água. A medida de massa úmida foi realizada retirando o excesso de água da superfície da cerâmica utilizando um papel ligeiramente umedecido. Por fim, a medida de massa submersa foi realizada utilizando um aparato comercial adequado para medidas de densidade da *Marte – modelo AY220*.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi à técnica empregada na observação do tamanho de grão e morfologia das cerâmicas sinterizadas. Essa técnica é capaz de fornecer imagens de alta ampliação e resolução, que permitem a obtenção de informações microestruturais de amostras diversas. O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na interação entre um feixe de elétrons colimado e com alta energia e a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra e a corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos produz uma imagem similar, mas aumentada (Padilha e Ambrozio Filho, 2004).

A preparação das amostras sinterizadas consiste em limpeza em ultra-som de banho, fixação em porta-amostra e recobrimento com filme de ouro. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, *MEV – JSM-6510lv* do Centro de Multiusuários de Nanotecnologia (CMNano), da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

3.2.6 Espectroscopia de Impedância:

A espectroscopia de impedância é um método de caracterização das propriedades elétricas de materiais, e suas interfaces com eletrodos. Neste trabalho ela foi utilizada com o objetivo principal de obter a energia de ativação relacionada com os processos condutivos das regiões intra e inter-grão de cada material.

Para a realização das medidas de impedância os discos cerâmicos passaram por um processo de tratamento. Inicialmente foi realizado um polimento em lixa d'água 1200 e 2000 respectivamente, seguida de limpeza em banho de água destilada no ultra-

som e secagem a 100°C por 1h. Após esse polimento, as amostras receberam um eletrodo de platina em suas faces paralelas depositado via processo de *sputtering*.

Para as medidas de impedância, os corpos cerâmicos foram submetidos a uma tensão alternada $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$ com amplitude de 1000mV, fornecendo como resposta uma corrente $I(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$ onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. Tais medidas foram realizadas em um analisador de impedância comercial (Solartron 1260), acoplado a uma interface dielétrica (Solartron, 1296A), ambos acoplados a um microcomputador utilizado para a gravação dos dados. As medidas foram realizadas sob condições isotérmicas, variando a frequência de excitação em um intervalo de 10mHz a 1MHz aplicando-se uma tensão alternada 1000mV a temperatura de 150 a 400°C, aquecimento seguido de resfriamento, com intervalos de 25°C.

A resistência elétrica foi calculada a partir das medidas de impedância para as frequências de 100Hz e 1kHz (contribuição do contorno de grão) e 10kHz (contribuição do grão), utilizando a equação $(Z' - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2$, Eq. 2.27). A partir dos valores de resistência elétrica calculamos a condutividade elétrica e por fim determinamos a energia de ativação nas regiões do grão e contorno de grão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1 Síntese:

Na Figura 4.1 são mostradas duas curvas da Análise Térmica Diferencial as quais representam a mistura inicial dos percussores óxidos do BTO puro (linha vermelha) e pó calcinado a 700°C/6h (linha azul). Na curva correspondente a mistura dos percussores (linha vermelha) se pode observar dois picos endotérmicos com onset em 730 e 856°C. O evento térmico observado a 730°C foi interpretado como a cristalização da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, de modo que os testes de calcinação foram realizados a 600 e 700°C. De acordo com o diagrama de fase do sistema de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Bruton, 1974), a fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ funde a 875°C, e se decompõe em Bi_2O_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Este pico endotérmico foi observado a 865°C (Speranskaya et al, 1965) e a 855 ° C (Miyazawa et al, 1998), de modo que o pico a 856°C na Figura 4.1 foi associado a fusão da amostra. O ponto de fusão da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foi ainda confirmado pela curva de DTA do pó calcinado (linha azul), em que apenas o pico endotérmico a 856°C, pode ser observado.

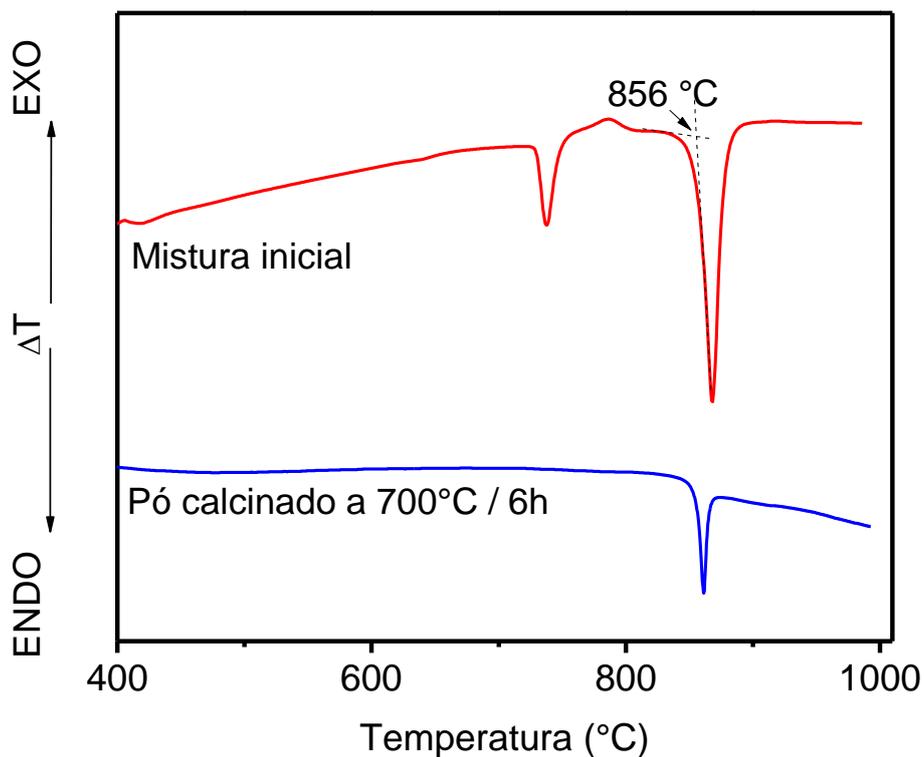


Figura 4.1: Análise Térmica Diferencial (DTA) do $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Mistura inicial (linha vermelha) e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcinado (linha azul).

Na Figura 4.2 observa-se a imagem fotográfica das amostras de BTO puro e dopado com Eu, Dy, Er, Cr e Mn. A partir da inspeção visual, notamos uma variação de coloração nas amostras dopadas em relação à amostra de BTO puro. O efeito de coloração está evidenciado nas amostras dopadas com metais de transição, certamente associado a centros de cor que surgem no material ao serem introduzidos tais dopantes.



Figura 4.2: BTO puro e dopado com Eu, Dy, Er, Cr e Mn, calcinado a $700^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Após o processo de calcinação foram realizadas medidas de difratometria de raios X para a verificação da fase cristalina obtida. Nas Figuras de 4.3 a 4.7 podem-se observar os padrões de difração para todas as amostras de BTO produzidas. Nelas é

possível comparar o BTO dopado em diferentes concentrações com o padrão teórico disponível no banco de dados JCPDS.

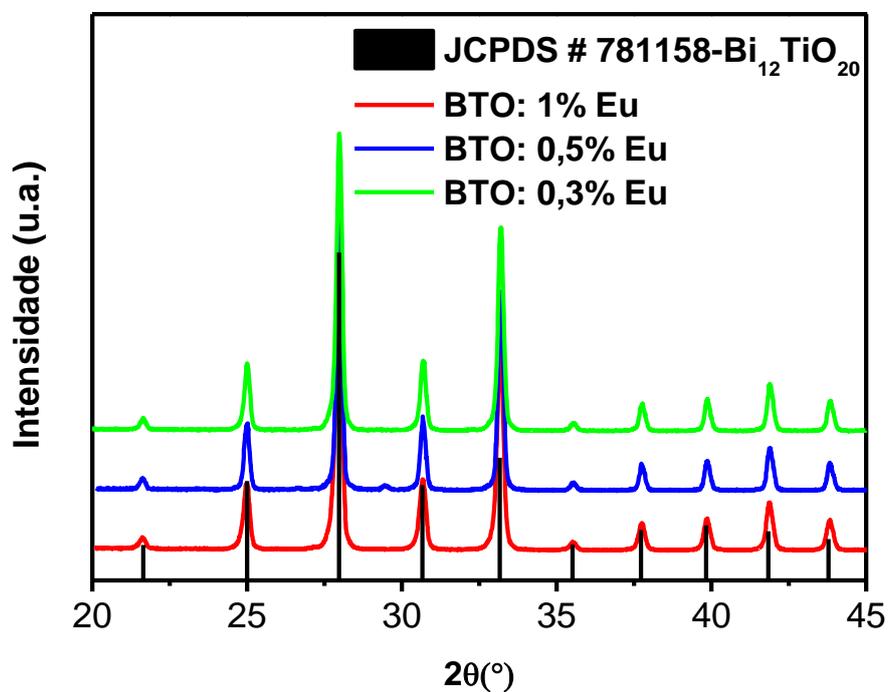


Figura 4.3: Difratoograma das amostras dopadas com Eu nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão Bi₁₂Ti₂₀.

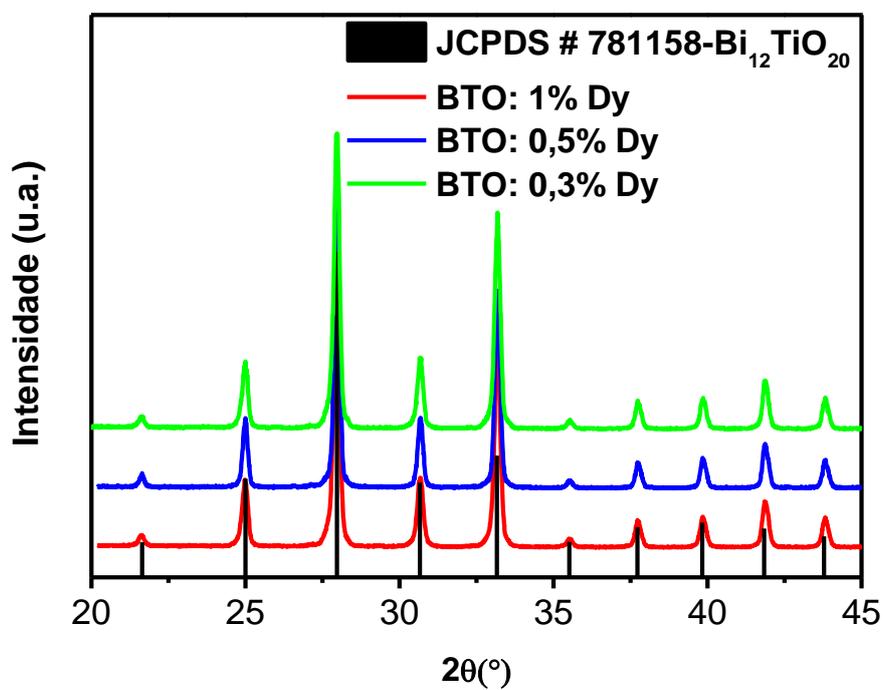


Figura 4.4: Difratoograma das amostras dopadas com Dy nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, e da amostra padrão Bi₁₂Ti₂₀.

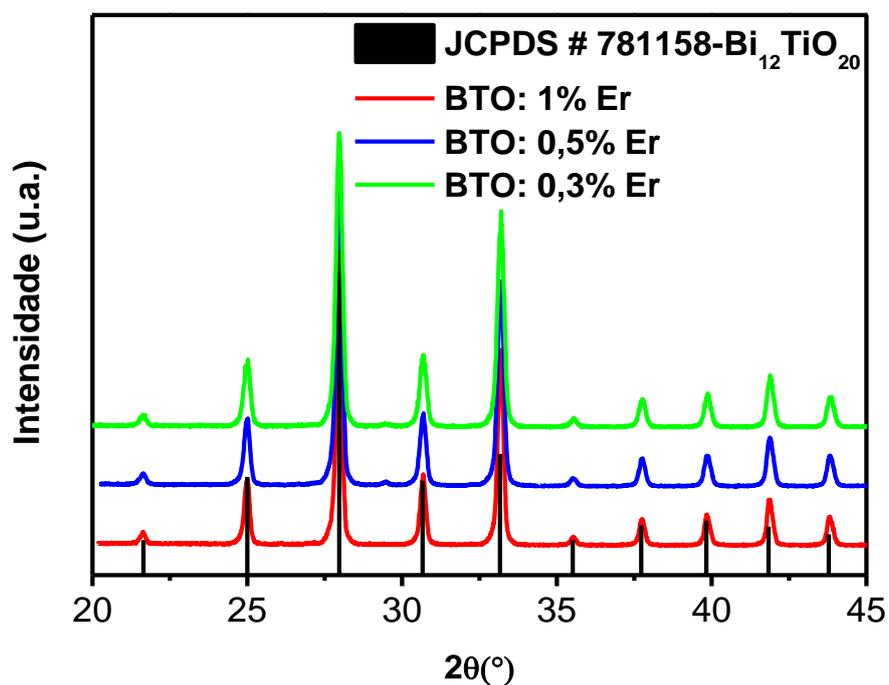


Figura 4.5: Difratoograma das amostras dopadas com Er nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão Bi₁₂Ti₂₀.

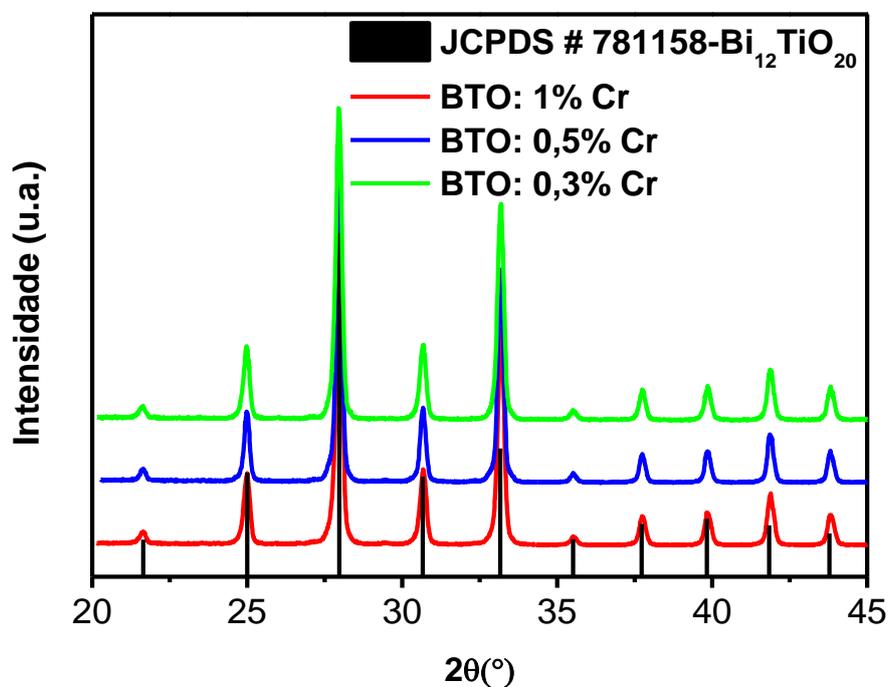


Figura 4.6: Difratoograma das amostras dopadas com Cr nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão Bi₁₂Ti₂₀.

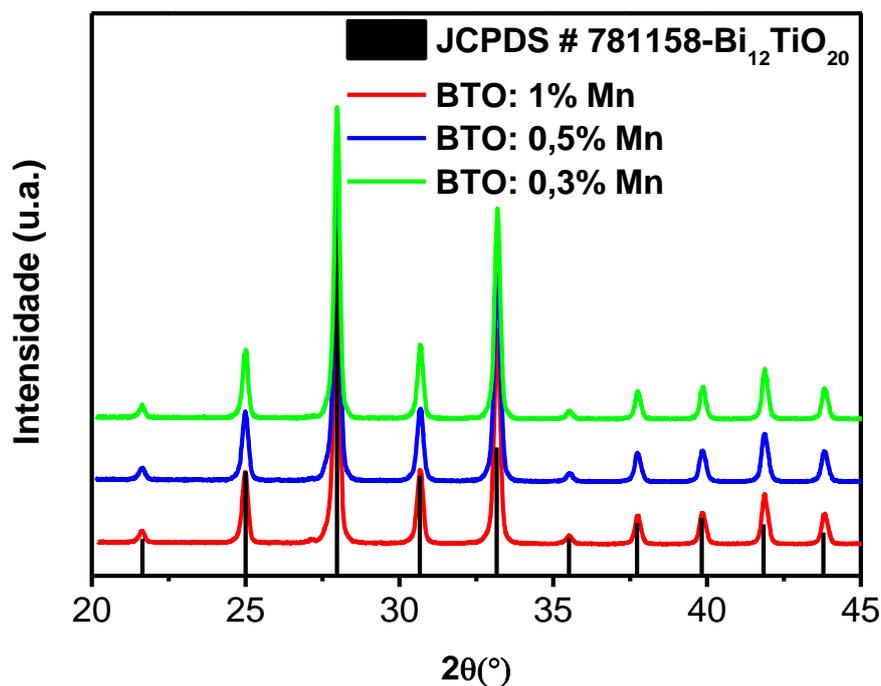


Figura 4.7: Difratoograma das amostras dopadas com Mn nas concentrações 0,3; 0,5 e 1mol %, calcinadas a 700°C 6h e da amostra padrão Bi₁₂TiO₂₀.

Diferentes concentrações foram testadas, aumentando a concentração de acordo com sua aceitação na matriz do BTO. Como podemos observar, a fase cristalina desejada (Bi₁₂TiO₂₀) foi obtida com sucesso para todas as concentrações de dopantes utilizados, o que nos permite concluir que o dopante foi incorporado na matriz do BTO. Das três concentrações testadas, escolhemos 0,3 e 0,5% para produzir efetivamente o pó e fazer as caracterizações.

O refinamento dos padrões através do método Rietveld realizado com as amostra calcinadas 700°C por 6h confirmou a estrutura cúbica e o grupo espacial I23. Nas Figuras de 4.8 até 4.12 são mostrados os resultados do ajuste para cada tipo de amostra. Os valores de parâmetros de rede e os fatores de qualidade R_{Bragg} , R_p e R_{wp} podem ser observados na Tabela 4.1. Nesta Tabela, observa-se que os valores de parâmetro de rede apresentaram uma pequena redução em relação à amostra não dopada, o que pode ser indicativo de que o dopante possui raio menor do que o íon substituído.

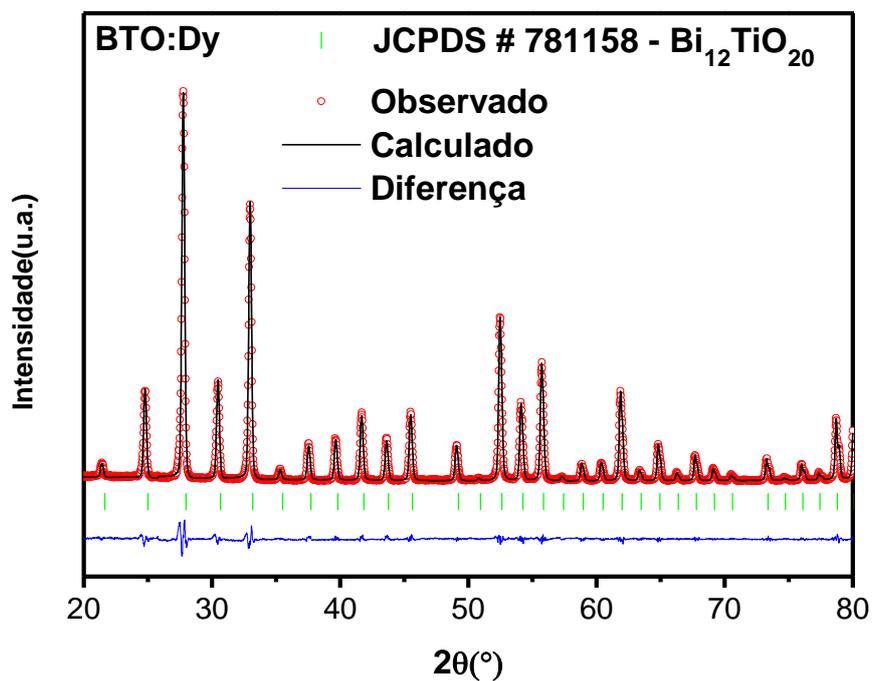


Figura 4.8: Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Dy.

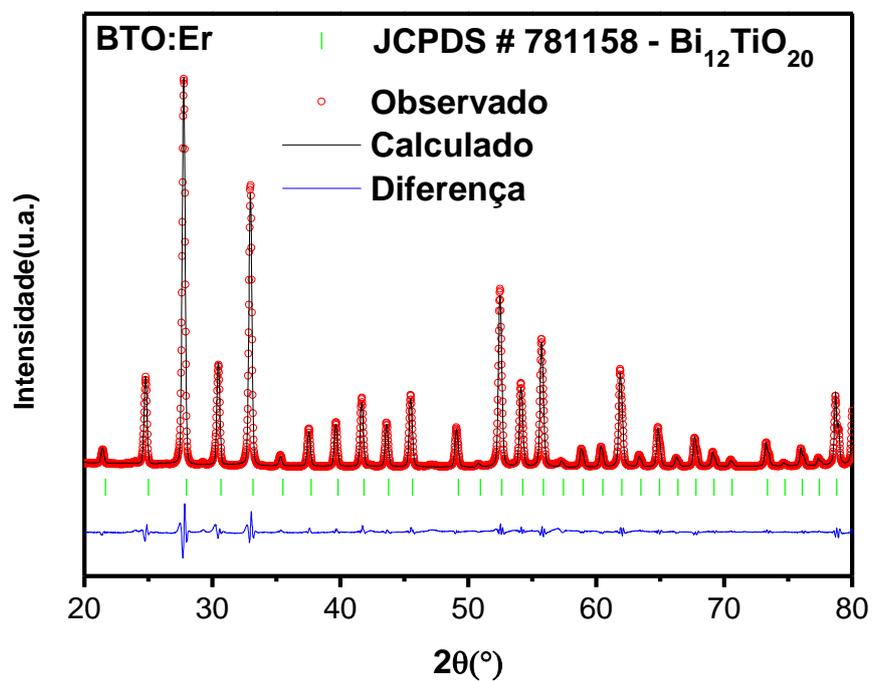


Figura 4.9: Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada 0,3mol% de com Er.

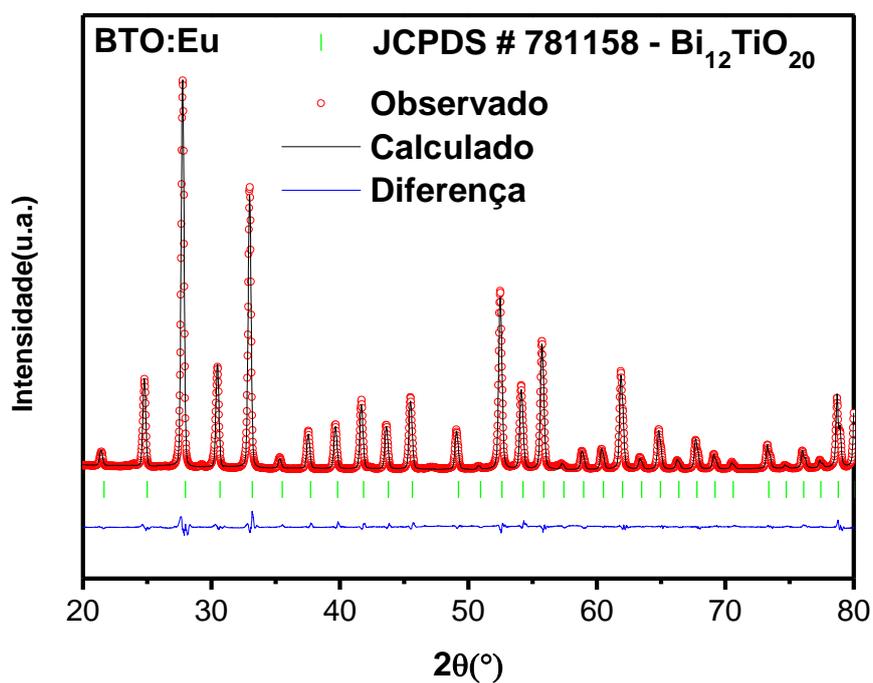


Figura 4.10: Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Eu.

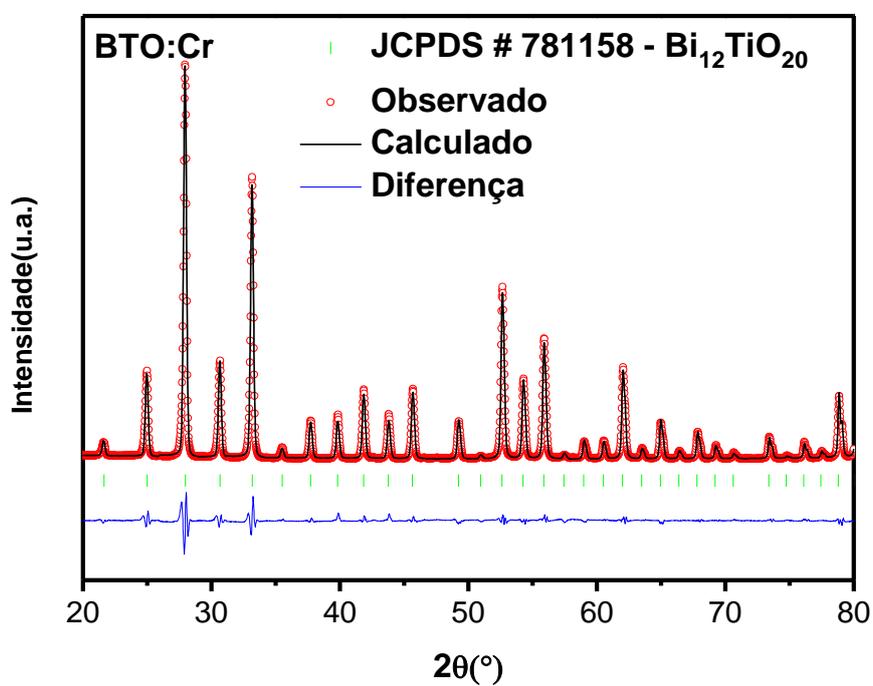


Figura 4.11: Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Cr.

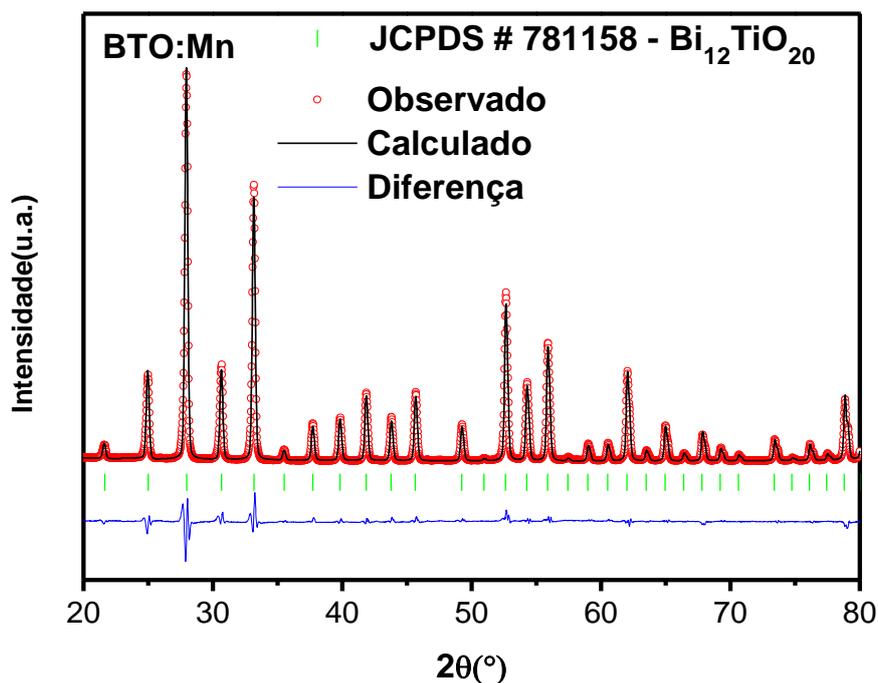


Figura 4.12: Resultado do refinamento feito através do método Rietveld utilizando o programa DBWS, para o padrão da amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Mn.

Tabela 4.1: Detalhes do refinamento dos padrões de DRX das amostras de BTO dopadas.

Parâmetros Refinados					
	a (Å)	V (Å ³)	R _{Bragg} (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)
Referencia*	10,188	1057,47	-	-	-
BTOpuro**	10,1722 ± 0,0001	1052,56±0,02	7,18	9,94	2,25
BTO:Dy	10,1642 ± 0,0002	1050,07 ± 0,03	3,1	10,99	5,44
BTO:Er	10,1645 ± 0,0002	1050,16 ± 0,03	4,27	11,56	2,39
BTO:Eu	10,1585 ± 0,0001	1048,30 ± 0,03	2,81	10,29	2,59
BTO:Cr	10,1629 ± 0,0002	1049,68 ± 0,03	3,22	10,62	2,35
BTO:Mn	10,1627 ± 0,0002	1049,60 ± 0,03	3,44	10,85	2,29

*(Swindells et al, 1988), **(Santos et al, 2013)

Uma vez obtida a fase desejada, o pó calcinado foi utilizado nas diversas caracterizações cujos resultados veremos a seguir.

4.1.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS):

Na Tabela 4.2 têm-se os valores dos raios iônicos e as respectivas valências mais prováveis assumidas pelo Bi, Ti e os dopantes, Dy, Er, Eu, Cr e Mn. Uma breve

comparação dos valores de raios iônicos mostrados na Tabela 4.2 sugere, no caso dos terras raras Dy, Er e Eu, uma preferência pelo sítio do Bi^{3+} , dada a semelhança dos valores. Entretanto, no caso dos metais de transição Cr e Mn, a depender da valência assumida o dopante pode ser inserido tanto no sítio do Bi^{3+} quanto no sítio do Ti^{4+} . Alguns trabalhos publicados recentemente apontam para a possibilidade do dopante assumir o sítio do Bi^{3+} (Jackson et al, 2010) ou o sítio do Ti^{4+} (Egorysheva, 2009). A comparação de densidades calculadas e medidas, indica que a formação de soluções sólidas substitucionais contendo o dopante no sítio do Bi^{3+} é improvável. Além disso, resultados de absorção e difração de nêutrons realizados para o BTO:V indicam que a ocupação do dopante no sítio tetraédrico varia em torno de 99-100% para diferentes concentrações de vanádio (Egorysheva, 2009). Por outro lado, resultados de simulação computacional mostram que a energia de formação e substituição do dopante no sítio do Bi^{3+} é bem menor que para o Ti^{4+} , sugerindo que a substituição do dopante no sítio do octaédrico é mais favorecida (Jackson et al, 2010). Carvalho relata uma redução de centros $\text{Bi}^{3+} + \text{h}^+$, em virtude da substituição do sítio tetraédrico por V^{3+} e/ou V^{5+} (Carvalho et al, 1999), resultado esse mais tarde também obtido por Montenegro (Montenegro et al, 2009).

Tabela 4.2: Raios iônicos dos estados de oxidação do Bi, Ti e dos dopantes (Shannon, 1976).

Elemento	Valência	Coordenação	Raio Iônico
Bi	3+	V	0,96
	5+	VI	0,76
Ti	2+	VI	0,86
	4+	IV	0,42
Dy	3+	VI	0,912
		VII	0,97
Er	3+	VI	0,890
		VII	0,945
Eu	3+	VI	0,947
		VII	1,01
Cr	3+	VI	0,615
	6+	IV	0,26
		VI	0,44
Mn	2+	IV	0,66
		V	0,75
	3+	V	0,58
	4+	IV	0,39

O conflito de ideias nos trabalhos mencionados indica o quanto o estudo dos mecanismos de defeitos do BTO se encontra ainda num estágio preliminar.

4.1.1.1 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure):

As medidas de XANES fornecem informações sobre a simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação com espectros de referência (padrões de simetria conhecidas) e seu estado de oxidação. Para materiais com uma mesma configuração eletrônica, os espectros de XANES são similares, neste sentido, a posição e a forma da borda estão relacionadas com a valência do íon presente na estrutura. A interpretação do espectro de XANES é feita através da comparação direta com espectros de amostras de referência.

Na Figura 4.13 é mostrado o espectro de XANES do BTO puro medido na borda L_3 do Bi em modo transmissão. O espectro de BTO puro foi comparado com as amostras de referência, Bi metálico (Bi^0), Bi_2O_3 (Bi^{3+}) e $NaBiO_3$ (Bi^{4+}), nos quais o íon Bismuto assume valência 0, 3+ e 4+ respectivamente.

Comparando a da borda de absorção do BTO puro com a borda das amostras de referência utilizadas, percebemos uma superposição entre as bordas BTO (linha vermelha) e a amostra de referência Bi_2O_3 (Bi^{3+}) (linha azul). Uma vez que, para Bi_2O_3 (Bi^{3+}) o Bi assume valência 3+, podemos constatar a predominância de Bi^{3+} na matriz do BTO.

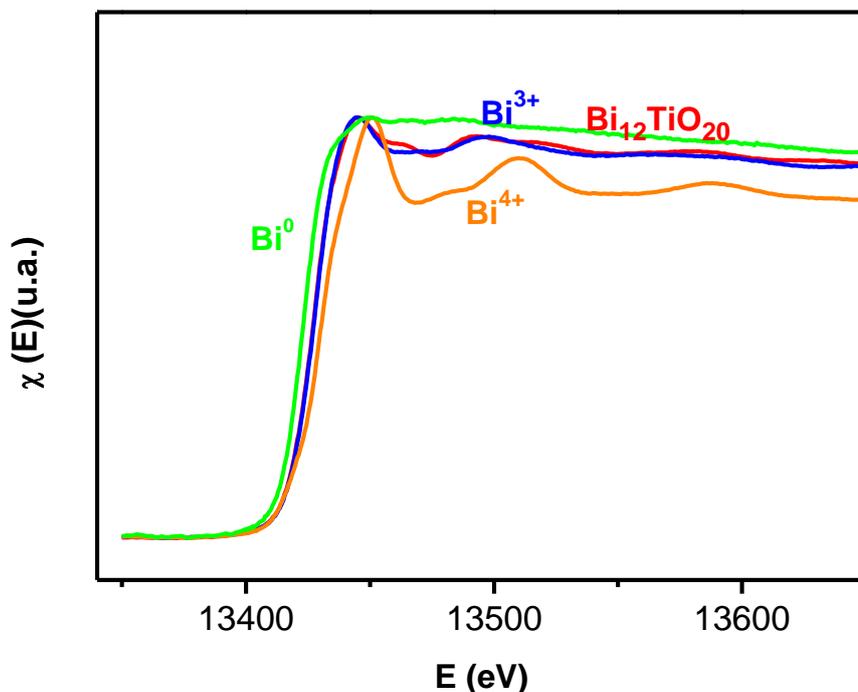


Figura 4.13: Espectro de XANES da amostra de BTO puro medido na borda L_3 do Bi e das amostras de referência Bi metálico (Bi^0), Bi_2O_3 (Bi^{3+}) e $NaBiO_3$ (Bi^{4+}).

Na Figura 4.14 é mostrado o espectro de XANES do BTO puro medido na borda K do Ti em modo fluorescência. Como espectros de referência foram utilizados o Ti metálico (Ti^0), Ti_2O_3 (Ti^{3+}) e TiO_2 (Ti^{4+}), nos quais o íon de Titânio assume valência 0, 3+ e 4+ respectivamente. Comparando as bordas de absorção dos espectros podemos supor que o Ti na valência 4+ predomina na matriz do BTO, uma vez que a borda da referência TiO_2 (Ti^{4+}) (linha laranja) é que está mais próxima da borda da amostra de BTO puro (linha vermelha). No entanto, o perfil da borda do BTO puro (linha vermelha) apresenta um pré-pico situado em torno de 4967eV que coincide com o pré-pico presente na borda da amostra de referencia de Ti metálico (linha verde). Este resultado é um indicativo da presença de Titânio metálico na amostra. Uma dúvida frequente em relação ao defeito intrínseco mais provável em amostras de BTO puro (Lanfredi et al, 2000), no qual o Bi^{3+} ocupa o sítio do Ti^{4+} com compensação de cargas por h^+ , é como isso poderia acontecer, uma vez que na amostra estequiométrica todos os sítios de Ti^{4+} estariam ocupados. Esta questão, até então em aberto na literatura, é portanto respondida no presente trabalho, com a detecção de Ti metálico observado nos resultados de XANES. Este resultado nos permite supor que os íons Ti^{4+} , provavelmente migram para a superfície (defeito pseudo-Schottky), onde permanecem no estado metálico.

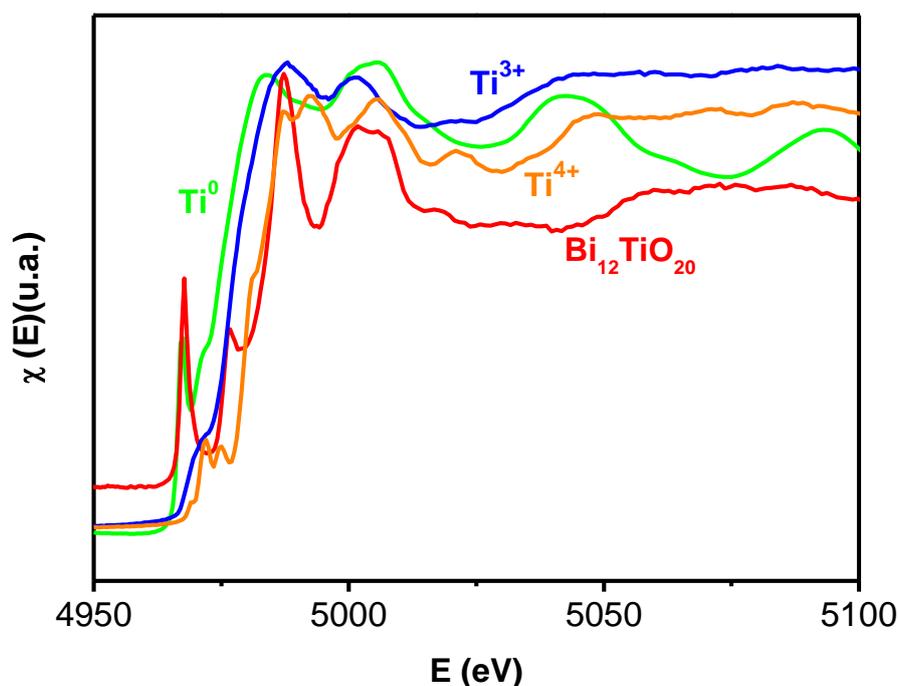


Figura 4.14: Espectro de XANES da amostra de BTO puro medido na borda K do Ti e das amostras de referencia Ti metálico (Ti^0), Ti_2O_3 (Ti^{3+}) e TiO_2 (Ti^{4+}).

Na Figura 4.15 mostra-se o espectro XANES para a amostra de BTO:Cr (concentração 0,5mol% de Cr), o qual compara-se com as amostras de referência Cr_2O_3 (Cr^{3+}) e o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{6+}), nas quais o íon de cromo assume valência 3+ e 6+, respectivamente. Pode-se observar que a borda do espectro de XANES para o BTO:Cr (linha vermelha) apresenta um pré-pico centralizado em 5993eV aproximadamente, superposto com um pré-pico da referencia $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{6+}) (linha azul). Além disso, a borda do BTO:Cr apresenta uma maior semelhança com a borda da referencia já citada. Estes dois fatores indicam a presença de Cr na valência 6+ na matriz do BTO.

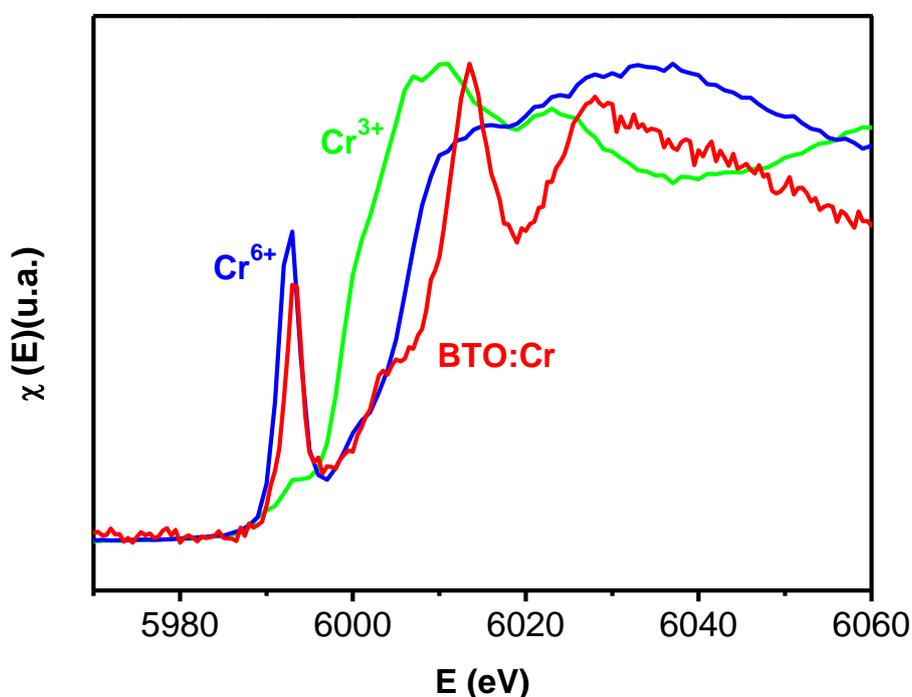


Figura 4.15: Espectros de XANES da amostra dopada com Cr, e as referências Cr_2O_3 (Cr^{3+}) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{6+}).

Na Figura 4.16 tem-se o espectro de XANES para a amostra de BTO:Mn (concentração de 0,5mol% de Mn), comparado com os espectros XANES de referencia. As referencias usadas foram MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) e MnO_2 (Mn^{4+}), para as quais o íon de manganês assume valência 2+, 3+ e 4+, respectivamente. Podemos observar que a borda do espectro de XANES para o BTO:Mn (linha vermelha) apresenta um pré-

pico centralizado em 6541eV aproximadamente, nesta região, a referência MnO_2 (Mn^{4+}) (linha laranja) também apresenta um pré-pico de intensidade um pouco inferior.

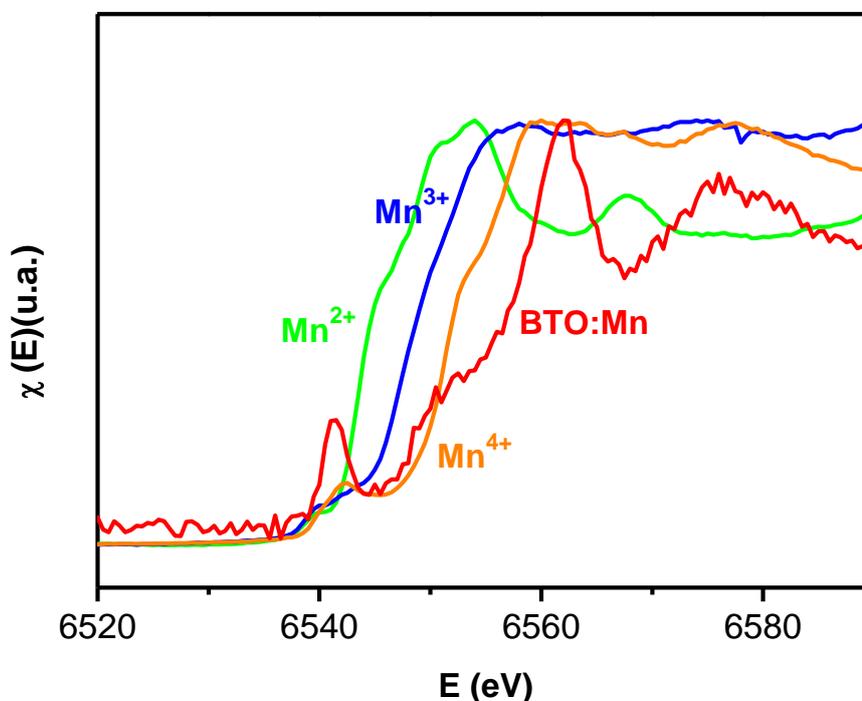


Figura 4.16: Espectros de XANES da amostra dopada com Mn, e as referências MnO (Mn^{2+}), Mn_2O_3 (Mn^{3+}) e MnO_2 (Mn^{4+}).

Comparando as bordas, a referência MnO_2 (Mn^{4+}) (linha laranja) é a que mais se assemelha a amostra BTO:Mn (linha vermelha). Estes resultados indicam a predominância de Mn na valência 4+ na matriz do BTO.

4.1.1.2 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure):

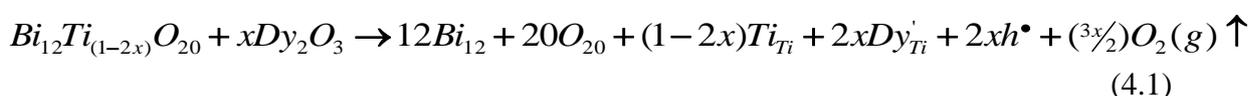
As medidas de EXAFS foram feitas com o objetivo de analisar a ordem estrutural e sítio de ocupação dos dopantes nas amostras de BTO. As medidas foram realizadas em modo fluorescência nas bordas K do Ti (4966 eV), Mn (6539 eV), Cr (5989 eV) e L_3 do Dy (7790eV) e em modo transmissão para a borda L_3 do Bi (13419eV).

A análise dos dados experimentais de EXAFS foi realizada inicialmente através do programa *IFEFFIT*, utilizando a interface gráfica *Athena* e posteriormente uma análise mais refinada foi realizada utilizando a interface gráfica *Artemis*, como descrito no capítulo 3.2.3.

Nas Figuras de 4.17 a 4.26 pode-se observar a função de distribuição radial $\chi(R)$, obtida através da transformada de Fourier da função $\chi(k)$ do espectro de EXAFS e o ajuste para a primeira camada de coordenação. Os ajustes consideram duas situações distintas, ou seja, o dopante inserido ou no sítio do Bi^{3+} ou no sítio do Ti^{4+} . Os resultados são apresentados para as amostras dopadas com Dy, Er, Eu, Cr e Mn. Nestas Figuras, os picos estão relacionados às camadas de coordenação ao redor do átomo absorvedor. Embora a posição dos picos não forneça exatamente a distância entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos, estes picos são proporcionais a estas distâncias (Stern, 1988) e sua altura é proporcional à ordem local da estrutura cristalina (Chadwick, 2006). Na Tabela 4.3 são mostradas as distâncias obtidas a partir do ajuste teórico aos dados experimentais, bem como, o fator de Debye-Waller e o fator R de qualidade do ajuste.

Nas Figuras 4.17 e 4.18 é mostrada a função de distribuição radial obtida para a amostra de BTO:Dy (concentração de 0,5mol% de Dy), medida nas bordas L_3 do Dy e o ajuste, considerando o Dy inserido ou no sítio do Bi^{3+} ou no sítio do Ti^{4+} . Comparando os raios iônicos do Ti^{4+} , Bi^{3+} e Dy^{3+} na Tabela 4.2, podemos supor que a situação mais provável neste caso seria a do Dy^{3+} (raio iônico = 0,912Å) substituindo o Bi^{3+} (raio iônico = 0,96Å), uma vez que o Ti^{4+} (raio iônico = 0,42) é bem menor que o Dy^{3+} . De acordo com os ajustes, e com base no fator de qualidade (fator – R = 0,02 para ocupação no sítio do Bi e 0,05 para ocupação no sítio do Ti), apresentado na Tabela 4.3, podemos sugerir uma ocupação do sítio do Bi^{3+} . Este resultado corrobora o fato de que o parâmetro de rede da amostra dopada com Dy é levemente menor do que o da amostra pura (ver Tabela 4.2), indicando que o raio do Dy^{3+} é menor do que o do íon que ele substitui.

Considerando a substituição do Dy^{3+} no sítio do Bi^{3+} , não seria necessário um mecanismo de compensação de carga. Para o caso de uma substituição Dy^{3+} no sítio do Ti^{4+} , seria necessário um mecanismo de compensação de carga, uma vez que o defeito Dy'_{Ti} teria carga efetiva -1. Um mecanismo possível seria a compensação por buracos, da mesma forma que ocorre no defeito intrínseco do tipo anti-sítio. Outra possibilidade seria a formação de vacâncias de oxigênio, com uma vacância para cada dois íons Dy no sítio do Ti. As Equações (4.1) e (4.2) representam cada um destes modelos.



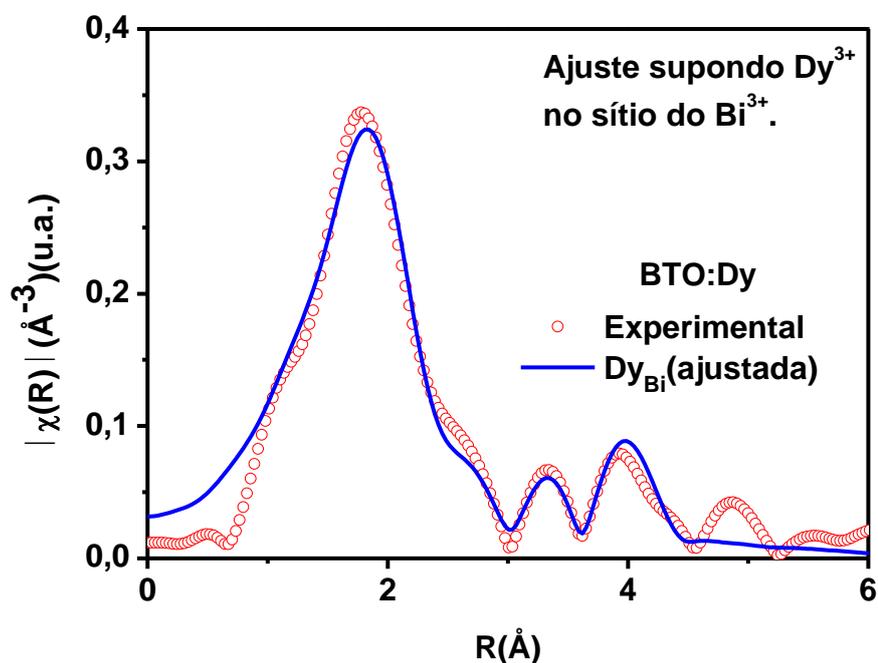
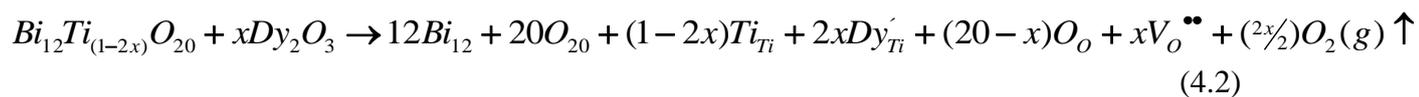


Figura 4.17: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Dy, da amostra BTO dopado com Dy e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Bi.

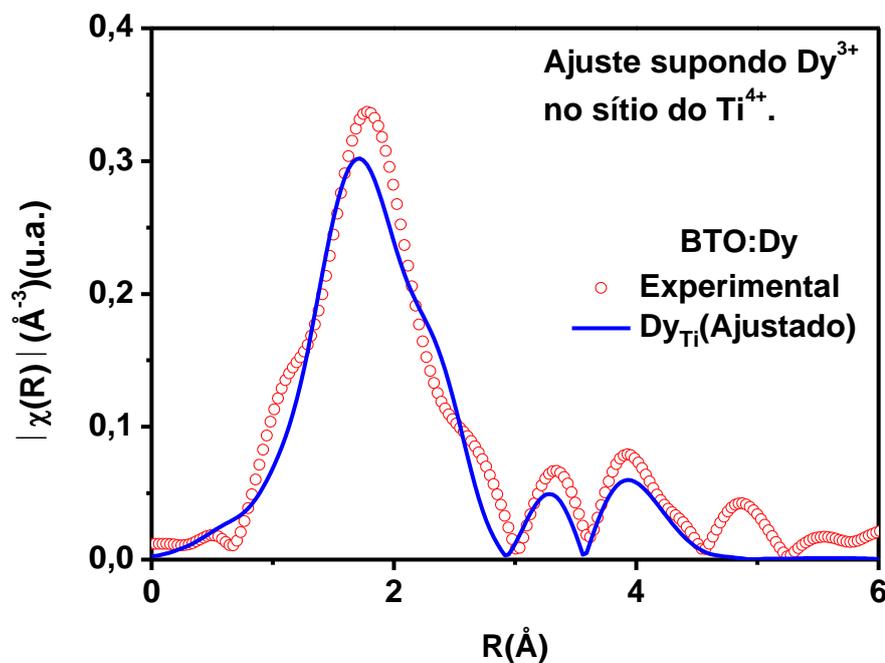


Figura 4.18: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Dy, da amostra BTO dopado com Dy e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Ti.

Nas Figuras 4.19 e 4.20 é mostrada a função de distribuição radial obtida para a amostra de BTO:Er (concentração de 0,5mol% de Er), medida nas bordas L_3 do Er e o ajuste, considerando o Er inserido no sítio do Bi^{3+} e no sítio do Ti^{4+} , realizado no aplicativo *Artemis*. De acordo com os raios iônicos do Ti^{4+} , Bi^{3+} e Er^{3+} na Tabela 4.2, a situação mais provável seria o Er^{3+} (raio iônico = 0,890Å) substituindo o Bi^{3+} (raio iônico = 0,96Å), uma vez que o Ti^{4+} (raio iônico = 0,42) tem raio bem menor do que o do Er^{3+} . Entretanto, os ajustes mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20, e o fator de qualidade (fator – R de 0,08 e 0,05, para ocupação no sítio do Bi e do Ti respectivamente) mostrado na Tabela 4.3, sugerem uma ocupação de Er^{3+} no sítio tetraédrico.

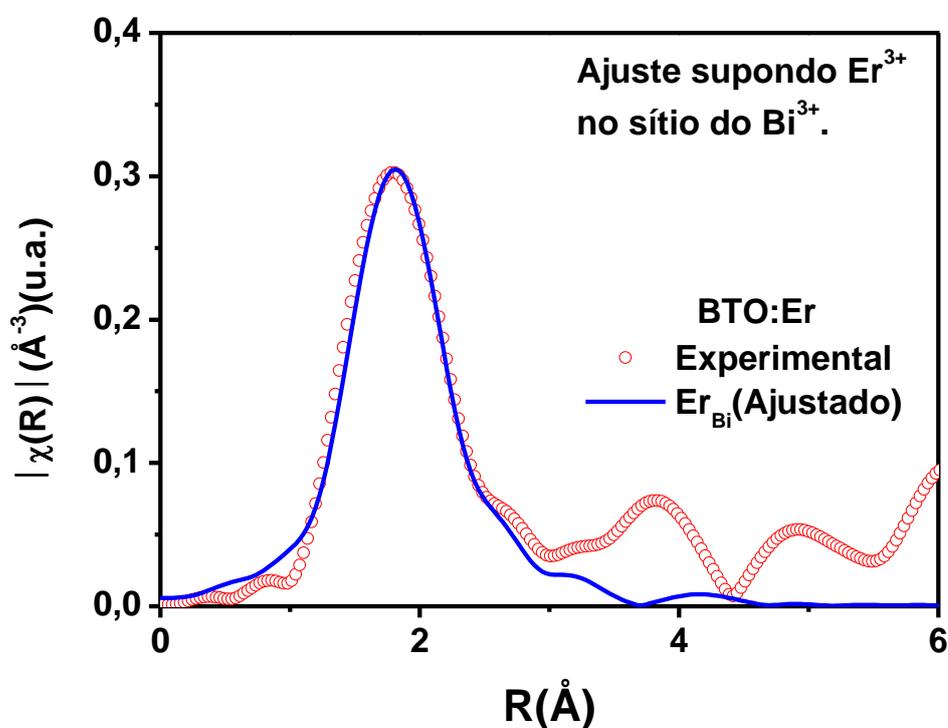


Figura 4.19: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Er, da amostra BTO dopado com Er e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Bi.

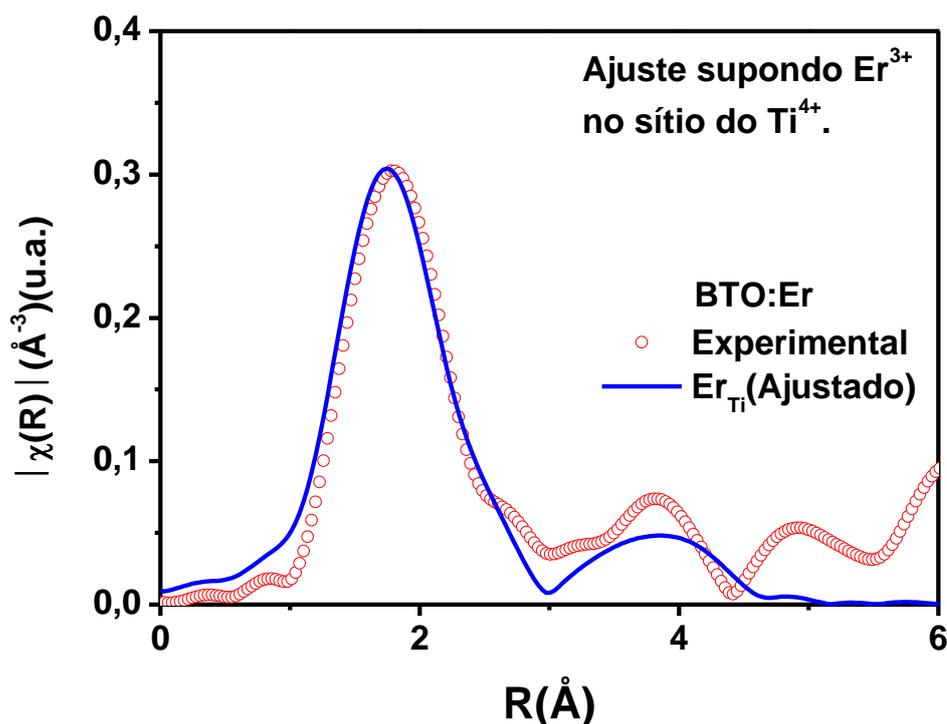
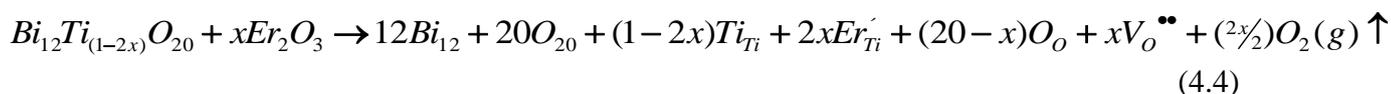
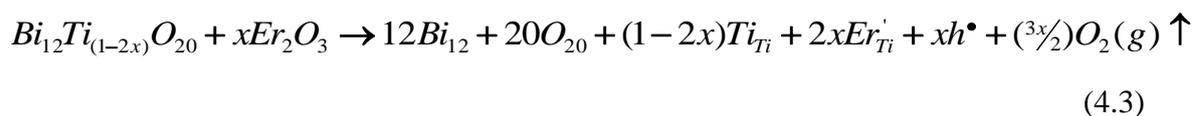


Figura 4.20: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Er, da amostra BTO dopado com Er e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Ti.

Uma substituição do Er^{3+} no sítio do Bi^{3+} , não teria necessidade de um mecanismo de compensação de carga. Entretanto, uma substituição Er^{3+} no sítio do Ti^{4+} , torna necessário um mecanismo de compensação de carga, uma vez que o defeito Er_{Ti}' tem carga efetiva -1. Um mecanismo possível seria a compensação por buracos, da mesma forma que ocorre no defeito intrínseco do tipo anti-sítio. Outra possibilidade seria a formação de vacâncias de oxigênio, com uma vacância para cada dois íons Er no sítio do Ti. As Equações (4.3) e (4.4) representam cada um destes modelos.



Nas Figuras 4.21 e 4.22 é mostrada a função de distribuição radial obtida para a amostra de BTO:Eu (concentração de 0,5mol% de Eu), medida nas bordas L_3 do Eu e o ajuste, considerando o Eu inserido no sítio do Bi^{3+} e no sítio do Ti^{4+} , realizado no aplicativo *Artemis*. Confrontando os raios iônicos do Ti^{4+} , Bi^{3+} e Eu^{3+} na Tabela 4.2, a substituição mais provável seria a do Eu^{3+} (raio iônico = 0,947Å) substituindo o Bi^{3+} (raio iônico = 0,96Å), já que o Ti^{4+} (raio iônico = 0,42) é inferior ao do Eu^{3+} . Contudo, os ajustes mostrados nas Figuras 4.21 e 4.22, e o fator de qualidade (fator $-R = 0,07$ e $0,04$, para substituição no sítio do Bi e Ti, respectivamente), Tabela 4.3, indicam uma substituição do sítio do Ti^{4+} . Essa substituição necessitaria de um mecanismo de compensação de carga, uma vez que o defeito Eu'_{Ti} teria carga efetiva -1. Essa compensação poderia ser feita por buracos ou outra possibilidade seria a formação de vacâncias de oxigênio, com uma vacância para cada dois íons Eu no sítio do Ti. Estes modelos estão representados nas Equações (4.5) e (4.6).

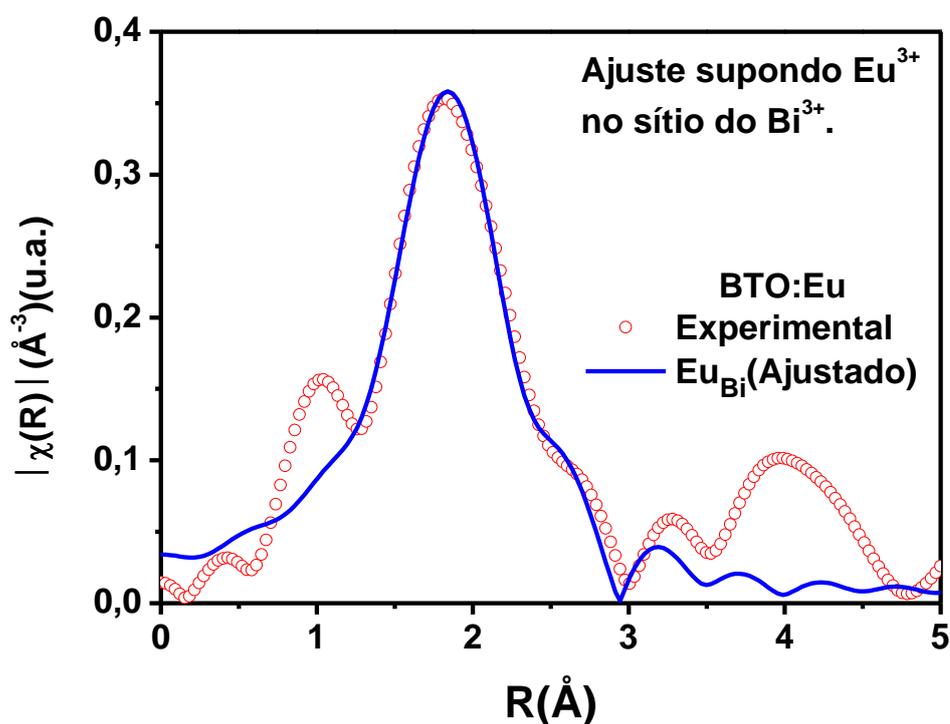


Figura 4.21: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Eu, da amostra BTO dopado com Eu e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Bi.

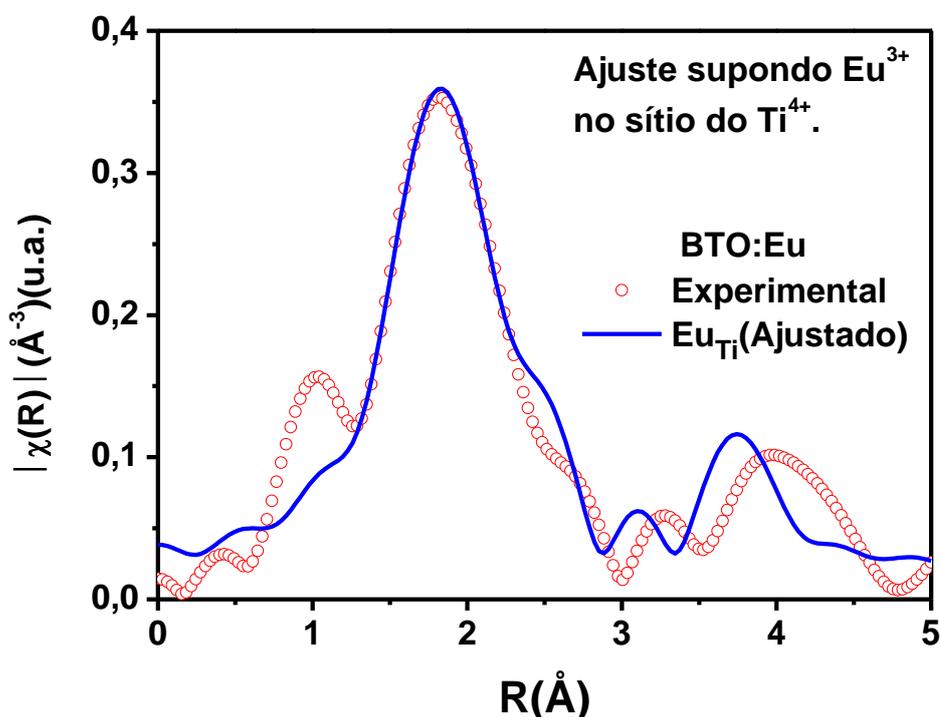
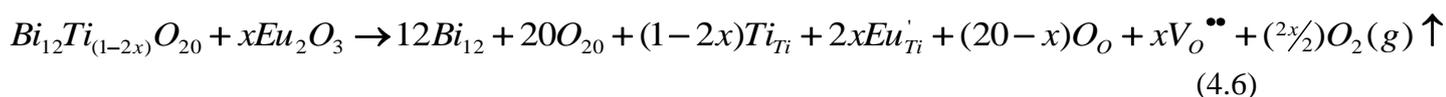
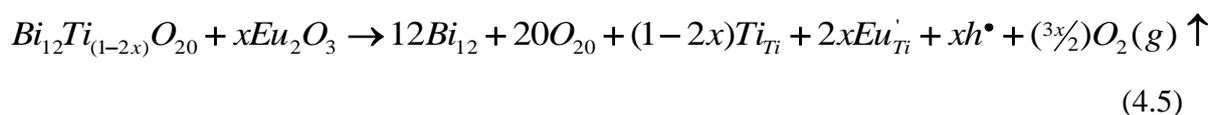


Figura 4.22: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda L_3 do Eu, da amostra BTO dopado com Eu e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Ti.



Nas Figuras 4.23 e 4.24 tem-se a função de distribuição radial obtida para a amostra de BTO:Cr (concentração de 0,5mol% de Cr), medida nas bordas K do Cr e o ajuste, considerando o Cr inserido no sítio do Bi^{3+} e no sítio do Ti^{4+} , realizado no aplicativo *Artemis*. De acordo com o resultado obtido no espectro de XANES, o Cr assume valência 6+ ao ser inserido na matriz de BTO. Comparando os raios iônicos do Ti^{4+} , Bi^{3+} e Cr^{6+} na Tabela 4.2, pode-se supor que a situação mais provável neste caso seria a do Cr^{6+} (raio iônico = 0,26Å) substituindo o Ti^{4+} (raio iônico = 0,42), uma vez que o Bi^{3+} (raio iônico = 0,96Å) é superior em relação ao Cr^{6+} . Apesar da baixa qualidade dos ajustes mostrados nas Figuras 4.23 e 4.24, percebe-se que a simulação supondo a substituição dos sítios de Ti^{4+} se ajusta melhor aos dados experimentais.

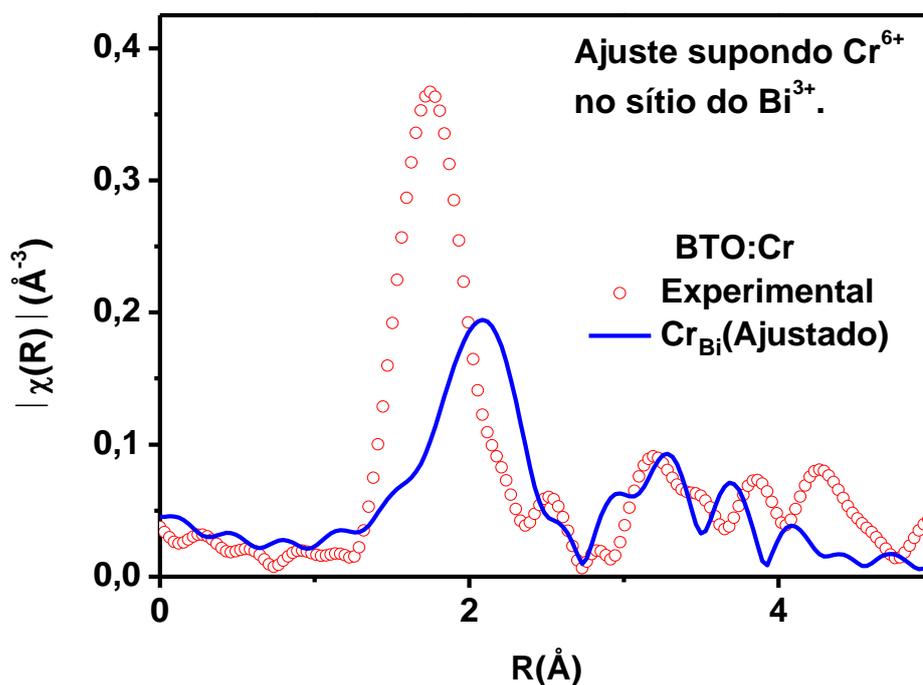


Figura 4.23: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Cr, da amostra BTO dopado com Cr e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Bi.

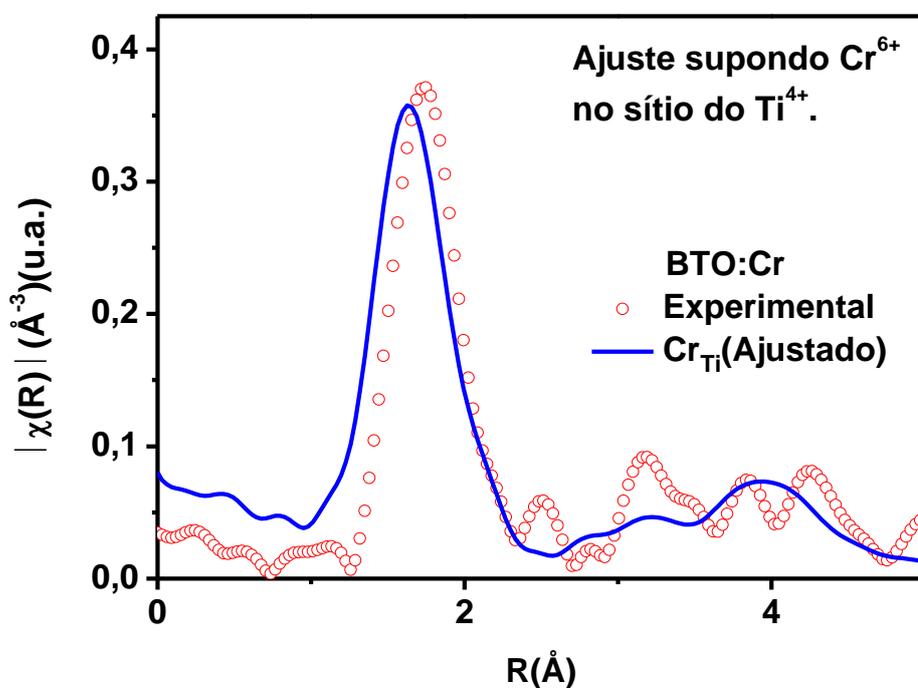
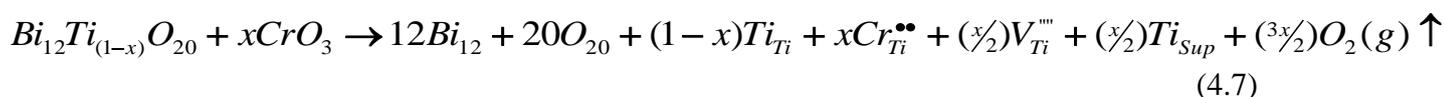


Figura 4.24: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Cr, da amostra BTO dopado com Cr e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Ti.

Vale salientar que os dopantes encontram-se inseridos em baixa concentração, em uma matriz que atenua fortemente os raios X, pois contém alta proporção do elemento bismuto. Por este motivo, a intensidade do sinal medido era bastante baixa, dificultando a análise dos dados. Considerando a substituição do Cr^{6+} no sítio tetraédrico Ti^{4+} , se faz necessário um mecanismo de compensação de carga, uma vez que o defeito $\text{Cr}_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet}$ teria carga efetiva +2. Uma possibilidade seria a formação de uma vacância de titânio para cada dois íons Cr^{6+} substitucionais, acompanhada de migração de Ti para a superfície. Este modelo está descrito na Equação 4.7.



Nas Figuras 4.25 e 4.26 é mostrada a função de distribuição radial obtida para a amostra de BTO:Mn (concentração de 0,5mol% de Mn), medida nas bordas K do Mn e o ajuste, considerando o Mn inserido no sítio do Bi^{3+} e no sítio do Ti^{4+} , realizado no aplicativo *Artemis*. De acordo com o resultado obtido no espectro de XANES, o Mn assume valência 4+ ao ser inserido na matriz de BTO.

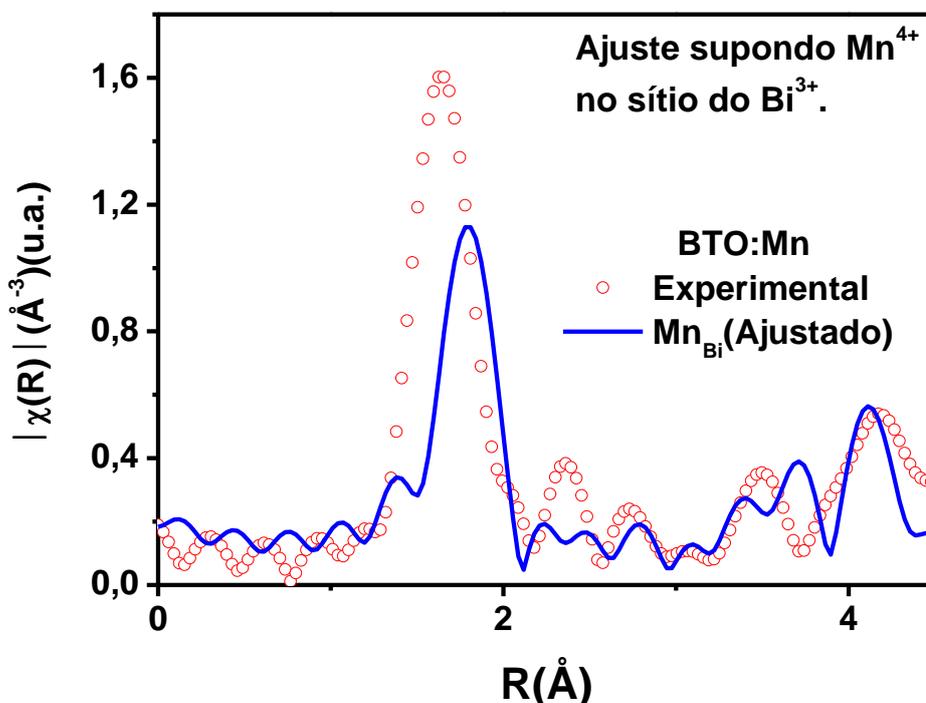


Figura 4.25: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Mn, da amostra BTO dopado com Mn e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Bi.

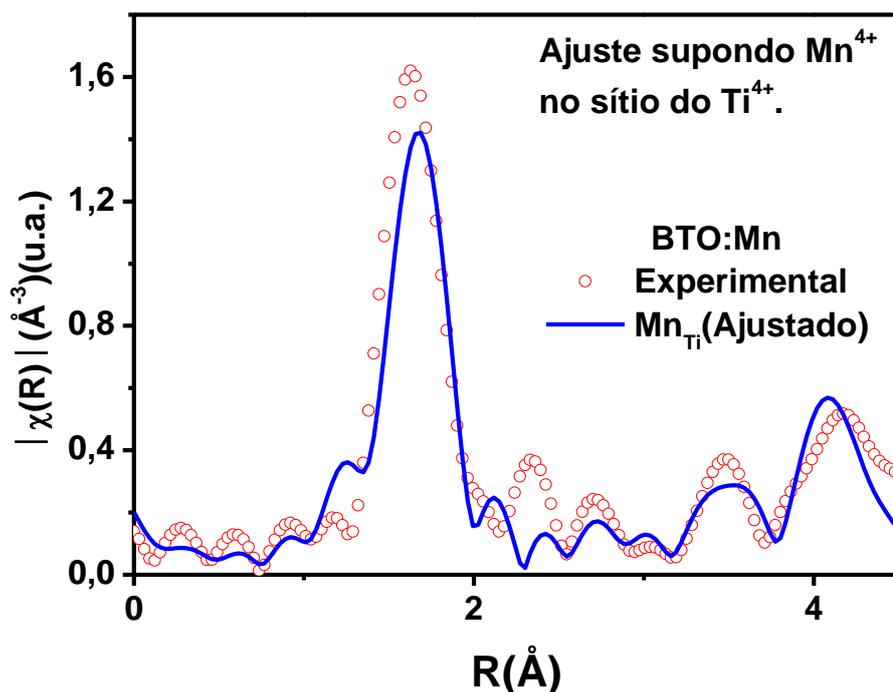


Figura 4.26: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS, na borda K do Mn, da amostra BTO dopado com Mn e ajuste para as primeiras camadas de coordenação, supondo o dopante no sítio do Ti.

Comparando os raios iônicos do Ti^{4+} , Bi^{3+} e Mn^{4+} na Tabela 4.2, podemos supor que a circunstância mais provável neste caso seria a do Mn^{4+} (raio iônico = $0,39\text{\AA}$) substituindo o Ti^{4+} (raio iônico = $0,42$), uma vez que o Bi^{3+} (raio iônico = $0,96\text{\AA}$) é superior comparado ao Mn^{4+} . De acordo com os ajustes mostrados nas Figuras 4.25 e 4.26, a curva calculada apresenta uma melhor qualidade de ajuste na Figura 4.28 a qual consideramos uma ocupação do Mn no sítio tetraédrico Ti^{4+} . Confrontando os resultados obtidos nas análises de XANES e EXAFS, podemos considerar que o Mn^{4+} ocupa o sítio Ti^{4+} . Uma vez que as valências do dopante e do Ti são iguais, não se faz necessário um mecanismo de compensação de carga.

Os resultados analisados até o momento sugerem uma ocupação de Dy^{3+} no sítio do Bi^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Cr^{6+} e Mn^{4+} ocupando o sítio do Ti^{4+} . Para o processo de sinterização optamos por trabalhar com o Dy, Cr e Mn apenas.

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos pelo ajuste da curva de EXAFS: número de vizinhos e a distância obtida pelo ajuste para a primeira camada de coordenação, fator de desordem térmica (Debye-Waller), fator - R (qualidade do ajuste).

	Coordenação	$R_{ajuste}(\text{Å})$	σ^2	Fator - R
Dy_{Bi}	5	2,366	0,001	0,02
Dy_{Ti}	4	2,226	0,005	0,05
Er_{Bi}	5	2,321	0,003	0,08
Er_{Ti}	4	2,241	0,005	0,05
Eu_{Bi}	5	2,337	0,03	0,07
Eu_{Ti}	4	2,334	0,002	0,04
Cr_{Bi}	5	2,358	0,009	0,3
Cr_{Ti}	4	1,593	0,008	0,2
Mn_{Bi}	5	1,802	0,001	0,2
Mn_{Ti}	4	1,722	0,001	0,1

4.2 – Sinterização:

O processo de sinterização foi realizado como descrito na seção 3.2.1. Foram produzidas cerâmicas de BTO puro e dopado com Dy, Cr e Mn, Figura 4.27, nas concentrações molares de 0,3 e 0,5%.

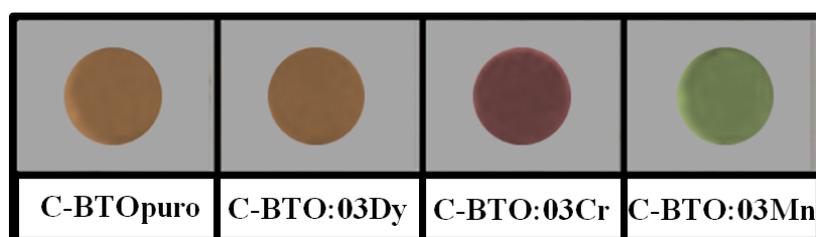


Figura 4.27: Cerâmicas de BTO puro e dopado com Dy, Cr e Mn, sinterizadas a 800°C/3h.

Nas Figuras de 4.28 a 4.30 tem-se o padrão de difração das amostras pura e dopadas com 0,3 e 0,5mol%, respectivamente. Nas amostras dopadas com 0,3mol% a radiação utilizada foi k_{α} -Cu e nas dopadas com 0,5mol% radiação k_{α} -Co.

Nas Figuras 4.28 e 4.29 pode-se ver que as cerâmicas apresentam a fase desejada, não aparecendo nenhum pico de fases intermediária ou espúrias. Já os difratogramas mostrados na Figura 4.30 não apresentaram uma qualidade muito boa devido a grande

quantidade de ruído, entretanto, uma vez que as amostras de pó apresentaram fase única, acredita-se que as cerâmicas repitam o mesmo resultado.

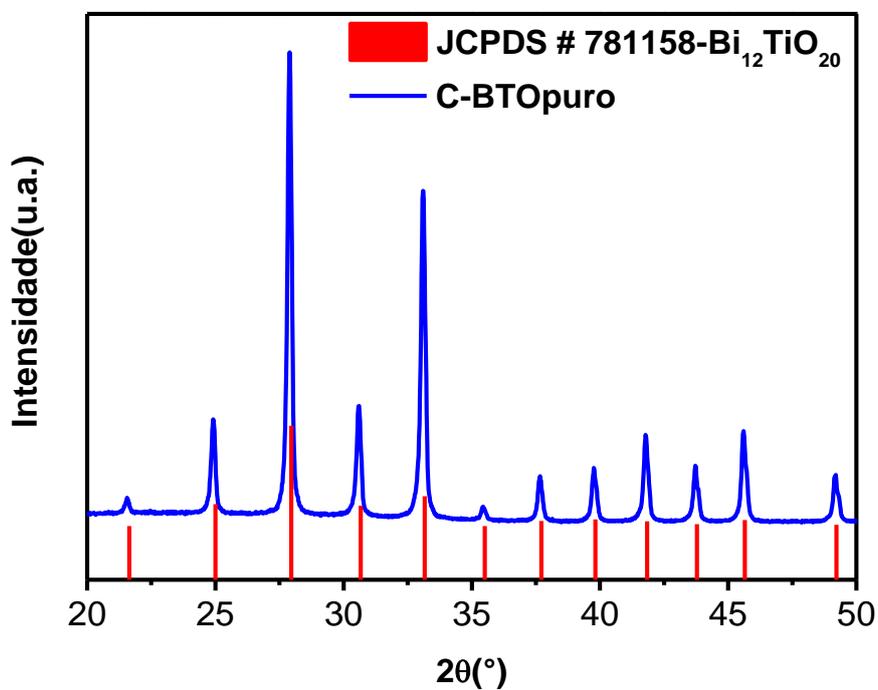


Figura 4.28: Difratoograma da amostra cerâmica pura e da amostra padrão Bi₁₂TiO₂₀.

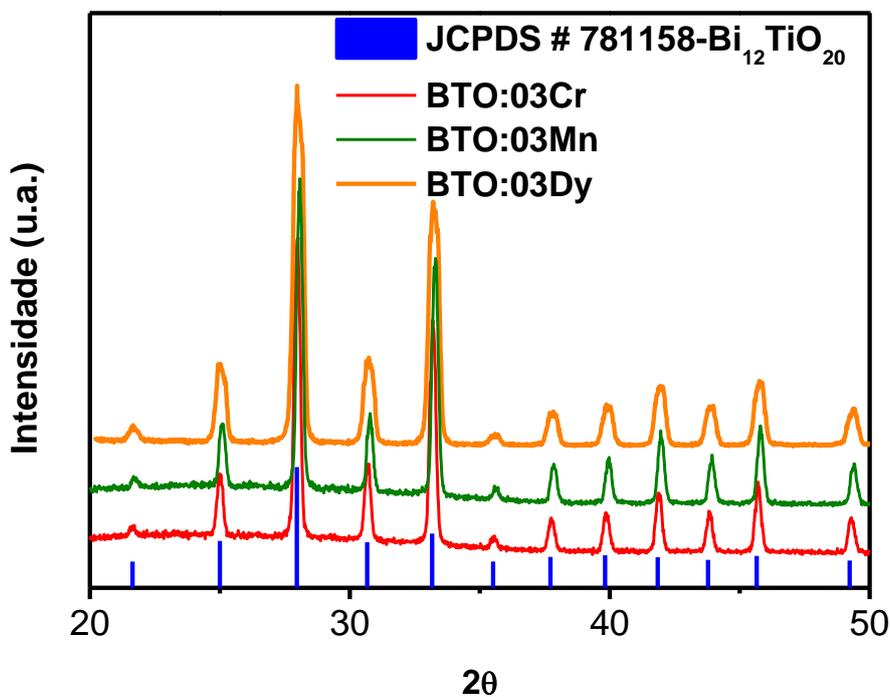


Figura 4.29: Difratoogramas das amostras cerâmicas dopadas com Cr, Mn e Dy com concentração de 0,3mol% e da amostra padrão Bi₁₂TiO₂₀.

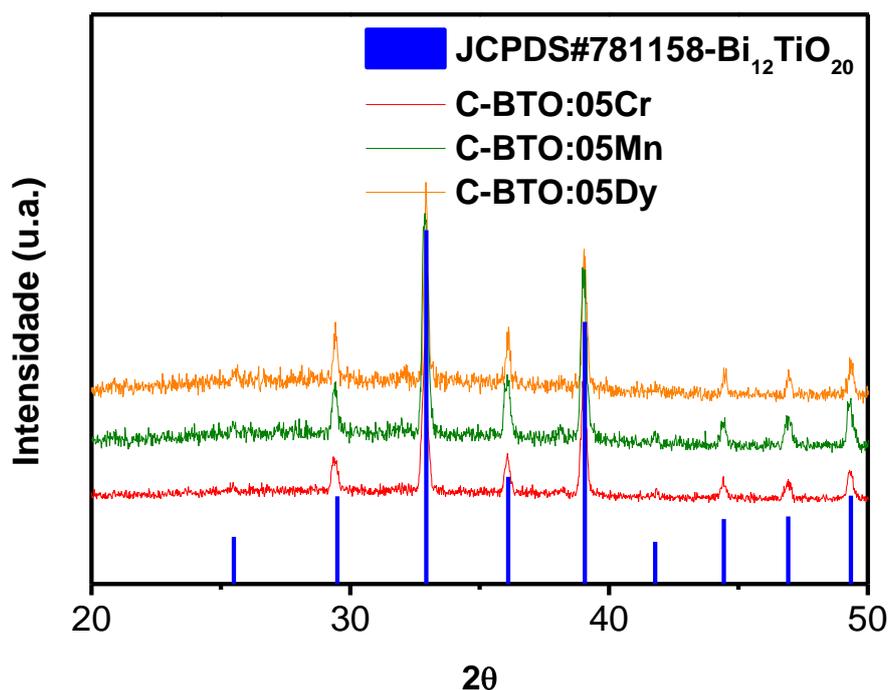


Figura 4.30: Difratomogramas das amostras cerâmicas dopadas com Cr, Mn e Dy com concentração de 0,5mol% e da amostra padrão $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Na Tabela 4.4 é apresentada a densidade das cerâmicas, obtida pelo método de Arquimedes. A microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.31). De acordo com a Tabela 4.4, as amostras de modo geral apresentam uma alta densidade, o que pode ser confirmado com a baixa presença de poros nas imagens (Figura 4.31).

Tabela 4.4: Densidade medida pelo método de Arquimedes, para as cerâmicas de BTO, sinterizadas a diferentes temperaturas e patamares.

Amostras	Densidade (%)
C-BTOpuro	94,18 ± 0,02
C-BTO:03Cr	93,83 ± 0,01
C-BTO:03Mn	94,20 ± 0,01
C-BTO:03Dy	93,75 ± 0,01
C-BTO:05Cr	93,06 ± 0,02
C-BTO:05Mn	92,57 ± 0,02
C-BTO:05Dy	92,88 ± 0,02

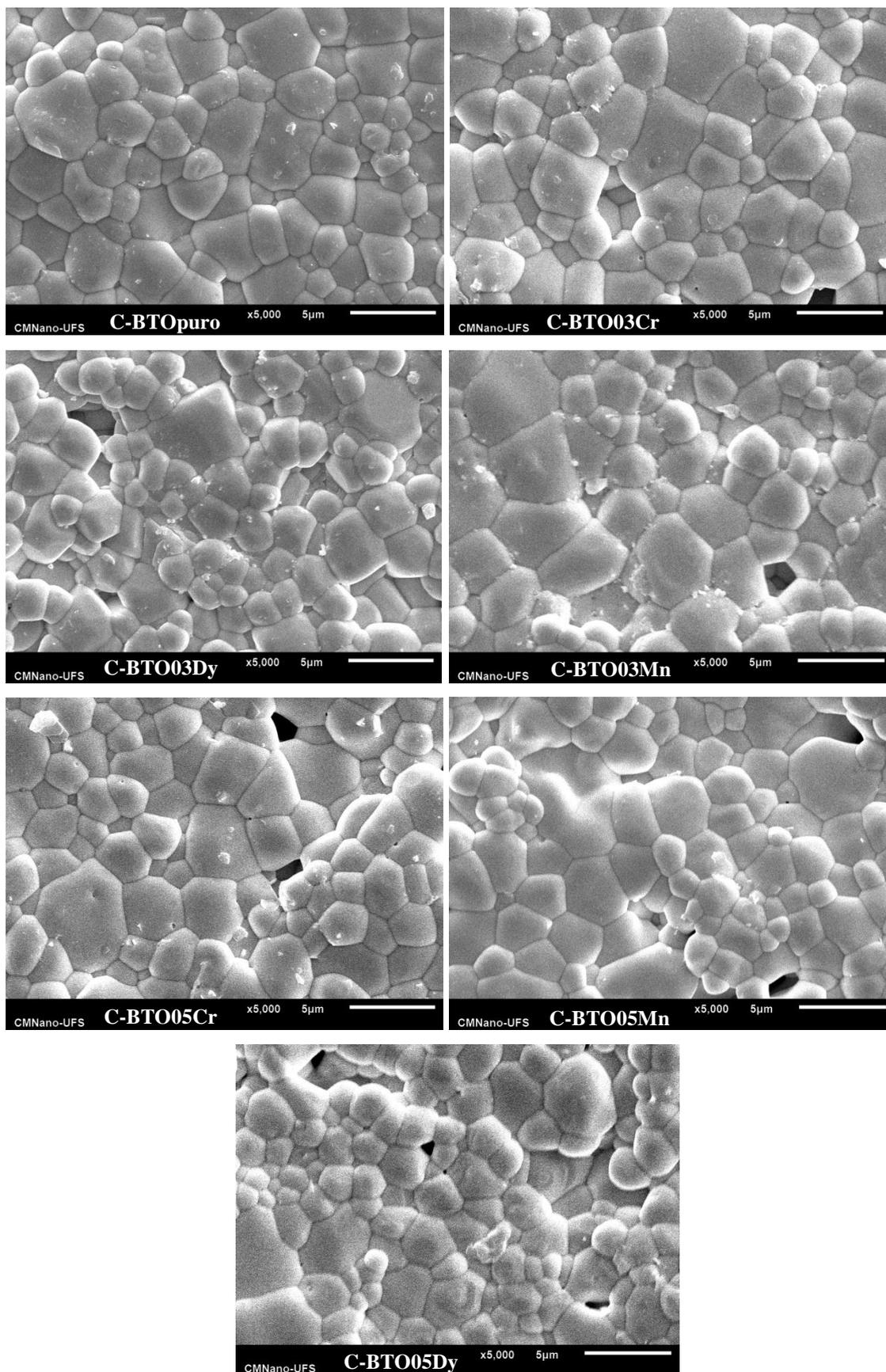


Figura 4.31: Microscopia da amostra de BTO puro e dopado com 0,3 e 0,5mol% de Cr, Mn e Dy e sinterizadas 800°C/3h.

4.2.1 – Caracterização Elétrica:

Nas Figuras de 4.32 a 4.44 são mostrados diagramas complexos de impedância das amostras estudadas. Nestes diagramas, também conhecidos como diagrama de *Argand* ou de *Nyquist*, cada ponto experimental representa uma frequência de medida diferente, cujos valores são crescentes da direita para esquerda. Os valores de resistividade elétrica dependem do diâmetro do semicírculo e estão relacionados ao número de portadores de carga, mobilidade desses portadores e porosidade da amostra. Para as amostras mais porosas, há uma maior contribuição da região inter-granular para a resistência elétrica da amostra na região de baixas frequências. Por outro lado, o número e a mobilidade dos portadores podem influenciar a impedância elétrica em todas as faixas de frequência.

Na Figura 4.32 são comparados os diagramas de impedância de todas as amostras. Nesta Figura, pode-se observar que a amostra dopada com 0,3% de Cr é mais resistiva do que a amostra pura, tornando-se ainda mais resistiva com o aumento da concentração do dopante para 0,5%. Este resultado se deve à baixa densificação das amostras dopadas com Cr (ver Tabela 4.4). No caso da amostra dopada com Dy, também se verifica um aumento na resistência elétrica à medida que a concentração de dopante aumenta. Considerando que este íon provavelmente ocupa o sítio do Bi e esta ocupação não compete com o mecanismo que dá origem à condutividade no material, pode-se supor que o aumento da resistência está diretamente ligado à redução da densidade relativa, que é de $93,75 \pm 0,01$ para a amostra dopada com 0,3% Dy, caindo para $92,88 \pm 0,02$ quando a concentração de dopante aumenta para 0,5% (ver Tabela 4.4). A amostra dopada com 0,3% de Mn apresenta a princípio uma resistividade bem parecida com a amostra pura corroborando com os valores de densidade (ver Tabela 4.4), esta resistividade aumenta com a concentração, resultado que esta diretamente relacionada com a redução da densidade presente nas amostras, uma vez que a amostra com 0,3% apresenta uma densidade de $94,20 \pm 0,01$, e é reduzida para $92,57 \pm 0,02$ na amostra com 0,5%.

Para uma melhor visualização deste conjunto de resultados, as Figuras 4.33 e 4.34 apresentam os diagramas complexos de impedância para as amostras BTO puro e dopadas com 0,3 e 0,5mol% de dopante, respectivamente.

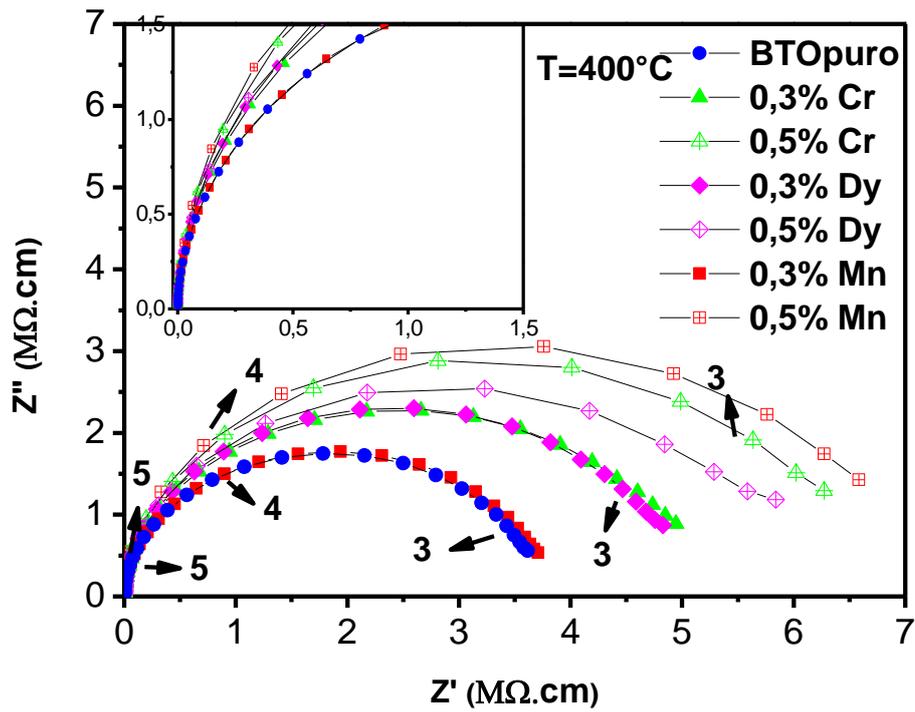


Figura 4.32: Impedância das amostras de BTO puro e dopadas com 0,3 e 0,5mol% medidas a 400°C.

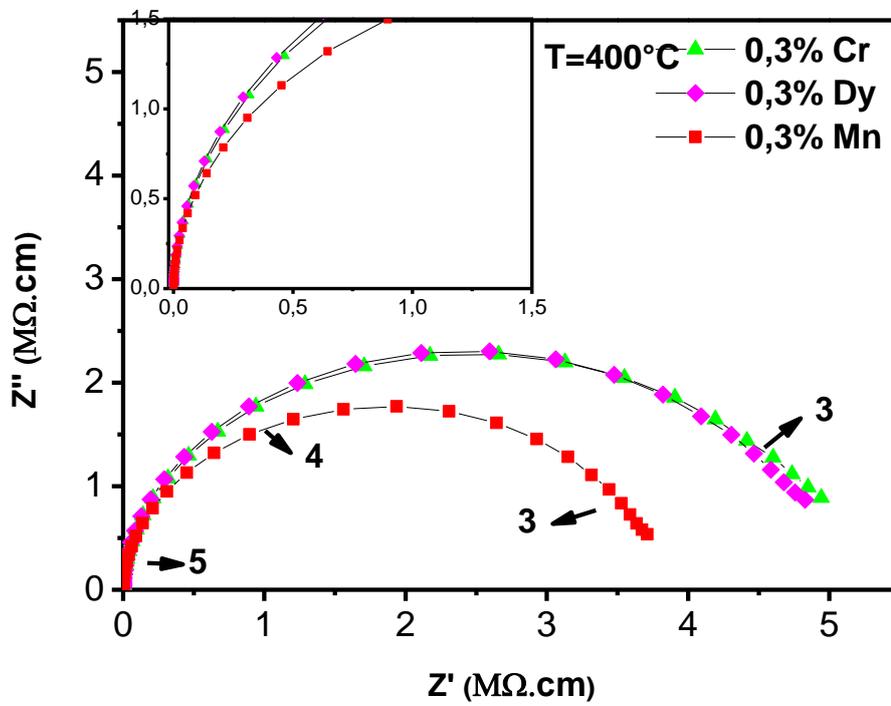


Figura 4.33: Impedância das amostras de BTO puro e dopadas com 0,3mol% medidas a 400°C.

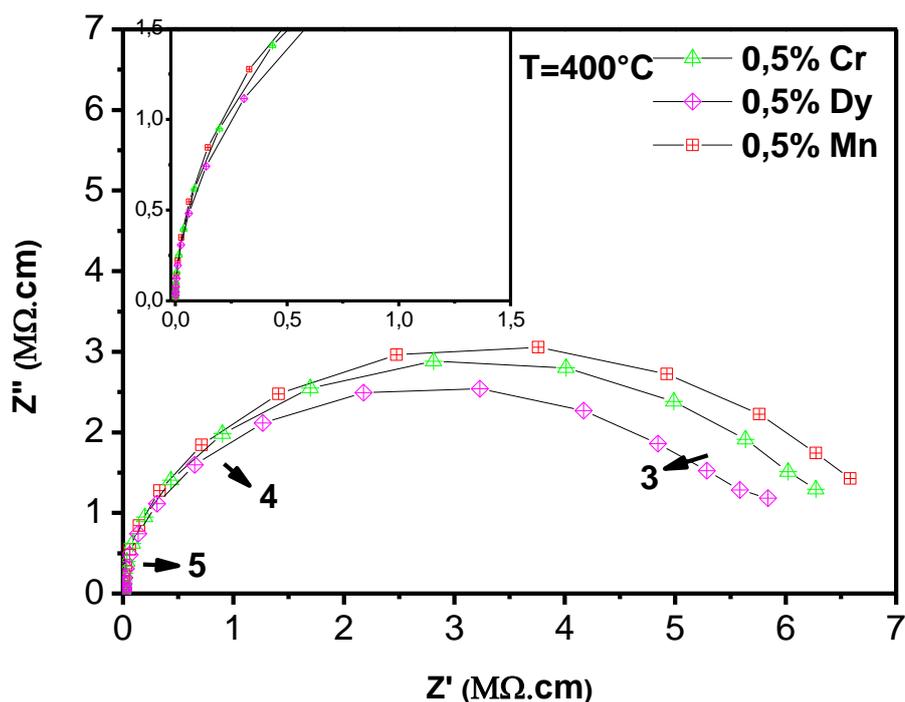


Figura 4.34: Impedância das amostras de BT0 dopadas com 0,5mol% medidas a 400°C.

A frequência de relaxação corresponde ao ponto mais alto do semicírculo e tem dependência com temperatura de medida, Figura 4.35. A resposta elétrica é caracterizada pela presença de dois semicírculos que correspondem às duas regiões microestruturais da cerâmica. Frequentemente, o arco que corresponde ao contorno de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, já a contribuição intra-grão é observada em regiões de frequências mais altas. Entretanto, existem casos em que os tempos de relaxação dessas regiões são muito próximos, fazendo com que os semicírculos fiquem superpostos. A Figura 4.35 deixa claro a existência de uma superposição de semicírculos, tanto para a amostra menos densa (Figura 4.35-a) quanto para a mais densa (Figura 4.35-b), não há nenhum indício de que na região de altas frequências tenha um outro semicírculo. No entanto, mesmo semicírculos superpostos, podem ser deconvoluídos, utilizando softwares de análise de dados (Figura 4.36). Os efeitos de polarização de eletrodo que apareceram apenas na região de baixas frequências não foram considerados neste estudo. Os números ao lado dos pontos marcados nos semicírculos correspondem ao logaritmo da frequência de medida.

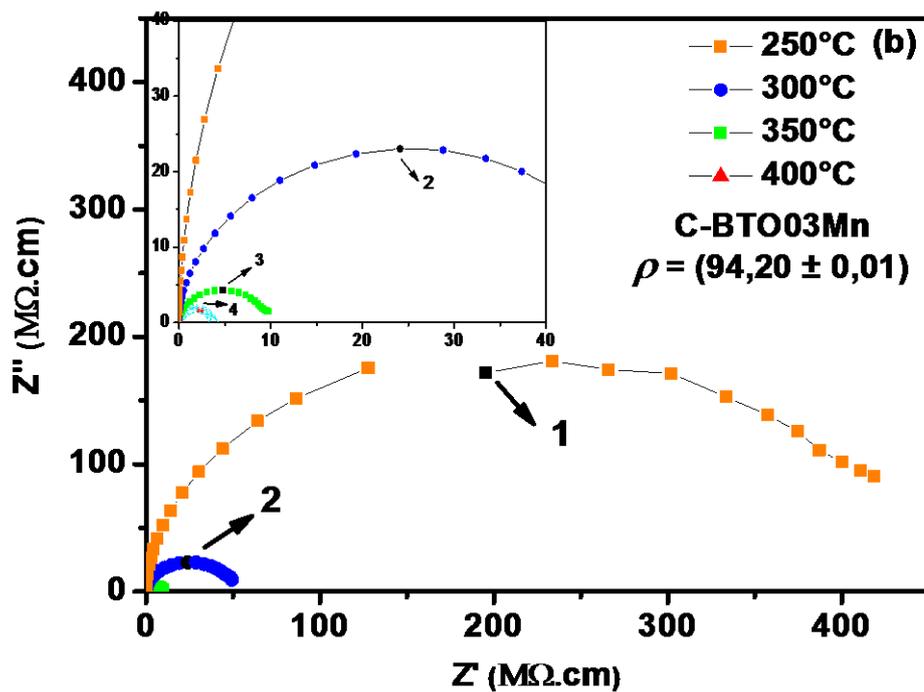
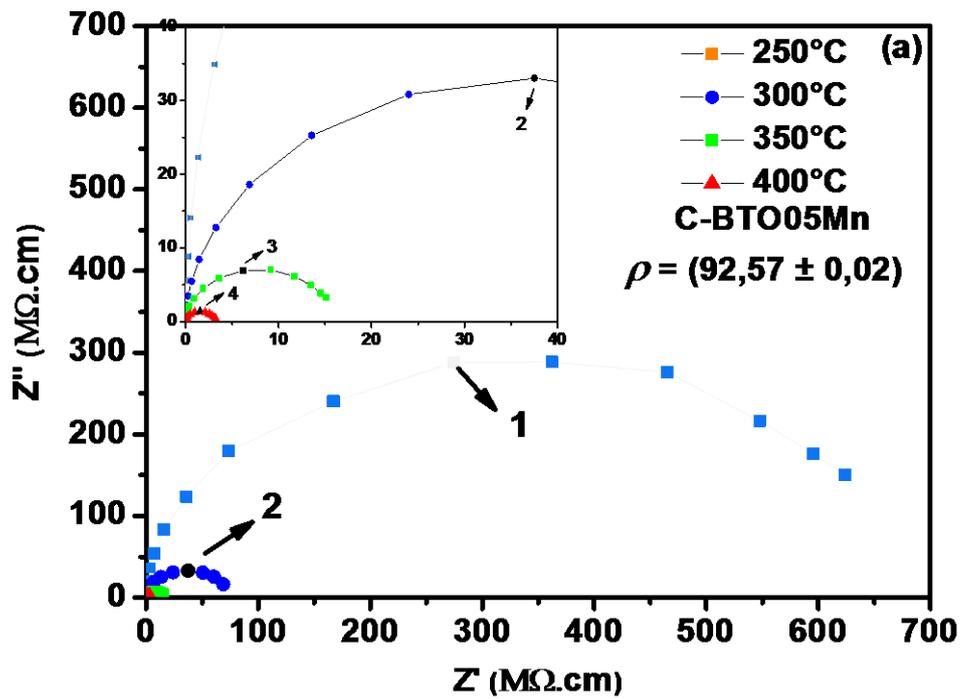


Figura 4.35: Diagrama de impedância para três diferentes temperaturas: (a) Amostra C-BTO05Mn, menor densidade e (b) Amostra C-BTO03Mn, com maior densidade.

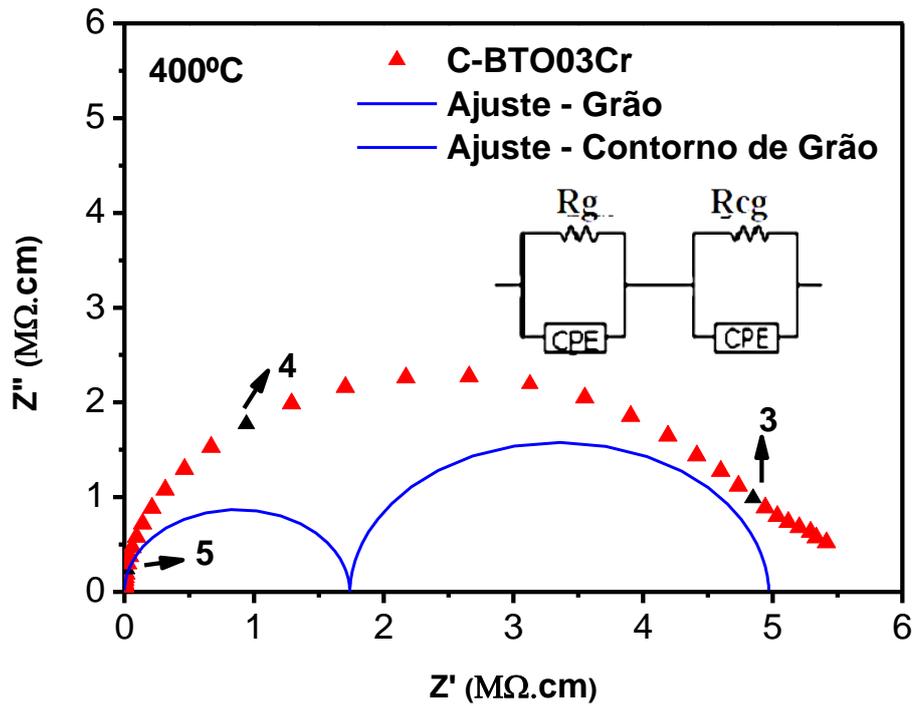


Figura 4.36: Semicirculos deconvoluídos para a amostra de BTO dopada com 0,3mol% de Cr, medida a 400°C.

A resistência foi calculada a partir das medidas de impedância nas frequências de 1kHz (contribuição do contorno de grão) e 10kHz (contribuição do grão), utilizando a equação $(Z' - R/2)^2 + (Z'')^2 = (R/2)^2$, Equação 2.27. A partir dos valores de resistência elétrica calculamos a condutividade elétrica das amostras e por fim determinamos a energia de ativação para cada amostra estudada, nas regiões do grão e contorno de grão, a qual foi determinada através do gráfico do logaritmo da condutividade ($\ln \sigma$) em função do inverso da temperatura de medida ($1/T$), que apresenta comportamento de acordo com a equação de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/kT)}$, Equação 2.32), onde k é a constante de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5} eV/K$).

Linearizando a equação de Arrhenius, temos:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Os gráficos de $\ln \sigma$ em função de $1/T$ serão lineares se o mecanismo de transporte de cargas apresentarem um comportamento do tipo Arrhenius, e neste caso as energias de ativação correspondentes são obtidas pelo coeficiente angular da reta.

Nas Figuras 4.37 e 4.38 são apresentados os gráficos de $\log \sigma$ versus $1/T$ para as amostras de BTO estudadas para a região do grão e do contorno de grão, respectivamente. As amostras apresentaram valores de condutividade próximos independente da quantidade de dopante, sem grandes alterações tanto na região do grão quanto na região de contorno de grão.

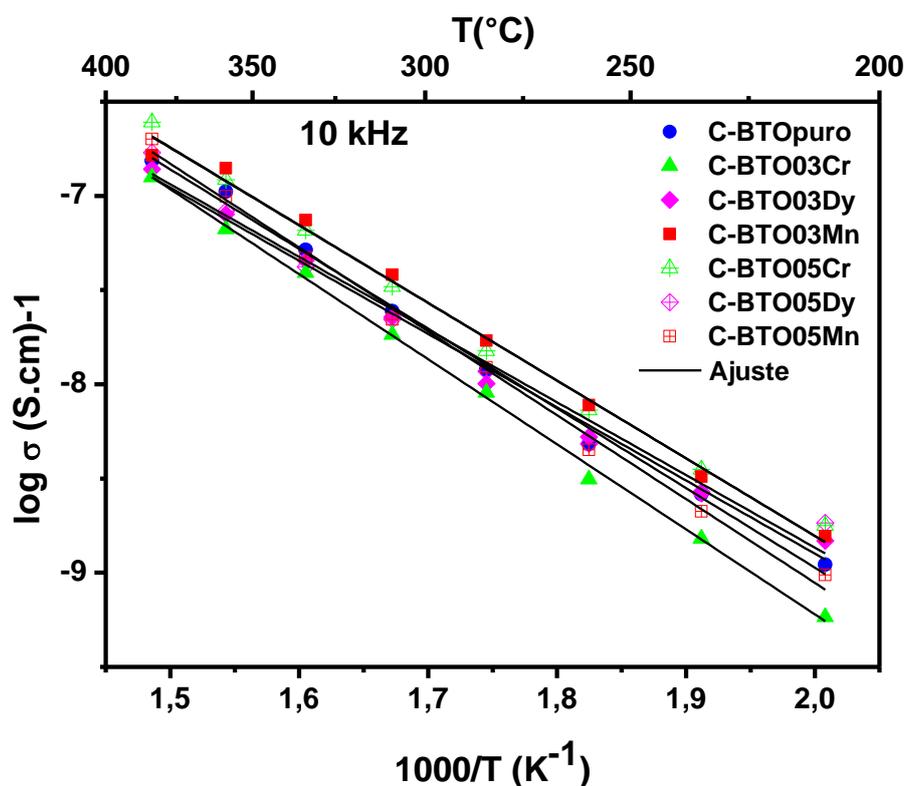


Figura 4.37: Diagramas de Arrhenius para a condutividade elétrica das cerâmicas de BTO puro e dopado, região do grão (Frequência de 10kHz).

Nas Figuras 4.39 a 4.40 são mostrados em detalhe os gráficos de $\log \sigma$ versus $1/T$ para todas as amostras dopada comparando com a amostra pura, bem como os ajustes realizados e os respectivos valores de energia de ativação. Estes valores também são apresentados na Tabela 4.5.

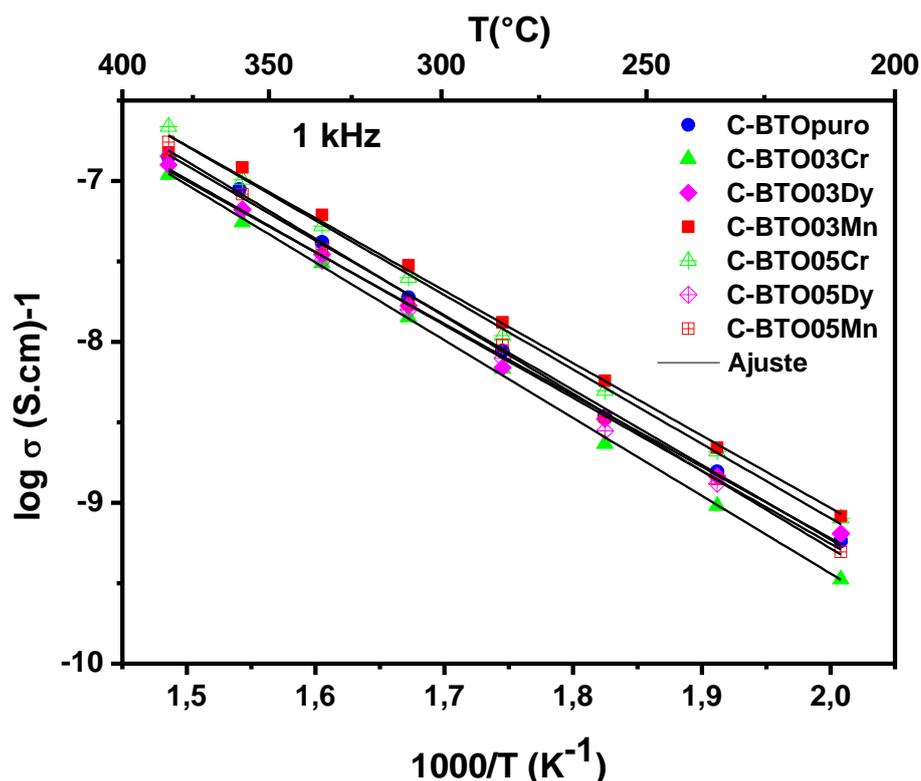


Figura 4.38: Diagramas de Arrhenius para a condutividade elétrica das cerâmicas de BTO puro e dopado, região do contorno de grão (Frequência de 1kHz).

Para o monocristal BTO, os defeitos do tipo anti-sítio de Bi/Ti são os mais prováveis e, levando em conta a instabilidade do íon Bi^{4+} , propõe-se que os defeitos do tipo Bi_{Ti} consistiriam de um íon Bi^{3+} associado a um buraco. Neste sentido, os portadores de carga nos processos condutivos que ocorrem no material seriam buracos com energia de ativação associada de 0,83eV (Montenegro et al. 2009). De acordo com a Tabela 4.5 a energia de ativação na região intra-grão, para a amostra cerâmica de BTO puro é de 0,84eV, bem próxima do valor encontrado para o monocristal confirmando o tipo de defeito presente no material.

A inserção do Cr^{6+} no sítio do Ti, em princípio, compete com o defeito intrínseco do BTO, o que resultaria em diminuição do número de portadores, produz o efeito de aumento de resistência elétrica. Lembrando, no entanto, que um dos possíveis mecanismos de compensação de cargas neste material são vacâncias de Ti, essas vacâncias poderiam também ser possíveis centros de armadilhamento de buracos. Neste caso, a Equação (4.7) assumiria uma nova forma, dada pela Equação (4.9), prevendo a formação de uma vacância de Ti^{4+} para cada Cr^{6+} substitucional, com o balanço final de cargas dado por 2 buracos (h) na vacância de Ti^{4+} . Assim sendo, o número de portadores de carga se mantém, o que justifica o comportamento elétrico da amostra de

BTO:Cr, a qual não apresenta alterações significativas na condutividade comparada com a amostra pura.

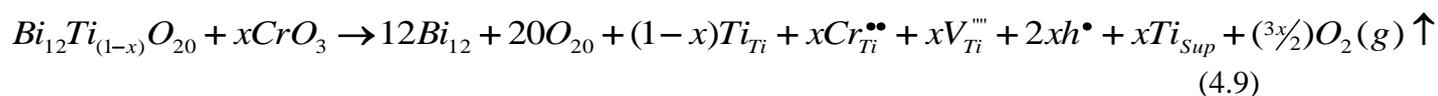


Tabela 4.5: Valores de energia de ativação para as diferentes amostras de BTO, calculadas para a região de grão e de contorno de grão.

Amostras	E _a (eV)	
	Grão	Contorno de Grão
	10kHz	1kHz
C-BTOpuro	0,84 ± 0,02	0,92 ± 0,01
C-BTO03Cr	0,90 ± 0,01	0,96 ± 0,01
C-BTO03Mn	0,82 ± 0,03	0,89 ± 0,02
C-BTO03Dy	0,77 ± 0,03	0,88 ± 0,02
C-BTO05Cr	0,82 ± 0,03	0,92 ± 0,01
C-BTO05Mn	0,88 ± 0,02	0,96 ± 0,02
C-BTO05Dy	0,77 ± 0,04	0,90 ± 0,03

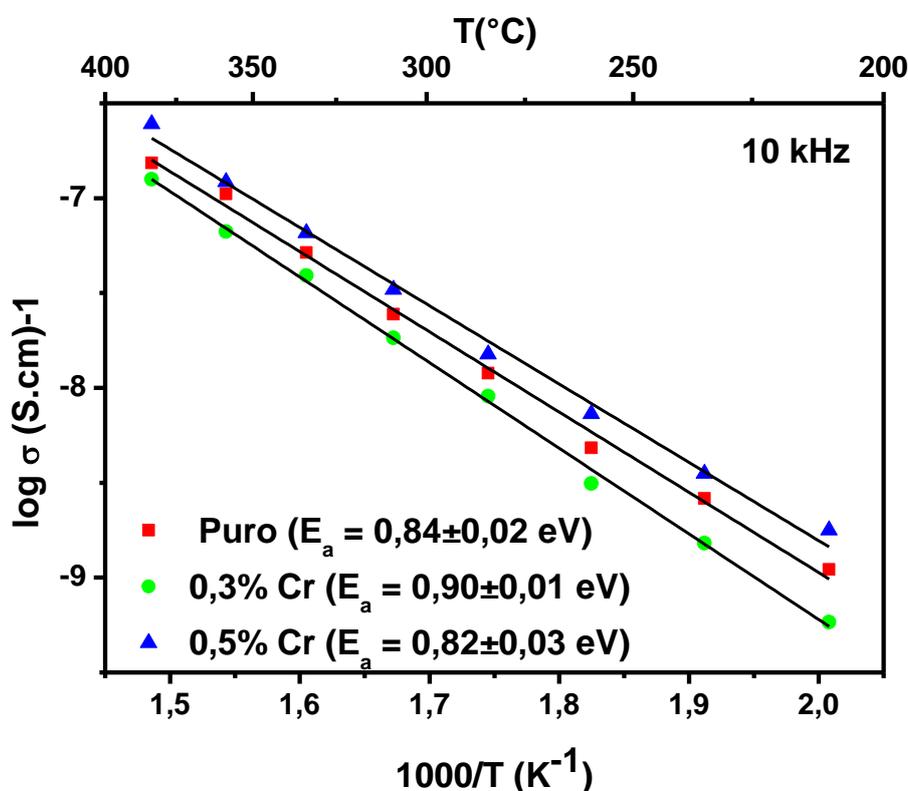


Figura 4.40: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Cr, região do grão (frequência 10kHz).

No caso das amostras dopadas com Mn, similar ao que acontece com as amostras dopadas com Cr, existe uma redução dos centros $\text{Bi}_{\text{Ti}+\text{h}}$, visto que o Mn^{4+} , substitui o sítio tetraédrico do Ti^{4+} . Entretanto, a igualdade de estado de oxidação entre Ti e Mn não necessita de mecanismos de compensação de carga. Neste sentido, nenhuma mudança considerável ocorre na condutividade do material dopado comparado com o BTO puro, este fato é confirmado pela similaridade nos valores de energia de ativação (ver Figura 4.40 e Tabela 4.5).

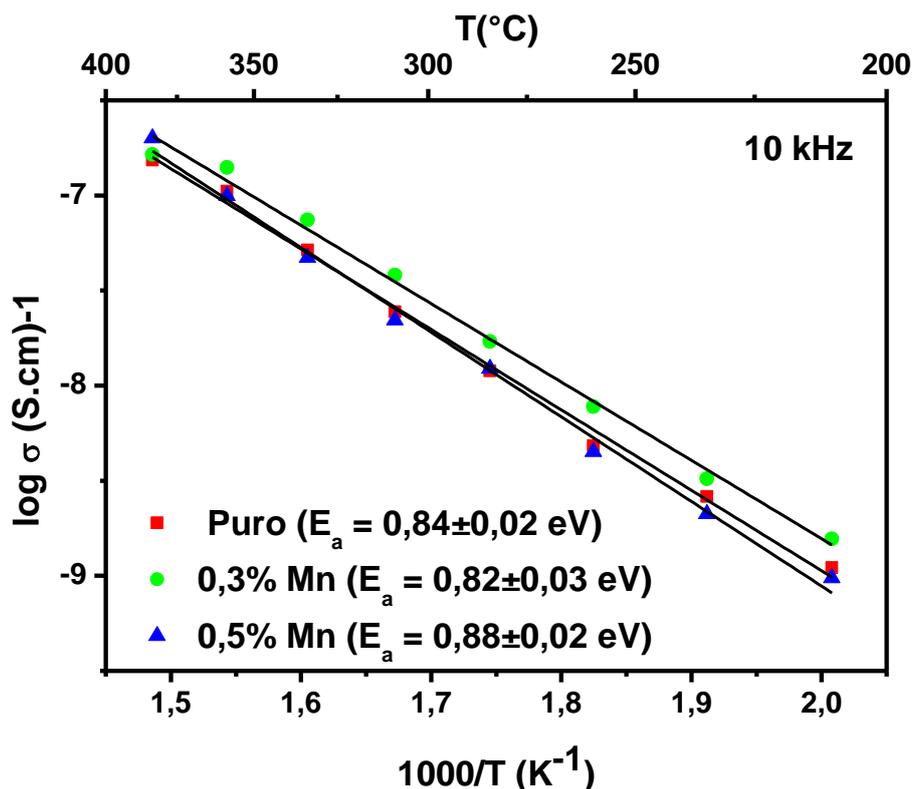


Figura 4.40: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Mn, região do grão (frequência 10kHz).

As amostras dopadas com Dy (Figura 4.41) não apresentaram variação na energia de ativação ao variar a concentração de dopante. Considerando que este íon provavelmente ocupa o sítio do Bi, e, esta ocupação não compete com o mecanismo que dá origem à condutividade no material, o que resulta em valores de condutividade bem similares ao do BTO puro. Variações de resistividade estão diretamente relacionadas com a redução da densidade que ocorre com a adição do dopante.

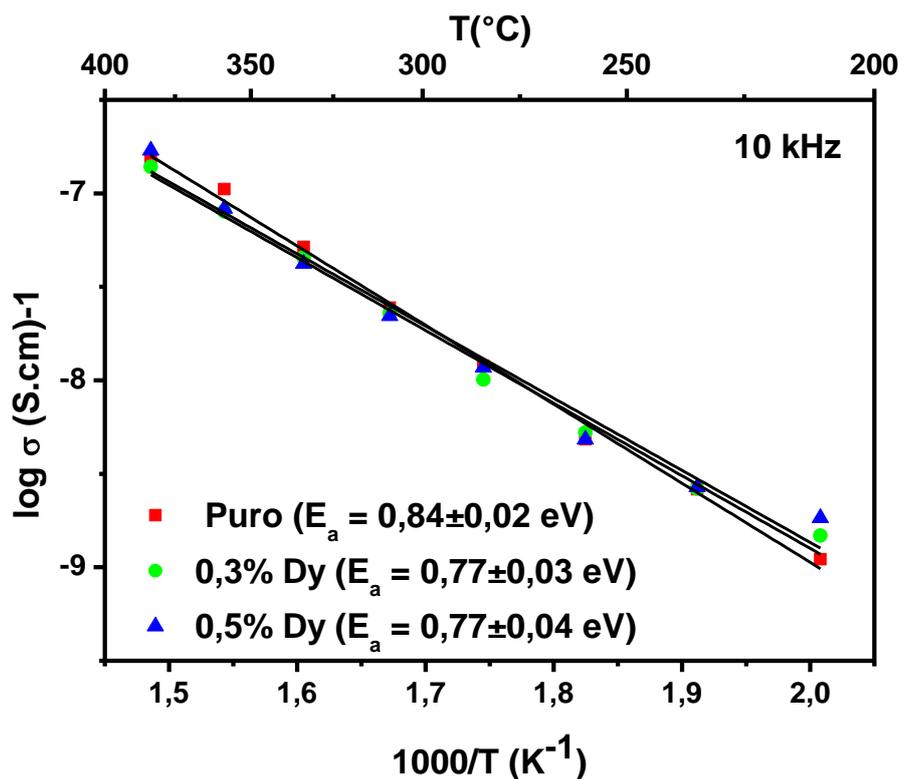


Figura 4.41: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Dy, região do grão (frequência 10kHz).

Para a região de contorno de grão, os valores de energia de ativação estão relacionados com a presença de cargas espaciais na região de contornos de grão. Isto pode em alguns casos resultar em aumento da energia de ativação. Entretanto, no presente trabalho, não observamos grandes variações nos valores de energia de ativação na região de contorno comparada com a região intra-grão. Sendo assim, é bem provável que os mecanismos de transporte sejam mantidos. Os ajustes e valores estão mostrados na Tabela 4.5 e nas Figuras de 4.42 a 4.44.

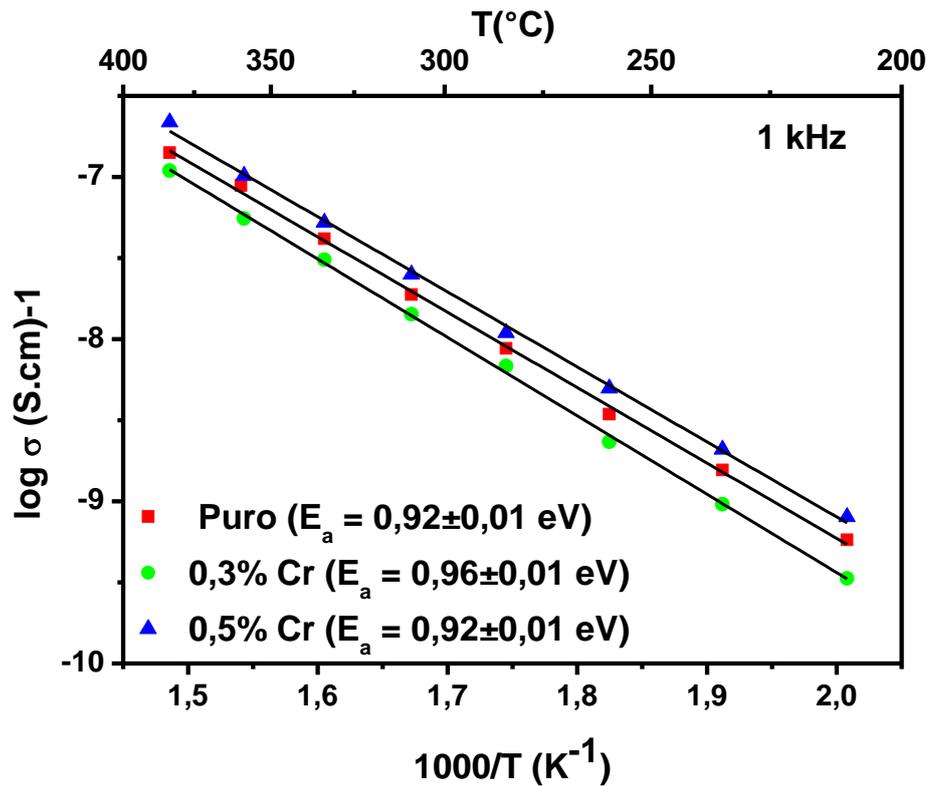


Figura 4.42: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Cr, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).

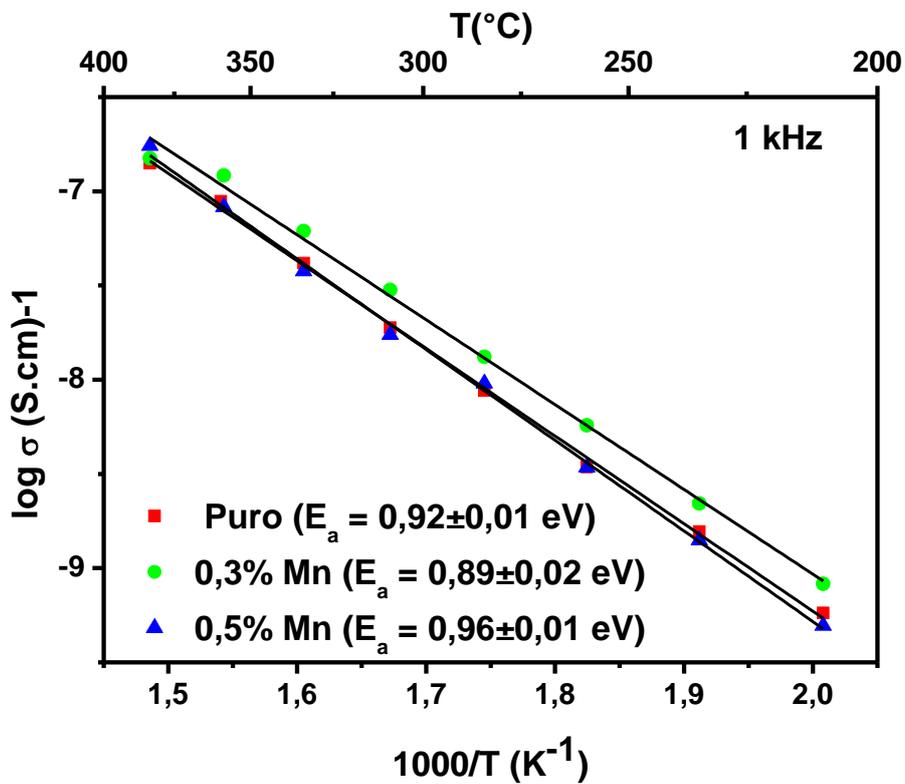


Figura 4.43: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Mn, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).

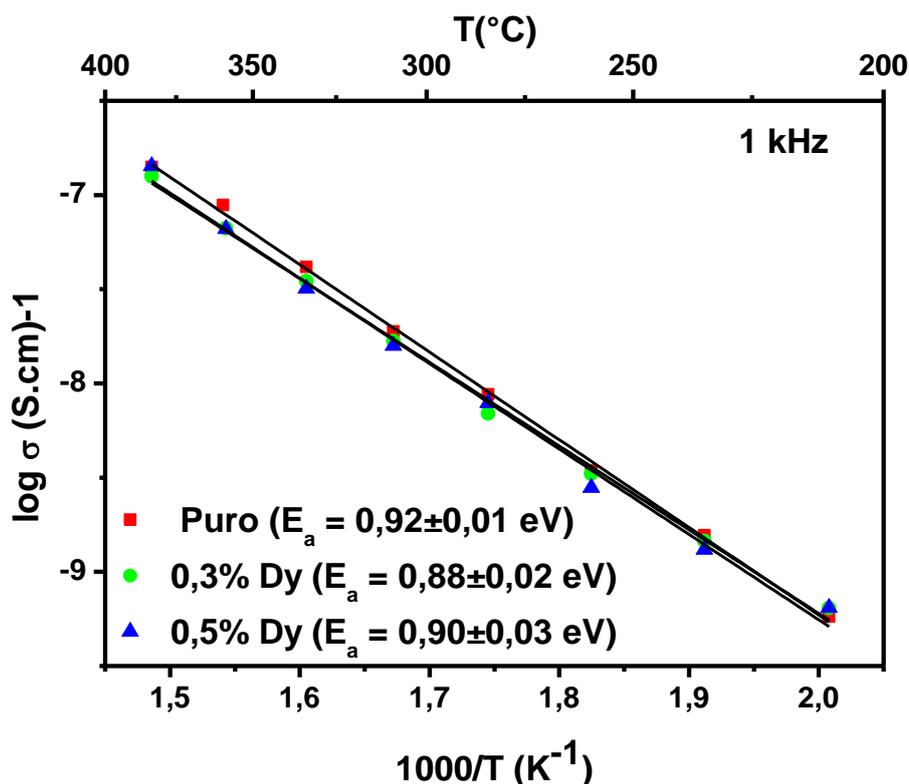


Figura 4.44: Ajustes dos diagramas de Arrhenius para a amostra BTO puro e dopada com Dy, região do contorno de grão (frequência de 1kHz).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

5.1 Conclusões:

O presente trabalho utilizou a técnica de síntese de estado sólido na produção dos pós cerâmicos que se mostrou eficaz, uma vez que todas as amostras produzidas apresentaram a fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, confirmada tanto através dos padrões de difração de raios X quanto por meio do refinamento usando o método de Rietveld.

Os resultados de XANES apontaram a presença de bismuto como valência predominante 3+ na estrutura do BTO. No caso do Ti, os resultados apontam a presença de Ti metálico e Ti^{4+} . A presença de Ti metálico é um resultado bastante significativo e responde uma questão até então em aberto na literatura. O defeito intrínseco mais provável em amostras de BTO puro (Lanfredi et al, 2000) consiste em Bi^{3+} ocupando o sítio do Ti^{4+} com compensação de cargas por h^+ . A dúvida seria o destino do Ti^{4+} , uma vez que na amostra estequiométrica todos os sítios de Ti^{4+} estariam ocupados. Esta questão é, portanto respondida no presente trabalho. O Ti metálico observado nos

resultados de XANES indicam uma migração de Ti para a superfície do material. No caso das amostras dopadas com metais de transição, a borda de absorção de raios X, comparado com os padrões, apresentaram resultados significativos. Para a amostra dopada com Cr, os resultados revelaram a presença deste íon no estado de oxidação 6+. Já na amostra dopada com Mn, o íon dopante assume a valência 4+.

Os resultados obtidos a partir dos ajustes dos dados de EXAFS evidenciam uma forte dependência entre o tipo de defeito formado e a natureza íon dopante. Nas amostras dopadas com os terras raras, os resultados indicam uma possibilidade de ocupação do sítio Bi^{3+} , para o caso da dopagem com Dy, e do sítio tetraédrico Ti^{4+} , no caso do Er e Eu. Neste último caso, são necessários mecanismos de compensação de carga que podem ser feitos por buracos ou por vacância de oxigênio. No caso dos metais de transição, observou-se uma ocupação preferencial no sítio tetraédrico. Neste sentido, temos Mn^{4+} ocupando o sítio do Ti^{4+} , sem necessidade de mecanismos de compensação de carga uma vez que ambos os íons possuem o mesmo estado de oxidação. No caso do Cr^{6+} é possível supor que essa compensação seja feita por vacância de Titânio com Ti na superfície, resultando num defeito do tipo pseudo-Schottky.

De acordo com os resultados obtidos pelas medidas elétricas, a amostra dopada com 0,3% de Cr é mais resistiva do que a amostra pura, e essa resistividade aumenta com o aumento da concentração de dopante. A inserção do Cr^{6+} no sítio do Ti, em princípio, compete com o defeito intrínseco do BTO, reduzindo o número de portadores no material. Esta redução, não provoca mudanças nos valores de resistência elétrica, possíveis alterações estariam relacionadas apenas com o aumento da porosidade nessas amostras. Como mecanismos de compensação de carga, pode-se supor a formação de uma vacância de Ti^{4+} para cada Cr^{6+} substitucional, com o balanço final de cargas dado por 2 buracos (h) na vacância de Ti^{4+} . Neste sentido, o número de portadores de carga se mantém, resultando em valores de condutividade bem próximos dos obtidos para a amostra pura. No caso da amostra dopada com Dy, verifica-se um aumento na resistência elétrica à medida que a concentração de dopante aumenta. Pode-se supor que o aumento da resistência está diretamente ligado à redução da porosidade, que é de $93,75 \pm 0,01$ para a amostra dopada com 0,3% Dy, caindo para $92,88 \pm 0,02$ quando a concentração de dopante aumenta para 0,5% (ver Tabela 4.4). Considerando que Dy ocupa o sítio do Bi, isso não resulta em nenhuma mudança nos mecanismos de transporte presentes no material, e conseqüentemente, os valores de condutividade são praticamente idênticos aos da amostra pura. Com relação às amostras dopadas com Mn,

similar ao que acontece com as amostras dopadas com Cr, também reduz os centros $\text{Bi}_{\text{Ti}+\text{h}}$. Entretanto, a igualdade de estado de oxidação entre Ti e Mn não necessita de mecanismos de compensação de carga. Neste sentido, nenhuma mudança considerável ocorre na condutividade do material dopado comparado com o BTO puro.

5.2 Futuros trabalhos:

O presente trabalho deu início ao estudo de cerâmicas de BTO dopadas que abriu possibilidades para novos testes e análises que deverão ser explorados em trabalhos futuros. O titanato de bismuto na forma monocristalina dopado já foi estudado em diversos trabalhos permitindo uma comparação com a forma cerâmica dopada. Na produção das cerâmicas é possível melhorar a qualidade do pó cerâmico e obter a fase única testando outras técnicas de síntese. É possível ainda testar outros dopantes já testados em amostras monocristalinas. Medidas de absorção óptica podem ser realizadas com o intuito de confirmar o estado de valência obtido para as amostras dopadas com metais de transição. Medidas de Microscopia eletrônica das amostras fraturadas pode ser realizadas no intuito de verificar possíveis poros internos que contribuem de maneira significativa para a densidade da amostra. Estudos do comportamento fotocondutivo podem ser realizados a partir de medidas de fotocondutividade. Além disso, estudo do comportamento dielétrico através das medidas de impedância.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ABREU, C.M. “Mecanismos de Emissão Fosforescente do Composto CdSiO_3 ”
Dissertação de Mestrado, Departamento de Física-UFS, São Cristóvão, SE, (2010).
- AHMED, A. N. *Physics and Engineering of Radiation Detection*. Elsevier, London, (2007).
- ANKUDINOV, A.L., “Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure”, *Physical Review B*, **58**, 7565-7576, (1998).
- ASHCROFT, N.W., MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College, Florida, USA, (1976).

- BARBOSA, E.A., PRETO A.O., SILVA D.M., CARVALHO J.F., AND MORIMOTO N.I., “Denisiuk-type Reflection Holography Display with Sillenite Crystals for Imaging and Interferometry of Small Objects”, 281, 408-414, (2008).
- BRUTON, T. M.; “Study of the liquidus in the system Bi_2O_3 - TiO_2 ”, *Journal of Solid State Chemistry*, **9**, 173-175, (1974).
- BURKOV, V.I.; EGORYSHEVA A.V., and KARGIN, Yu, F., “Optical and Chiro-optical Properties of Crystals with Sillenite Structure”, *Journal of Crystallography Reports*, **46**, 312–335, (2000).
- BURNS, R.G., *Mineralogical Applications of Crystals Field Theory*, Cambridge University Press, (2003).
- CARVALHO, J.F., FRANCO R.W.A., MAGNO C.J., NUNES L.A.O., PELLEGRINI F., and HERNANDES A.C. “Vanadium characterization in BTO:V Sillenite crystals”, *Materials Research*, **2**, 87-91, (1999).
- CARVALHO, J.F., FRANCO R.W.A., MAGON C.J., NUNES L.A.O., and HERNANDES A.C., “Optical and magnetic characterization of pure and vanadium-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sillenite crystals”, *Optical Materials*, **13**, 333–338 (1999).
- CHADWICK, A. V., SAVIN S. L. P., O’DELL L. A. and SMITH M. E., “Keeping it small – restricting the growth of nanocrystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, L163-L170, (2006).
- EFENDIEV, SH.M., KULIEVA T.Z., LOMONOV V.A., CHIRAGOV M.I., GRANDOLFO M., and VECCHIA P., “Crystal Structure of Bismuth Titanium Oxide $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ”, *Physica Status Solidi*, **74**, K17-K21, (1981).
- ELIZIÁRIO, S.A. “Pigmentos de estrutura Espinélio à base de cromo trivalente”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, (2007).
- EGORYSHEVA, A.V. “Atomic Structure of Doped Sillenites”, *Inorganic Materials*, **45**, 1175-1182, (2009).
- EGORYSHEVA, A.V., VOLKOV V.V., COYA C., and ZALDO C., “Tetrahedral Cr^{4+} and Cr^{5+} in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Single Crystal” *Phys. Stat. Sol. B*, **207**, 283-288, (1998).
- FENG, W. YAO, HONG WANG, X, HONG XU, X. FENG CHENG, JI HUANG, S. XIA SHANG, X. NA YANG, MIN WANG, “ Photocatalytic Property of Bismuth Titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Crystals”, *Applied Catalysis A: General*, **243**, 185-190 (2003).
- FERRARI, C.R., “Estudos microestruturais de refratários de alumina e agregado mulita-zircônia”, tese de doutorado, Universidade de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, São Carlos, SP (1999).

- GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G., *Luminescence spectroscopy of minerals and materials*, Springer, (2005).
- GERMAN R.M., *Sintering theory and practice*, New York: John Wiley & Sons, (1996).
- GOMES, M. A. “Propriedades Ópticas e Estruturais dos Nanocristais de Y_2O_3 Puros e Dopados com Eu^{3+} e Nd^{3+} ”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física-UFS, São Cristóvão, SE, (2010).
- JACKSON, R.A., DAWSON J.A., VALERIO M.E.G., MACEDO Z.S., “Computer modelling of $Bi_{12}TiO_{20}$: Intrinsic defects, ion migration and rare earth ion incorporation”, *Optical Materials*, **32**,1375-1376, (2010).
- JESUS, F.A.A., “Desenvolvimento de detectores cerâmicos nanoestruturados de germanato de bismuto”, dissertação de mestrado, UFS, São Cristóvão-SE (2007).
- JOHNSON, D., *software Zview- v.2.3d*, Scribner Associates, Inc. (2000).
- JONES, C.J., *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*, Bookman, (2002).
- KELLY, S., *Basics of EXAFS data analysis*, (2003).
- KITYK, I.V., MAJCHROWSKI A., SAHRAOUI B., “IR-induced nonlinear optics in Ge-doped $Bi_{12}TiO_{20}$ large-sized nanocrystallites.” *Optics and Lasers in Engineering*, **43**, 75-83, (2005).
- KIM, B.H., LIM T.H., ROH J.W., LEE C.S.J., PARK S.S., HONG S.S. and LEE G.D., “Effect of Cr doping on the properties and photocatalytic activity of $Bi_{12}TiO_{20}$ ”, *Reac Kinet Mech Cat*, **99**, 217-224, (2010).
- KONINGSBERGER, D. C., PRINS, R., *X-ray Absorption*, New York: John Wiley & Sons, (1988).
- LANFREDI S., CARVALHO J.F., HERNANDES A.C., “Electric and Dielectric properties of $Bi_{12}TiO_{20}$ single crystals.” *Journal of Applied Physics*, **88**, 283-287, (2000).
- LANFREDI S., and NOBRE M.A.L., “Conductivity mechanism analysis at high temperature in bismuth titanate: A single crystal with sillenite-type structure.” *Applied Physics Letters*, **86**, 081916 (2005).
- LOPEZ, F.A., CATLOW, C.R.A., TOWNSEND, P.D., *Point Defects in Materials*, London, Ed. Academic Press, (1988).
- MACDONALD, J. ROSS and BARSOUKOV E., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition, (2005).
- MACEDO, Z. S., “Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$ ”, Tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP, (2003).

- MARINOVA V., “Optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ doped with Al, P, Ag, Cu, Co and co-doped with Al+P single crystals”, *Optical Materials*, **15**, 149-158, (2000).
- MARINOVA, V., HSIEH M.L., LIN S.H., HSU K.Y., “Effect of ruthenium doping on the optical and photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals”, *Optical Communications*, **203**, 377-384, (2002).
- MARINOVA, V., LIN S.H., SAINOV V., GOSPODINOV M., and HSU K.Y., “Light-induced Properties of Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Crystals” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **5**, S500-S506, (2003).
- MARTINS, T. S. ; ISOLANI, P. C., “Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas”, *Química Nova*, **28**, 111-117, (2005).
- MATUSEVICH, A., TOLSTIK A., KISTENEVA M., SHANDAROV S., MATUSEVICH V., KIESSLING A., KOWARSCHIK R., “Investigation of photo-induced absorption in a $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal”, *Appl. Phys. B*, **92**, 219-224, (2008).
- MAZALI, I.O., “EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos e aplicações”, Monografia, Instituto de Química, UNICAMP, SP, (1998).
- MIJA, J. ZŸ, BOROWIEC M.T., MAJCHROWSKI A., SZYMCZAK H. AND ZAYARNYUK T., “Highly photoconducting sillenite single crystals”, *Crystal Engineering*, **5**, 273-282, (2002).
- MIYAZAWA, S. and Tabata T., “ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ binary phase diagram study for TSSG pulling of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals,” *Journal of Crystal Growth*, **191**, 512-516, (1998).
- MONTEIRO, M.A., “Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparados pelos métodos cerâmico, combustão e pechini”, Dissertação de Mestrado-USP, São Paulo, (2005).
- MONTENEGRO, R., SHUMELYUK A., KUMAMOTO R., CARVALHO J.F., SANTANA R.C. and FREJLICH J., “Vanadium-doped photorefractive titanosillenite Crystal”, *Applied Physics B*, **95**, 475-482, (2009).
- MONTES, P.J.R., “Produção e caracterização de nano pós fosforescentes dopados com íons terras raras”, Núcleo de Pós Graduação em Física-UFS, São Cristóvão, SE, (2009).
- MOULSON, A.J. and HERBERT J.M. *Electroceramics-Material-Properties-Applications*. England: John Wiley & Sons, (2003).

- NECHITAILOV, A.A., KRASIN'KOVA M.V., MOKRUSHINA E.V., PETROV A.A., KARTENKO N.F. and PROKOF'EV V.V., "Impurity defects in Cr-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Inorganic Materials*, **36**, 983-989, (2000).
- NETTO, S. M., "Caracterização Cristaloquímica da Incorporação de Íons de Cobre (III) em Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) Sintética", Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UNICAMP-SP, (2001).
- PADILHA, A.F. and AMBROZIO FILHO, F., *Técnicas de Análise Micro Estrutural*, Brasil, (2004).
- PAIVA, C.O. Santos. "Aplicações do Método de Rietveld." 2005.
- PEREIRA, R. M., "Caracterização óptica e elétrica de materiais fotocondutores e fotorrefrativos", Dissertação de Mestrado, Unicamp-SP, (2006).
- QUEIROZ, C. A., ÁVILA, D. M., ABRÃO, A., and MUCCILLO, E. N., "Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza", *Cerâmica*, **47**, 301, (2001).
- RAVEL, B. and NEWVILLE M., "Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 537-541, (2005).
- REIS, A.G.S.M. "Estudo da formação de centros de cor por radiação UV no BaLiF_3 dopado com metais divalentes e terras raras". Dissertação de Mestrado. Núcleo de Pós-Graduação em Física-UFS, São Cristóvão, SE, (2004).
- RIBEIRO, E. S., FRANCISCO, M. S., GUSHIKEM, Y., GONÇALVES, J. E. (2003). "Princípios Básicos de XAS e XPS", disponível em <http://chemkeys.com/en/2003/02/01/basic-principles-of-xas-and-xps/>
- ROTMAN, S. R. *Wide-gap Luminescent Materials – Theory and Applications*, Kluwer Academic Publishers, (1997).
- RUBEN, S. *Manual de Elementos Químicos*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1970.
- SANTOS, D.J. "Correlação entre microestrutura e comportamento elétrico do sistema policristalino $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ". Dissertação de Mestrado. Núcleo de Pós-Graduação em Física-UFS, São Cristóvão, SE, (2008).
- SANTOS, D.J., BARBOSA L.B., and MACEDO Z.S. "Caracterização elétrica e dielétrica do sistema policristalino $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ". *Scientia Plena*, **5**, 054801-7, (2009).
- SANTOS, D.J., BARBOSA L.B., SILVA R.S., and MACEDO Z.S., "Fabrication and Electrical Characterization of Translucent $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Ceramics", **2013**, 1-7, (2013).

- SANTANA, G.C. “Estudo das propriedades dos cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto dopados com terras raras”. Dissertação de Mestrado. Núcleo de Pós-Graduação em Física-UFS, São Cristóvão-SE, (2009).
- SHANNON, R.D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallographica A*, **32**, 751-767, (1976).
- SHIHONG, X., WENFENG S., JIAN Y., JIANWEI S., MINGXIA C., “Photocatalytic properties of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ prepared by co-precipitation processing”, *Materials Science and Engineering B*, **137**, 108-111, (2007).
- SILVA, L. M. O., “Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotonica”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFAL-AL, (2010).
- SKORIKOV, V.M., KARGIN YU. F., EGORYSHEVA A.V., VOLKOV V.V., GOSPODINOV M., “Growth of Sellenite-Structure Single Crystals.” *Inorganics Materials*, **41**, S24-S46 (2005).
- SPERANSKAYA, E. I., Rez I. S., Kozlova L. V., Skorikov V. M. and Slavov V. I., “ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ System,” *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy*, **1**, 232–235, (1965).
- STERN, E. A., *Theory of EXAFS*, Washington, USA, (1980).
- SWINDELLS, D.C.N. and GONZALEZ J.L., “Absolute configuration and optical activity of laevorotatory $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$,” *Acta Crystallographica Section B*, **44**, 12–15, (1988).
- TANABE, B.Y. and SUGANO S., “On the absorption spectra of complex ions. I”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **9**, 753-766, (1954).
- WILLIAMS, P. A., A.H. ROSE, K.S. LEE, D.C. CONRAD, G.W. DAY, AND P.D. HALE, “Optical, thermo-optic, electrooptic, and photoelastic properties of bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)”, *Appl. Opt.*, **35**, 3562-69, (1996).
- WINICK, H.; DONIACH, S., *Synchrotron radiation research.*, New York, 1980.
- WYBOUNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: John Wiley & Sons, (1965).
- XU, S., SHANGGUAN W., YUAN J., SHI J., CHEN M., “Photocatalytic properties of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ prepared by co-precipitation processing”, *Materials Science Engineering B*, **137**, 108-111, (2007).

YOUNGI R.A., ALLEN C. LARSON, and C.O. PAIVA-SANTOS, *User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X ray and neutron powder diffraction patterns*, Atlanta-GA, (2000).

ZABINSKY, S.I., REHR J.J., ANKUDINOV A., ALBERS R.C. and ELLER M.J. "Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra", *Physical Review B*, **52**, 2995-3009, (1995).

7. ANEXOS:

Research Article

Fabrication and Electrical Characterization of Translucent $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Ceramics

D. J. Santos, L. B. Barbosa, R. S. Silva, and Z. S. Macedo

Physics Department, Federal University of Sergipe, Road Marechal Rondon s/n, 491000-000 São Cristovão, SE, Brazil

Correspondence should be addressed to Z. S. Macedo; zelia.macedo@gmail.com

Received 27 March 2013; Revised 11 June 2013; Accepted 25 June 2013

Academic Editor: Victor V. Moshchalkov

Copyright © 2013 D. J. Santos et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The production of high-density $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramics, their transmission spectrum, and impedance features are reported. The samples were synthesized at $700^\circ\text{C}/6\text{ h}$ and sintered at $800^\circ\text{C}/3\text{ h}$. This procedure yielded translucent ceramics with relative density of $99.2 \pm 0.5\%$ and average grain size of $3.1 \pm 1.6\ \mu\text{m}$. Samples with 0.5 mm thickness were translucent with optical transmission of about 30% at 800 nm. The electrical and dielectric properties of the high-density ceramics were studied and compared with those measured for samples with lower density and also with the literature about $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals. The activation energy for the conduction process in high-density ceramic was 0.99 eV, and the dielectric permittivity was 40 at 200°C . These values are comparable to those reported for single crystals.

1. Introduction

Bismuth titanate ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ —BTO) crystallizes in a body-centered cubic structure with I23 space group and two chemical formulas per unit cell. It belongs to a class of materials known as sillenites [1], which includes the isomorphs $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, BSO, and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, BGO. These crystals have many interesting properties, including electrooptical and photoconductive ones [2–4]. The combination of these properties causes the so-called photorefractive effect that consists of a reversible light-induced change in the refractive index [4]. These features render sillenite-type crystals useful in a variety of advanced and potentially promising applications such as reversible recording media for real-time holography or image processing applications [2]. In comparison to BSO and BGO, BTO presents some practical advantages for technological applications, including a higher electrooptic coefficient and smaller optical activity [5, 6].

Transparency of photoconductive materials is a desirable feature since the photons must be transported efficiently to the absorption centers of the bulk material. In recent years, many efforts have been made to improve the transparency of polycrystalline materials aiming at the substitution of single crystals for several applications [7–10]. These works suggest

that high density (low porosity) is necessary for transparency since the pores are very efficient scattering centers. Besides the optical quality, the electrical and dielectric properties of photoconductive polycrystals must be studied as well, so as to provide a better understanding of their electrical behavior and achieve the optimization of their properties. A material's conductivity depends on its overall characteristics, such as its chemical composition, purity, and microstructure. In this sense, impedance spectroscopy is a flexible tool for simultaneous electrical and dielectric characterization of materials, particularly for ceramics, since each microregion, as well as any electrode interface effects, has a distinct relaxation frequency as determined by this technique. The analysis of impedance data employs equivalent circuit analogous for each perceived physical mechanism [11, 12], which provides a physical representation of the relaxation process.

The aim of this work is to investigate the production and properties of high-density translucent $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramics, comparing the electrical and dielectric parameters of these samples with those previously reported in the literature for single crystals. To achieve a comprehensive view of the problem, ceramic bodies with low density were also produced and used as reference.

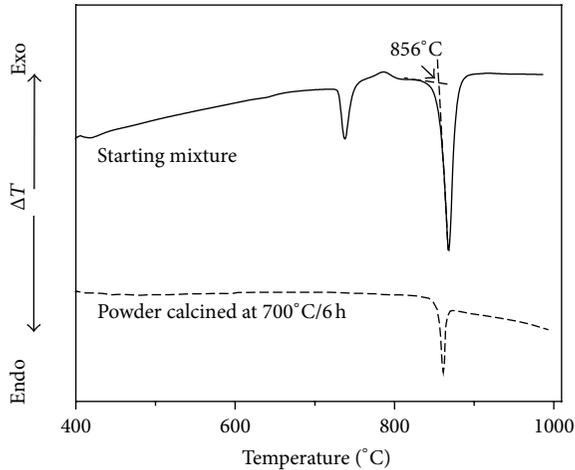


FIGURE 1: Differential thermal analysis (DTA) of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ starting mixture (solid line) and calcined $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (dashed line).

2. Experimental

The $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single-phase powder was obtained by solid-state reaction. The precursor oxides used in stoichiometric proportion were Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%) and TiO_2 (Merck, 99.9%) in the 6 : 1 molar ratio. The raw materials were grounded in agate mortar for 20 min and then calcined at two different temperatures, as will be discussed in the following. Differential thermal analysis (DTA) was performed for both the starting mixture and synthesized powder, using an SDT 2960—TA Instruments equipment. These measurements were done at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in a flow of synthetic air ($\text{O}_2/\text{N}_2=1/4$), from room temperature up to 1000°C .

After the calcination, the powder was ground again in an agate mortar, mixed with a binder solution of polyvinyl alcohol with a $0.1\text{g}/\text{mL}$ concentration, and conformed by uniaxial pressing in pellets with relative green density of $61 \pm 2\%$. These pellets were heated up to 450°C for 30 min to eliminate polyvinyl alcohol and then sintered at different conditions to produce samples with different densities. The final density of the sintered ceramics was determined by using ASTM procedure C373 based on Archimedes' principle, as described in [13].

The structural and phase characterizations of the calcined powders and sintered ceramics were done by means of powder X-ray diffraction (XRD) in a Rigaku RINT 2000/PC, using $\text{Cu K}\alpha$ radiation. The measurements were performed at room temperature from 20° to 80° , in steps of 0.02° , and acquisition time of 10 s. The diffraction patterns were analyzed according to the Rietveld method.

Scanning electron microscope (JEOL JSM6510-LV) images were used to investigate the microstructure of the sintered ceramics and to determine the average grain size (\bar{G}) of the samples. For the porous samples sintered at 700°C and 750°C , the grain sizes were measured directly and averaged for 5 micrographs. For the dense samples sintered at 800°C ,

(\bar{G}) was determined by the intercept linear method, ASMT procedure E112-95 [14]. Optical transmission was measured from 350 nm to 1050 nm (spectrometer Ocean Optics HR 2000, resolution of 0.5 nm) at room temperature.

For the impedance spectroscopy measurements, the ceramic disks were polished with silicon carbide, cleaned with isopropyl alcohol in ultrasonic bath for 15 minutes, and dried at 100°C . Electric contact was made by applying Pt paste on the parallel faces of the pellet and firing it at 700°C for 30 minutes. Impedance data were recorded in the frequency range from 1 Hz to 10 MHz (Solartron 1260). The amplitude of the measuring AC signal was 2000 mV. It should be noted that the impedance modulus was not found to depend on the amplitude of the sinusoidal signal at any measuring temperature. This indicates that the recorded impedances are governed mainly by intrinsic electrical properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and that electrode polarization (in terms of resistance) can be neglected within the investigated temperature range. Isothermal impedance measurements were taken on a two-electrode configuration cell, in dry air, from room temperature to 700°C , in 100°C steps.

3. Results and Discussion

Figure 1 presents the differential thermal analysis (DTA) curves of the mixed precursors, where one can observe two endothermic peaks with onsets at 730°C and 856°C . According to the phase diagram of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ in [15], the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ phase melts incongruently at 875°C , where it decomposes into Bi_2O_3 and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. This peritectic point was observed at 865°C by [16] and at 855°C by [17], so the peak at 856°C in Figure 1 was associated with the incongruent melting of the samples. On the other hand, the thermal event observed at 730°C was interpreted as the crystallization of the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ phase, so the calcination tests were carried out at 600 and 700°C , whereas the sintering tests were performed for temperatures of 700 , 750 , and 800°C . Considering that in muffle furnaces the experimental error and temperature fluctuations can be higher than those measured for the DTA furnace, the temperatures for the calcination and sintering tests were chosen to avoid the incongruent melting of the samples. The melting point of the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ phase was further confirmed by the DTA curve of the calcined powder, also shown in Figure 1, where only the endothermic peak at 856°C can be observed.

Figure 2 presents the X-ray diffraction patterns of the powders calcined at 600 and 700°C . Soaking times of 6 and 8 h were tested for both temperatures. It can be observed that the samples calcined at 600°C presented an unidentified phase, probably related to unreacted precursors or intermediate phases, whereas the samples produced at 700°C presented single phase for both soaking times used. Consequently, all the samples used in this work were calcined at 700°C for 6 h.

The experimental XRD data were refined for the powders calcined at 700°C for 6 h and ceramics sintered at $800^\circ\text{C}/3\text{h}$. Rietveld method was used, following a pseudo-Voigt model and departing from the lattice constants and atomic positions

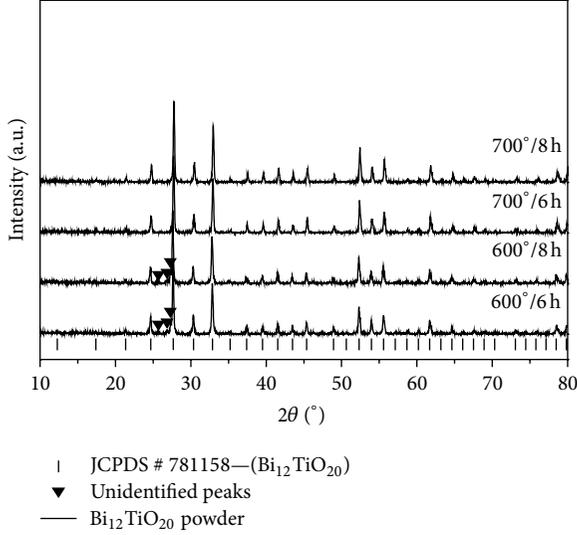


FIGURE 2: XRD data of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ powder calcined under different experimental conditions.

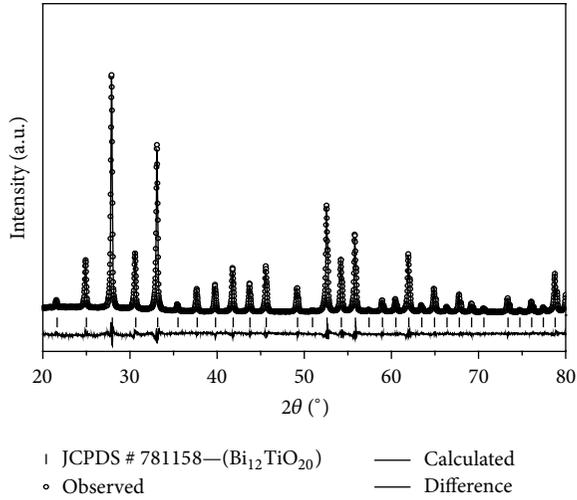


FIGURE 3: Plot output from the Rietveld refinement of the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramic sintered at 800°C for 3 hours. The dots represent the XRD data and the solid curve represents the calculated pattern. The difference plot is shown at the bottom of the graph.

of [18]. Figure 3 presents the refined pattern of ceramics, where one can observe that a quite good structural refinement was achieved. The values $R_{\text{Bragg}} = 7.18$, $R_{\text{wp}} = 9.94\%$, and $R_{\text{exp}} = 2.25\%$ (for calcined powder) and $R_{\text{Bragg}} = 6.68$, $R_{\text{wp}} = 10.47\%$, and $R_{\text{exp}} = 3.31\%$ (for sintered ceramics) were achieved. These results have confirmed the cubic structure and spatial group I23 at room temperature, with cell parameters $a = b = c = 10.1722 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ and $a = b = c = 10.1720 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ for calcined powders and sintered ceramics, respectively. The cell parameters obtained from the fittings are comparable to those reported in the literature [18].

Figure 4 presents SEM images of the samples sintered in air at 700 , 750 , and 800°C (heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

TABLE 1: Relative density (ρ_{rel}) and average grain size (\bar{G}) of BTO ceramics sintered at different conditions (see Figure 3).

Sintering temperature ($^\circ\text{C}$)	Soaking time (h)	ρ_{rel}^* (%)	\bar{G} (μm)
700	0	65 ± 1	1.4 ± 0.6
750	0	71 ± 1	1.5 ± 0.6
800	0	96.9 ± 0.5	1.6 ± 0.6
800	1	99.0 ± 0.5	2.2 ± 1.0
800	2	99.2 ± 0.5	3.1 ± 1.5
800	3	99.1 ± 0.5	3.1 ± 1.6

* $\rho_{\text{th}} = 8.952 \text{ g/cm}^3$ [18].

with soaking times from zero to 3 hours. Table 1 presents the density and average grain size (\bar{G}) determined for these samples. As can be observed, the samples sintered at 700 and 750°C with no soaking time still remained in the initial stages of sintering, presenting low density and high porosity. By increasing the temperature, an increase in relative density is verified, up to $99.0 \pm 0.5\%$ of the theoretical density (8.952 g/cm^3) for the samples sintered at 800°C for 1 h. This density remained constant for longer soaking times at 800°C , while the grains presented little growth from $\bar{G} = 2.2 \pm 1.0 \mu\text{m}$ to $\bar{G} = 3.1 \pm 1.6 \mu\text{m}$.

Figure 5(a) shows the sample sintered at 800°C for 3 h, polished to the thickness of 0.5 mm . As can be observed, the ceramic prepared at these conditions is translucent, confirming the low grain-boundary scattering of the incident light. The optical transmission of this sample is presented in Figure 5(b), where one can observe a broad transmission band starting at 450 nm and reaching 30% between 800 and 950 nm . Another band, superposed to the first one, rises rapidly for higher wavelengths up to 1050 nm . A detailed study of the optical transmittance and its dependence on the grain size and density is being carried out in our research group and should be presented in a future work. Nevertheless, the results obtained up to the moment are very promising from the point of view of the possible applications of polycrystalline BTO in photoconductive devices. In this case, it is relevant to investigate how the grain boundaries modify the conductive and dielectric response of the material. In some cases in which grain boundaries present lower conductivity than the intragrain region, spatial charges may pile up in the interfaces leading to a Maxwell-Wagner relaxation that modifies the overall permittivity [11, 19]. To avoid these space charges effects, it is desirable to obtain grain boundaries with electrical features similar to those of intragrain region.

It is well known that the electric and polar properties of single-phase ceramics are sensitive to the microstructure [20]. For a more in-depth investigation into the nature of this dependence, impedance spectroscopy measurements were performed for BTO samples with low and high densities. The correspondent Nyquist diagrams are presented in Figure 6 for the measurements taken at 500°C . The samples with low density of 65% present two well-resolved semicircles, corresponding to the impedance of grains (g) and grain boundaries (gb) towards, respectively, high and low frequencies. The

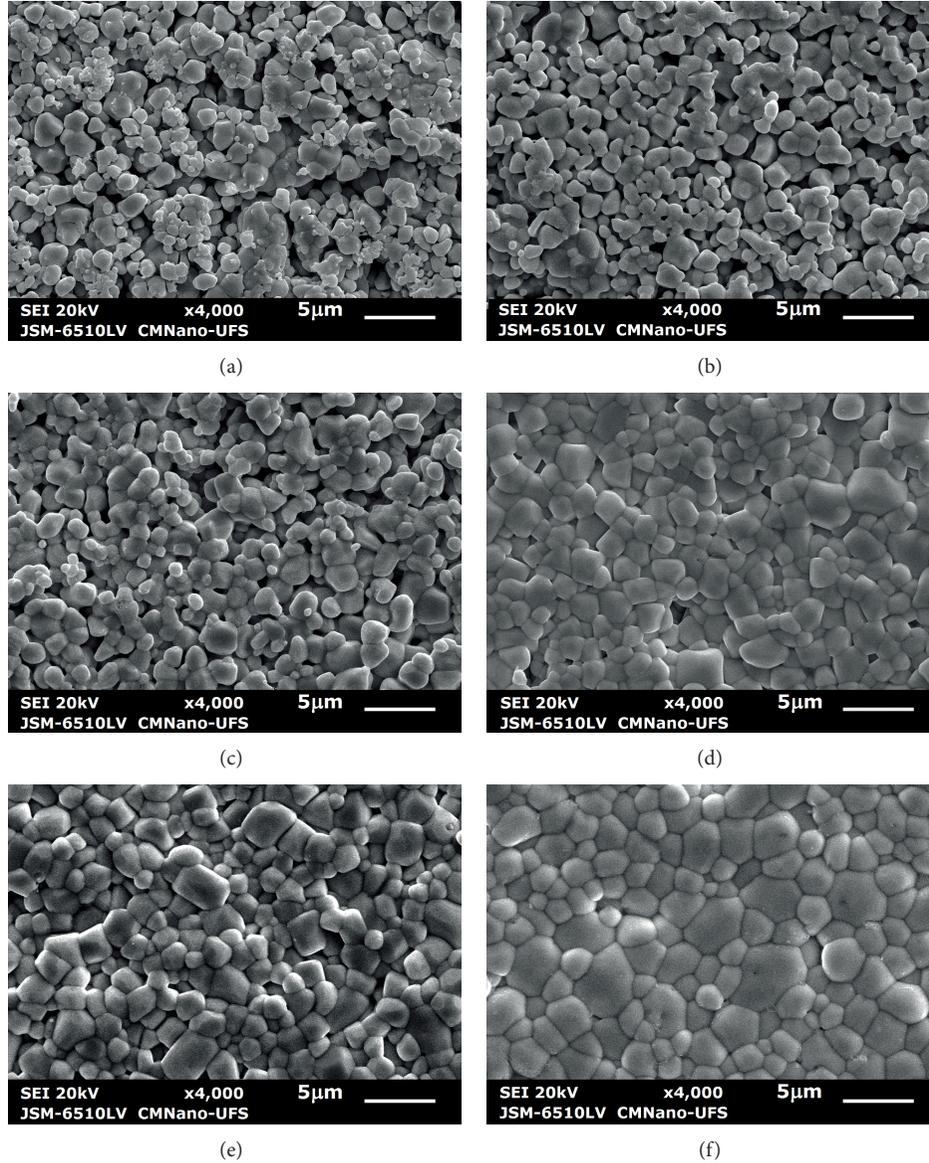


FIGURE 4: Representative SEM images of BTO ceramics sintered at (a) 700°C, (b) 750°C, and (c) 800°C, without soaking time, and at 800°C for (d) 1 h, (e) 2 h, and (f) 3 h. The density and grain size of each sample are presented in Table 1.

electrical resistivity of each region is characterized by the diameter of the corresponding normalized semicircle, and the maximum of each semicircular arc corresponds to the relaxation frequency $\omega = 1/RC$. From the diameters of the semicircles, it can be noticed that the grain boundaries of the porous ceramic are more resistive than the intragrain region. On the other hand, the high-density sample presented much smaller resistivity of grain boundaries and semicircles that are strongly superposed, meaning that the contributions from the two microstructural regions occur at very close frequencies. It can also be noticed that the intragrain semicircles of both samples have comparable relaxation frequencies. It was possible to separate the contributions from grain and grain boundaries of the low-density ceramic using equivalent circuits and brick-layer model [11, 13]. The equivalent circuit

normally used to fit such results consists of two parallel resistance-capacitance (RC) blocks arranged in series. For the high-density ceramics, the two contributions could not be separated, so the equivalent circuit consisted of only one RC block. The circuit models used are illustrated in Figure 6, as well as the overall fitting curves obtained in each case. As can be observed, the experimental response was in excellent agreement with the theoretical one thus indicating that the proposed model gave an adequate representation of the electrical properties of the samples. It was not necessary to include an impedance element representing the ceramic-electrode interface in this case since the contact impedance was small.

From the resistance (R) values obtained from the fittings, it was possible to calculate ac conductivity (σ). Figure 7 shows

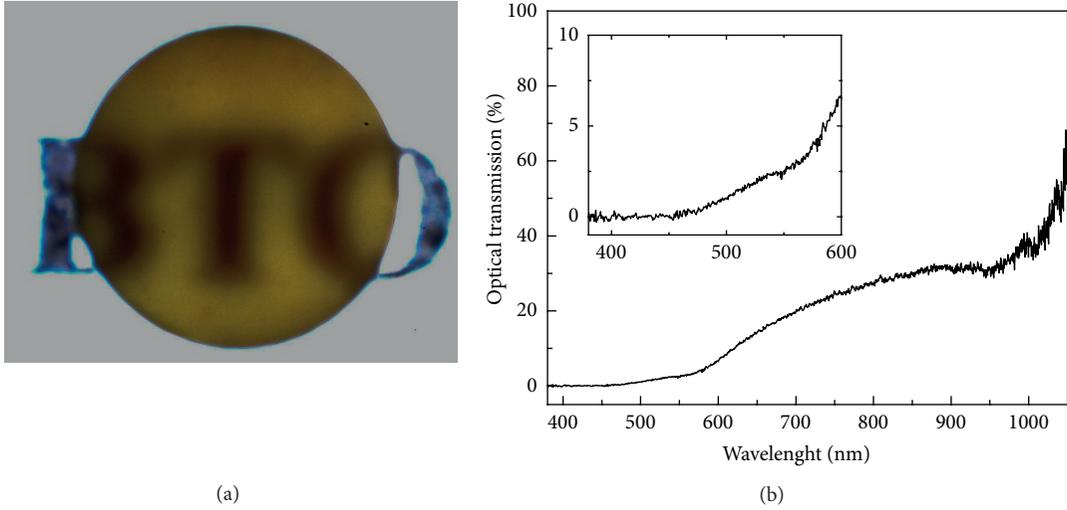


FIGURE 5: (a) BTO ceramics sintered at $800^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ and polished to the thickness of 0.5 mm . (b) Transmission spectra of the sample.

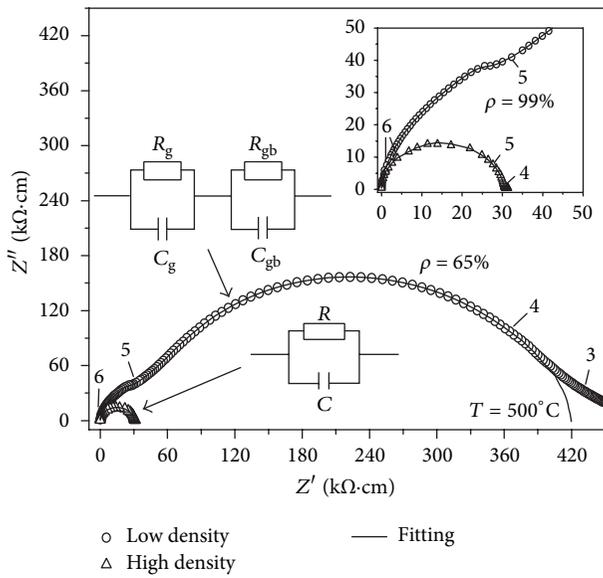


FIGURE 6: Complex impedance diagrams of low- and high-density BTO ceramics, measured at 500°C . The numbers indicate the log of the signal frequency. The equivalent circuit used for low-density ceramics has separate contributions of grain (g) and grain boundary (gb). For the high-density ceramic, only one RC block was used in the fitting. The solid curves correspond to the overall fitting curves.

the log plots of σ as a function of the reciprocal temperature, for temperatures between 300°C and 700°C . Electrical properties of BTO single crystals were previously reported in [4], and the typical values are included for comparison in Figure 7. It can be observed that the conductivity of the high-density ceramic, as well as the intragrain conductivity of the low-density ceramic, is comparable to that observed

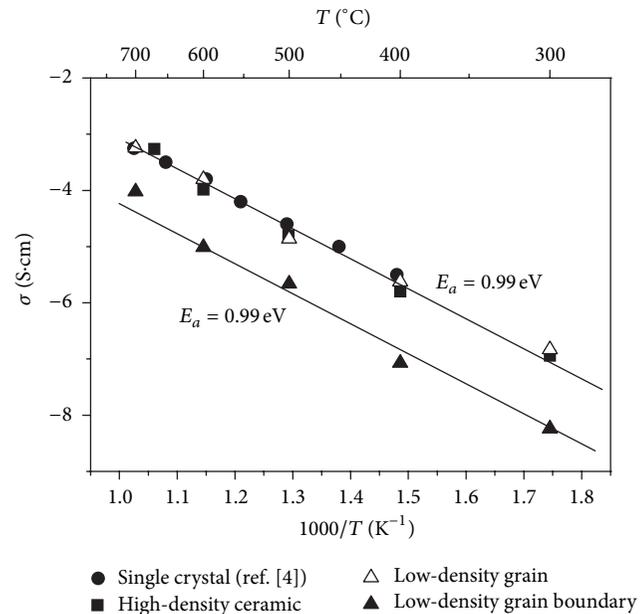


FIGURE 7: Arrhenius plots for ac conductivities in BTO. The apparent activation energy indicated in the graphic was deduced from the slope of the linear regression of the data.

for the single crystal, while the grain boundaries of the low-density sample are less conductive. It was also verified that σ was thermally activated according to the Arrhenius law:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

where σ_0 is a preexponential factor and E_a , k , and T represent the apparent activation energy for conduction process, Boltzmann's constant, and the absolute temperature, respectively. For all the fittings shown in Figure 7, the activation energy

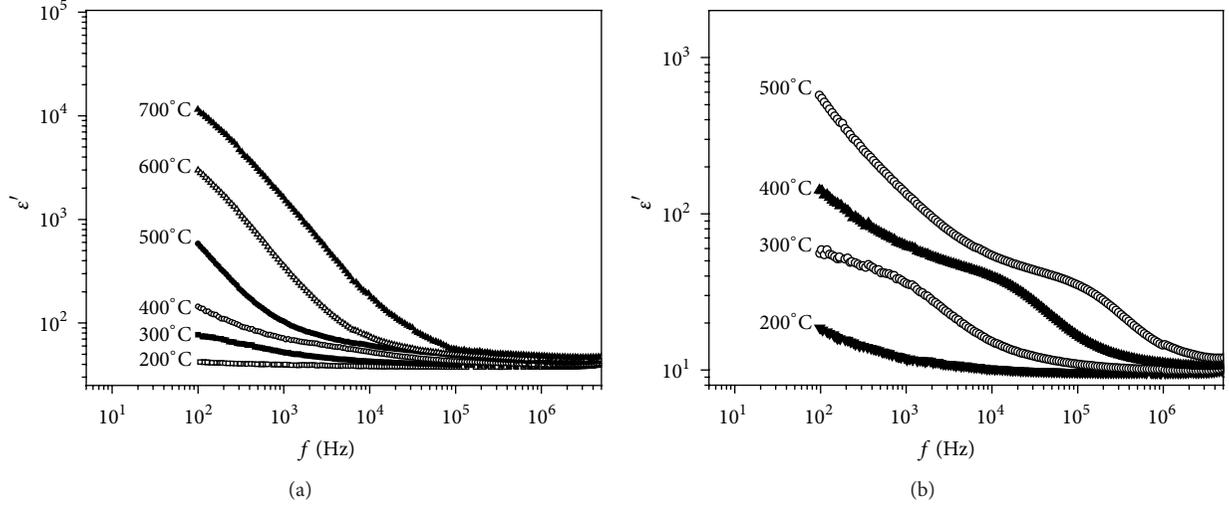


FIGURE 8: Real part of permittivity ϵ' as a function of frequency at several temperatures for BTO ceramics: (a) high-density sample and (b) low-density sample.

was determined as 0.99 eV. According to the computer modeling of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, the most probable intrinsic defects in BTO are Schottky-type, $\text{Ti}_{\text{Ti}} + 2\text{O}_{\text{o}} \rightarrow 2\text{V}_{\text{o}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Ti}}^{\text{''''}} + (\text{TiO}_2)_{\text{surf}}$, possibly favoring conduction by oxygen migration [21]. On the other hand, EPR measurements indicated the presence of hole centers in BTO, possibly arising from antisite defects $\text{Bi}'_{\text{Ti}} + h^{\bullet}$ [22], which would result in electronic p-type conduction. According to our results, both hypotheses are plausible, but the remarkable fact is that $E_a = 0.99$ eV determined for high density of BTO ceramics is the same as reported previously for single crystals [4]. Additionally, the same charge transport mechanism was observed for both microregions of the BTO ceramics, regardless of the porosity of the sample. This behavior is different from that observed for other sillenites [23] where the conductivity of grain and grain boundaries presented well distinct activation energies.

Dielectric permittivity can be expressed as a complex number ϵ^* , obtained from the complex impedance $Z^* = Z' + iZ''$ by

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = (i\epsilon_0 Z^*)^{-1} \quad (2)$$

with

$$\epsilon' = -\frac{Z''}{\omega C_0 |Z^*|^2}, \quad \epsilon'' = -\frac{Z'}{\omega C_0 |Z^*|^2}, \quad (3)$$

where C_0 is the empty cell capacitance. The real part of complex permittivity ϵ' is called dielectric permittivity and was used in this work to evaluate the influence of the grain boundaries on the dielectric behavior of high- and low-density samples.

Figure 8(a) shows a log-log plot of ϵ' as a function of frequency for the high-density BTO ceramic. When measured at 200°C, the value $\epsilon' = 40 \pm 3$ remains constant for all frequencies. This value is in good agreement with [24], which has reported $\epsilon' = 47$ for single crystals measured at $T = 170^\circ\text{C}$ and $f = 1$ MHz. With increasing temperature, a

high degree of dispersion in the permittivity occurs at low frequencies. This behavior is generally found in dielectrics in which a conduction mechanism is present [10] and was also reported for BTO single crystals measured within the same temperature range [4]. From these results, it can be concluded that the dielectric behavior of high-density BTO ceramics is very similar to that reported for single crystals, even at low frequencies where the grain boundaries account for the dielectric response. Figure 8(b) presents ϵ' as a function of frequency for the low-density BTO ceramic. At the frequency values corresponding to the grain boundaries the real permittivity ϵ' presents a step decrease. This behavior arises from the heterogeneous conduction in the grain and grain-boundary structures, in which the grain boundaries act as an insulating barrier that causes spatial charges. This interfacial polarization is relatively slow compared with other types of polarization (atomic, electronic, or dipolar) and is related to the dielectric properties of the sample at low frequencies [19]. The features of permittivity observed in Figure 8(b) are consistent with the description of Maxwell-Wagner polarization, also known as interfacial polarization. In fact, the Maxwell-Wagner model is formally identical to the two-element circuit used to fit the experimental data in Figure 7 [11]. At high frequencies, the dielectric response is dominated by the intra-grain contribution. At these frequencies the real permittivity of the low-density BTO ceramic as presented in Figure 8(b) is 11 ± 2 , which is lower than that determined for high-density samples or reported for single crystal, due to the high porosity of this ceramic.

4. Conclusions

Single-phase translucent $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramics were produced by the first time in the present work. At sintering temperature of 800°C, little grain growth was observed when the soaking time was increased from 1 h to 3 h at this temperature. The samples with density of about $99 \pm 1\%$ presented good

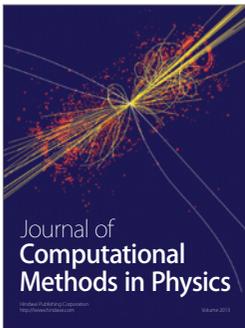
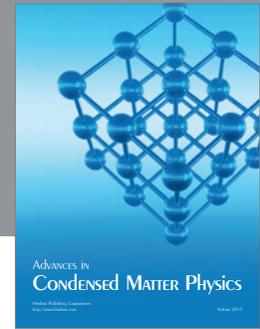
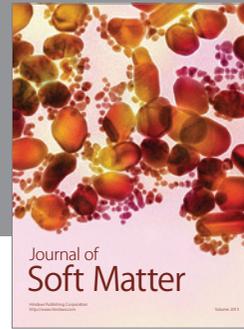
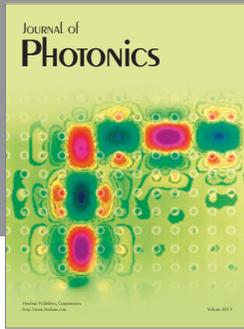
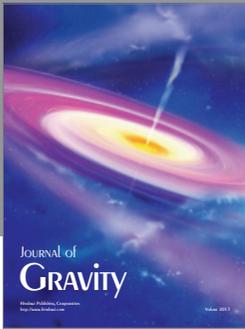
optical transmission between 450 and 1050 nm and electrical and dielectric properties comparable to those observed for single crystals. These results point out high-density $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ceramics as potential substitutes for single crystals in applications that do not demand crystallographic coherence.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge CMNano-UFS for the microscopy facilities and the funding agencies CNPq, CAPES, and FAPITEC/SE for the financial support.

References

- [1] J. Zmija, M. T. Borowiec, A. Majchrowski, H. Szymczak, and T. Zayarnyuk, "Highly photoconducting sillenite single crystals," *Crystal Engineering*, vol. 5, no. 3-4, pp. 273–282, 2003.
- [2] S. Lanfredi and M. A. L. Nobre, "Conductivity mechanism analysis at high temperature in bismuth titanate: a single crystal with sillenite-type structure," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 8, Article ID 081916, pp. 1–3, 2005.
- [3] J. Frejlich, R. Montenegro, T. O. Dos Santos, and J. F. Carvalho, "Characterization of photorefractive undoped and doped sillenite crystals using holographic and photoconductivity techniques," *Journal of Optics A*, vol. 10, no. 10, Article ID 104005, 2008.
- [4] S. Lanfredi, J. F. Carvalho, and A. C. Hernandez, "Electric and dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 1, pp. 283–287, 2000.
- [5] G. C. Valley, M. B. Klein, R. A. Mullen, D. Rytz, and B. Wechsler, "Photorefractive Materials," *Annual Review of Materials Science*, vol. 18, pp. 165–188, 1988.
- [6] J. F. Carvalho and A. C. Hernandez, "Large $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals: a study of intrinsic defects and growth parameters," *Journal of Crystal Growth*, vol. 205, no. 1-2, pp. 185–190, 1999.
- [7] B. Joshi, H. H. Lee, Y. H. Kim, Z. Y. Fu, K. Niihara, and S. W. Lee, "Hot pressed translucent (Mg,Y)-alpha/beta-Sialon ceramics," *Materials Letters*, vol. 80, pp. 178–180, 2012.
- [8] G. Mata-Osoro, J. S. Moya, and C. Pecharroman, "Transparent alumina by vacuum sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2925–2933, 2012.
- [9] Y. Q. Shen, R. Chen, G. G. Gurzadyan et al., "Fabrication and spectroscopic characterization of Ce^{3+} doped $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ translucent ceramics," *Optical Materials*, vol. 34, no. 7, pp. 1155–1160, 2012.
- [10] Z. S. Macedo, R. S. Silva, M. E. G. Valerio, A. L. Martinez, and A. C. Hernandez, "Laser-sintered bismuth germanate ceramics as scintillator devices," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 6, pp. 1076–1081, 2004.
- [11] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley & Sons, New Jersey, NY, USA, 2005.
- [12] Z. S. Macedo, C. R. Ferrari, and A. C. Hernandez, "Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 9, pp. 2567–2574, 2004.
- [13] Z. S. Macedo, M. H. Lente, J. A. Eiras, and A. C. Hernandez, "Dielectric and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics produced by a laser sintering method," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 16, no. 16, pp. 2811–2818, 2004.
- [14] Z. S. Macedo and A. C. Hernandez, "A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics," *Materials Letters*, vol. 59, no. 27, pp. 3456–3461, 2005.
- [15] T. M. Bruton, "Study of the liquidus in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 9, no. 2, pp. 173–175, 1974.
- [16] E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, and V. I. Slavov, " $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskoe Materialy*, vol. 1, no. 2, pp. 232–235, 1965.
- [17] S. Miyazawa and T. Tabata, " $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ binary phase diagram study for TSSG pulling of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 191, no. 3, pp. 512–516, 1998.
- [18] D. C. N. Swindells and J. L. Gonzalez, "Absolute configuration and optical activity of laevorotatory $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 44, pp. 12–15, 1988.
- [19] J. Yu, P.-F. Paradis, T. Ishikawa, and S. Yoda, "Maxwell-Wagner effect in hexagonal BaTiO_3 single crystals grown by containerless processing," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 14, pp. 2899–2901, 2004.
- [20] L. M. Nunes, E. Antonelli, M. I. B. Bernardi, T. O. Oladeinde, J. A. S. Caceres, and J.-C. M'Peko, "How grain boundaries modify the high-temperature dielectric response of ferroelectric electroceramics like BaTiO_3 ?" *Materials Research Bulletin*, vol. 46, no. 1, pp. 136–139, 2011.
- [21] R. A. Jackson, J. A. Dawson, M. E. G. Valerio, and Z. S. MacEde, "Computer modelling of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$: intrinsic defects, ion migration and rare earth ion incorporation," *Optical Materials*, vol. 32, no. 10, pp. 1375–1376, 2010.
- [22] J. F. Carvalho, R. W. A. Franco, C. J. Magon, L. A. O. Nunes, F. Pellegrini, and A. C. Hernandez, "Vanadium characterization in BTO:V sillenite crystals," *Materials Research*, vol. 2, no. 2, pp. 87–91, 1999.
- [23] Z. S. Macedo, C. S. S. Oliveira, and A. C. Hernandez, "Dielectric relaxation mechanism of single crystal and polycrystal bismuth germanate," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 3, Article ID 034105, 2007.
- [24] F. Mersch, K. Buse, W. Sauf, H. Hesse, and E. Krätzig, "Growth and characterization of undoped and doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals," *Physica Status Solidi A*, vol. 140, no. 1, pp. 273–281, 1993.



Hindawi

Submit your manuscripts at
<http://www.hindawi.com>

