Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Síntese e Crescimento de Cristal da Fase $BiNbO_4$

Candidato: André Luiz Martinez
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

USP/IFSC/SBI

8-2-001752

São Carlos/2006

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Martinez, André Luiz

"Síntese e Crescimento de Cristal da Fase $BiNbO_4$" /André Luiz Martinez. -- 2006.

99 f.

Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

1. Crescimento de Cristais. 2. Monocristal. 3. $BiNbO_4$. 4. Espectroscopia de Impedância.

I. Título.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400 - CEP 13566-590
Caixa Postal 369 - CEP 13560-970
São Carlos - SP - BRASIL

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANDRÉ LUIZ MARTINEZ**, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12/06/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Jean Claude M'Peko (IFSC / USP)

Prof. Dr. Elson Longo da Silva (UNESP)

Profa. Dra. Sônia Lícia Baldochi (IPEN)

Prof. Dr. José Fabian Schneider (IFSC / USP)

IFSC-USP SERVIÇO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Agradeço às pessoas que direta ou indiretamente me auxiliaram na execução desse trabalho:

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes, pela confiança, dedicação e paciência.

A minha mãe Palmyra, minha esposa Luciana.

Ao companheiro Nick.

A todos os amigos do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos:

dos velhos tempos: Zélia, Diógenes, Luciara, Nara, Marcello, Érika, Jesiel, Pezão,

dos novos (já não tão novos assim) tempos: Ezequiel, Person, Carlinhos Carneiro, Igor, Lauro, Cris, Adriano, Fábio, Ariane, Thays e Renato

aos novíssimos desejo boa sorte.

Aos funcionários do GCCMC: Cássio, Manuel Roncon, Geraldo Frigo, Inês, Marcello Andreeta, Érika, Luis e Mirian.

A todos os funcionários e professores do IFSC e em especial as suas bibliotecárias.

Aos amigos (quarteto fantástico) Tiago, Vinicius, Amanda e o Felipinho. Beto, Paty, Lima, Rê, Tatu e Renata e demais membros da família.

Jeann e Fer, Rodrigo e Marcinha, Memeu e Lú, Hend e Ka, Wanderlei e Kelly pelos momentos de lazer e descontração.

Um agradecimento especial ao Rodrigo Bianchi.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 11

Objetivos do trabalho 16

Referências 19

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS 21

2.1 Crescimento de cristais pela técnica de Czochralski 23

2.1.1 Velocidade de crescimento 25

2.2 Crescimento de cristais pela técnica de fluxo 26

2.3 Preparação de cristais pela técnica Laser Heated Pedestal Growth 29

Referências 33

CAPÍTULO 3: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA 34

3.1 Fundamentos de Espectroscopia de Impedância 35

3.2 Análise dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes 38

3.3 Modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre 42

3.4 Circuitos equivalentes para sistemas complexos 47

Referências 50

CAPÍTULO 4: SÍNTESE DO $BiNbO_4$ 51

Referências 63

CAPÍTULO 5: PREPARAÇÃO DE CRISTAIS DE $BiNbO_4$ PELA TÉCNICA DE CZOCRHALSKI 64

CAPÍTULO 6: PREPARAÇÃO DE FIBRAS CRISTALINAS DE $BiNbO_4$ 70

6.1 Preparação de pedestais 71

6.2 Condições experimentais de crescimento 73

6.3 Modificações experimentais com o objetivo de melhorar a qualidade final das fibras de BN 80

6.4 Crescimento de fibras a partir de pedestais compostos 81

Referências 83

CAPÍTULO 7: PREPARAÇÃO DE CRISTAIS DE $BiNbO_4$ PELA TÉCNICA DE RESFRIAMENTO CONTROLADO E FLUXO 84

7.2 Crescimento de cristais em fluxo de BiOF 90

7.2.1 Preparação de BiOF 90

CAPÍTULO 8: PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS CRISTAIS DE $BiNbO_4$ PREPARADOS VIA FLUXO 93

Conclusões parciais 103

Referências 104

CAPÍTULO 9: CONCLUSÕES 105

CAPÍTULO 10: SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 108

10.1 Preparação de $BiNbO_4$ via rota química 108

10.2 Preparação de corpos cerâmicos de $BiNbO_4$ via sinterização laser e convencional. 108

10.3 Preparação de pedestais de composição $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ 109

Referências 117

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1.1: Estrutura de cela do $SbTaO_4$. 12

Figura 2.1: Elementos do processo de puxamento de cristal pela técnica de Czochralski. 23

Figura 2.2: Sistema comercial para puxamento de cristal Autox, utilizado nesse trabalho. 25

Figura 2.3: Desenho esquemático dos principais componentes utilizados na técnica de LHPG. 30

Figura 2.4: Representação esquemática do sistema de focalização usado para crescimento de fibras monocristalinas pelo método LHPG. 31

Figura 2.5: Etapas do processo de crescimento; alinhamento da semente e pedestal; Fusão do pedestal seguida do molhamento da semente no material fundido; estabilização da temperatura e início do processo. 32

Figura 3.1: Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas 37

Figura 3.2: (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente 39

Figura 3.3: Comportamento típico de $\sigma'(\omega)$ em um modelo de hopping. 43

Figura 3.4: Potencial típico para um sólido desordenado descrito pelo modelo simétrico de hopping (RFEB) em uma dimensão 44

Figura 3.5: Resposta dielétrica de um material com o predomínio da influência de cargas móveis lentas (íons ou elétrons envolvidos em processos hopping) 45

Figura 3.6: Condutividade elétrica dependente da freqüência nas mesmas condições da Figura 3.5. O valor experimental, devido a LFD, diverge em relação ao comportamento dc esperado (linha tracejada) [9] 46

Figura 4.1: Resumo da síntese e caracterização do pó de $BiNbO_4$. 52

Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura da mistura de Bi_2O_3-Nb_2O_5 triturada por: a) 24, b) 48, c) 72, d) 96 horas. 53

Figura 4.3: Análise Térmica Diferencial do mistura estequiométrica dos óxidos Bi_2O_3 - Nb_2O_5 54

Figura 4.4: Análise Termogravimétrica da mistura estequiométrica dos óxidos Bi_2O_3-Nb_2O_5 (10°C.min^{-1}, ar sintético). 55

Figura 4.5: Compostos resultantes após cada etapa do processamento de reação de estado sólido. 57

Figura 4.6: histograma do $BiNbO_4$ calcinado 59

Figura 4.7: Microscopia eletrônica do pó de $BiNbO_4$ após o processo de calcinação e moagem. 60

Figura 4.8: Análise térmica diferencial do pó de $BiNbO_4$ calcinado e moído. Dois aquecimentos e resfriamentos subseqüentes. 61

Figura 5.1: Amostra bulk de $BiNbO_4$ obtida pela técnica de Czochralski (microscopia óptica). 65

Figura 5.2: Análise térmica diferencial das amostras de $BiNbO_4$ antes e após o recozimento. 66

Figura 5.3: Difratometria de raios-X do cristal preparado por Czocrhalski: (a) amostra não tratada termicamente; (b) amostra tratada a 900°C por 3 horas. 67

Figura 5.4: DR-X da amostra de $BiNbO_4$ preparada por Cz em função da temperatura. As setas indicam as difrações correspondentes a transformação de fase. 69

Figura 6.1: a) fibra cristalina trincada e opaca (microscopia óptica, luz refletida); b) região transparente e livre de trincas (microscopia óptica, luz transmitida); c) fibra cristalina polida com região com segregação (microscopia óptica, luz transmitida). 74

Figura 6.2: Difratograma de pó obtido a partir de uma fibra de BiNbO4, puxada pela técnica de LHPG. 75

Figura 6.3: Fibras de $BiNbO_4$ crescidas a partir de pedestais de 0.5 mm de diâmetro e sem tratamento térmico pós-puxamento. 78

Figura 6.4: Fibras de $BiNbO_4$ crescidas a partir de pedestais de 1.0 mm de diâmetro e sem tratamento térmico pós-puxamento. 79

Figura 6.5: Pedestais compostos: ponta formada da fase Bi12,5Nb0,5O20, enquanto o resto é BiNbO4 calcinado. 81

Figura 7.1: Placas de β-BN obtidas pela técnica de resfriamento controlado. 86

Figura 7.2: Difratograma de raios-X das placas de β-$BiNbO_4$ trituradas. 87

Figura 7.3: Diagrama de fases da mistura Bi_2O_3-Nb_2O_5. 88

Figura 7.4: Difratograma de raios-X sobre a superfície das placas não trituradas 89

Figura 7.5: Resultado da preparação de BiOF pela fluoretação do Bi_2O_3. 91

Figura 8.1: Diagrama de Nyquist para o monocristal $BiNbO_4$, tomado isotermicamente a temperaturas entre 510 °C e 700 °C. Os números indicam a freqüência do sinal 96

Figura 8.2: Gráfico das partes real e imaginária de Z* em função da freqüência. O valor máximo de Z" e o ponto de inflexão na curva de Z' são observados na mesma freqüência de relaxação $f_0 = 1/2\pi RC$ 97

Figura 8.3: Parte real da condutividade complexa. Platô na região de baixas freqüências acompanhado por uma dispersão a altas freqüências são frequentemente associados a processos de hopping em sólidos desordenados 98

Figura 8.4: Gráfico de Arrhenius para a condutividade ac no monocristal de $BiNbO_4$. A energia de ativação aparente indicada no gráfico foi deduzida da inclinação da curva teórica 100

Figura 8.5: (a) Parte real da permissividade, ε'; (b) Parte imaginária da permissividade, ε" em função da freqüência a várias temperaturas para o monocristal de $BiNbO_4$ 102

Figura 10.1: Sistema esquemático de calcinação. As setas vermelhas indicam moagem com álcool isopropílico. A seta verde representa moagem a seco 110

Figura 10.2 - Difratograma de raios-X do pó calcinado de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20,75}$ 111

Figura 10.3: Análise térmica diferencial do composto $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ 113

Figura 10.4: Fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ obtidas por LHPG 115

LISTA DE TABELAS:

Tabela 1.1: Tabela comparativa de minerais de estibiotantalita e monocristais ferroelétricos conhecidos 14

Tabela 1.2: Resultados encontrados na literatura 18

Tabela 2.1: Especificações gerais dos métodos de fusão, solução e vapor. 21

Tabela 2.2: Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de crescimento de cristais por fusão. 22

Tabela 4.1: Fases obtidas após cada etapa de síntese de estado sólido. 40

Tabela 6.1: Misturas de $BiNbO_4$ e Bi_2O_3 usadas para puxamento das fibras cristalinas 72

Tabela 6.2: Resumo das condições experimentais utilizadas no puxamento de fibras cristalinas. 73

Tabela 7.1: Condições experimentais de preparação de $BiNbO_4$ pelo método de resfriamento controlado 84

Tabela 7.2: Preparação de α-$BiNbO_4$ utilizando-se diferentes solventes 92

Tabela 8.1: Resultados obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais 95

Tabela 10.1: Parâmetros de rede e fase da composição obtida pela síntese de reação de estado sólido 112

Tabela 10.2: Condições de preparação das fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ 114

RESUMO

Muitos trabalhos científicos têm sido publicados relatando os diferentes métodos de preparação e as propriedades de corpos cerâmicos e filmes finos de niobato de bismuto ($BiNbO_4$ - BN). Provido de características como alta permissividade dielétrica e excelentes propriedades ferroelétricas, esse composto tem despertado o interesse da comunidade científica. No entanto, uma literatura restrita e conflitante é encontrada sobre esse composto na forma de monocristais. A ocorrência de transições de fase estrutural mostrou-se a maior dificuldade na preparação desses compostos como monocristais. A potencial aplicação como material de dispositivos eletrônicos, devido suas propriedades ferroelétricas, assim como o desafio da preparação de materiais que apresentam transição estrutural de fase, serviram de motivação para a realização desse estudo. O objetivo desse trabalho foi a realização do estudo da síntese e do crescimento de cristais de $BiNbO_4$. Para isso foram utilizadas as técnicas de Czochralski (CZ), Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) e fluxo. As dificuldades encontradas quando utilizada cada uma das técnicas, assim como suas variações, foram discutidas. A transição estrutural de fase (α-$BiNbO_4$ - β-$BiNbO_4$) mostrou-se uma barreira na preparação desse tipo de material com qualidade óptica. O comportamento da permissividade dielétrica (ε) e fator de perda ($tg\theta$) em função da temperatura e freqüência foram determinados através de estudos de espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Many scientific works have been published reporting different procedures to the preparation and properties of ceramic bodies and thin films of bismuth niobate ($BiNbO_4$ – BN). Characterized by high dielectric permittivity and excellent ferroelectric properties, this compound has attracted the interest of the scientific community. However, a restricted and conflict literature is found about this compound in the single crystal form. The appearance of structure phase transitions was demonstrated in the most difficulty for the preparation of this compounds as single crystals. The potential applications as electronic device material, due its ferroelectrics properties, as well as the challenge to preparation materials which indicate structural transition were used as motivations to the development of this work. The main purposes of this work were to make synthesis and the crystal growth of $BiNbO_4$. For this propose, techniques as Czochralski (CZ), Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) and self-flux were used. The difficulties found when used each one of the techniques and their variations are discussed. The structural phase transition (α-$BiNbO_4$ - β-$BiNbO_4$) was the principal barrier in the preparation of this material with optical quality. The behavior of dielectric permittivity (ε) and lost factor (tgθ) by the temperature and frequency were determined through studies of Impedance Spectroscopy.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A família de compostos ABO_4, de estrutura estibiotantalita (A = Bi^{+3}, Sb^{+3} e B = Nb^{+5}, Ta^{+5}, Sb^{+5}), tem despertado considerável interesse da comunidade científica devido suas propriedades ferroelétrica e piezelétrica. Esses materiais têm potencial aplicação na fabricação de dispositivos eletrônicos. No entanto, a natureza das transições de fases apresentadas, bem como algumas propriedades físicas não são completamente entendidas.

Um pequeno número de informações sobre o crescimento de cristais desses compostos está disponível na literatura. A seguir discutiremos os resultados dos mais importantes trabalhos publicados esse tema.

A estrutura estibiotantalita pertence ao sistema romboédrico com grupo pontual mm2 (C_{2v} $Pna2_1$), conforme ilustrada na Figura 1.1. A unidade de cela comporta 4 unidades de fórmula, $SbTaO_4$, onde os átomos de tântalo são rodeados por 6 átomos de oxigênio em um arranjo octaédrico.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

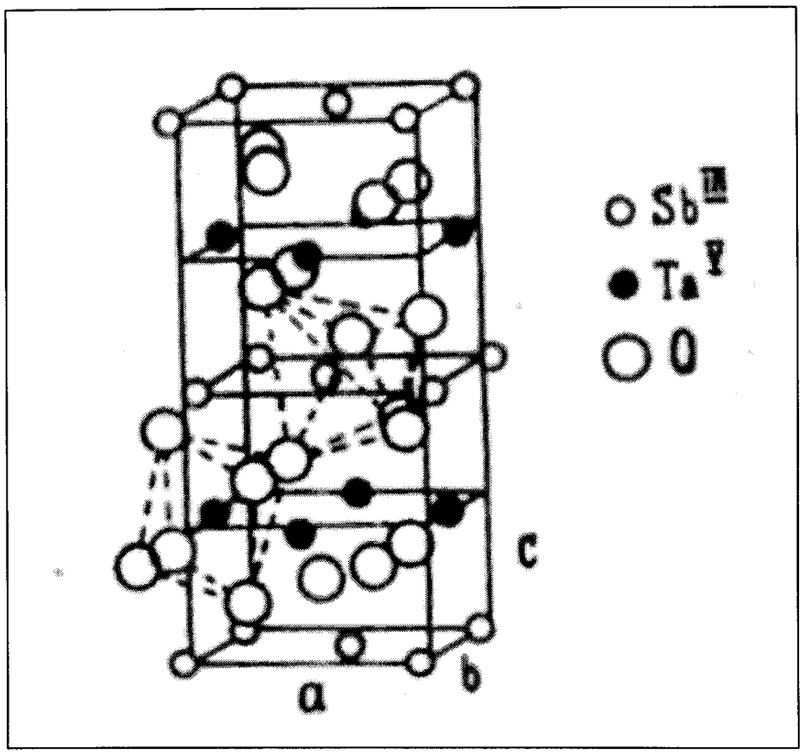


Figura 1.1: Estrutura da celula do $SbTaO_4$ [4].

Y. S. Yu et. al. [1] relataram a obtenção de monocristais de $BiNbO_4$ (fase β-BN) pela técnica de Czochralski (Cz). As melhores condições para o puxamento e rotação da semente foram determinadas pelos autores como 1.2mm/h e 15rpm respectivamente, a 1130°C. As unidades de cela, determinadas por refinamentos de mínimos quadrados foram: a = 7,6121Å; b = 7,9289Å; c = 5,5453Å; α = 90,2265; β = 92,7144; γ = 102,5257, composto de estrutura estibiotantalita e pertencente ao sistema cristalino triclínico e grupo espacial P1 ou P-1. O cristal obtido, segundo os autores, teria uma coloração amarelo limão.

O comportamento da constante dielétrica (direção [001]) em função da temperatura apresentaria duas anomalias, a primeira a 470°C, associada a uma transição ferro-antiferroelétrico, e uma segunda a 562°C, ocorrendo próximo à temperatura de Curie. As energias de fônon obtidas por análise espectral Raman estão de acordo com os resultados relatados por Ayyub et. al. [2]. No entanto, as amostras usadas por Ayyub foram reportadas como Pnna (D^6_{2h}), correspondente à fase α-$BiNbO_4$.

Utilizando-se da técnica hidrotermal, Popolitov [3] sintetizou cristais de $BiNbO_4$ entre 450 e 600°C. Foram otimizados os processos de síntese dos sistemas Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - H_2O, Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - KHF_2 - H_2O, Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - KHF_2 - H_2O_2 - H_2O, assim como a melhor razão de interação dos reagentes. Análise de difração de raios-X do monocristal $BiNbO_4$ revelou como características cristalográficas: a = 4,94Å; b = 11,70Å; c = 5,64Å (±0,02 Å); estrutura estibiotantalita pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pnna – D^6_{2n} (centro-simétrico). Segundo Popolitov, as amostras obtidas seriam incolores e hexagonais.

O monocristal de $BiNbO_4$ preparado via hidrotermal apresentou alto índice de refração, n ≈ 2,45 e opticamente biaxial. A birrefringência, coincidente com a normal da superfície plana (ao longo do eixo cristalográfico [001]) não excede 0,05. A existência de altos valores de ε e a dependência das anomalias nas curvas de permissividade dielétrica (ε) e tangente de perda (tgδ) como função da freqüência indicaram que monocristais de $BiNbO_4$ têm um estado de polarização espontânea. Por outro lado, por pertencer à simetria de grupo centro-simétrico, ausência de

efeitos piro e piezelétricos e a baixa eficiência de geração de segundo harmônico permite classificar o monocristal de $BiNbO_4$ como um composto anti-ferroelétrico.

A preparação de compostos policristalinos do tipo ABO_4 por meio de síntese de estado sólido tem sido amplamente descrita na literatura: Popolitov et. al. [4] apresentaram uma revisão sobre materiais ferro, antiferro e piroelétrico de estrutura estibiotantalita. A = Sb, Bi; B = Nb, Ta, Sb.

A tabela 1 compara a temperatura de Curie, ε, coeficientes piro e eletro-óptico e módulo piezelétrico de $Sb(Ta,Nb)O_4$ com materiais do tipo TGS, $BaTiO_3$, $LiNbO_3$.

Tabela 1.1: Tabela comparativa de minerais de estibiotantalita e monocristais ferroelétricos conhecidos [4].

Characteristics of Mineral Stibiotantalite and Known Ferroelectric Single Crystals

Characteristics at 20°C	**$Sb(Ta, Nb)O_4$**	**TGS**	**$BaTiO_3$**	**$LiNbO_3$**	**SbSI**
Currie Point, °C	400	49	120	1200	22
Spontaneous polarization Ps, $\mu C/cm^2$	30	2.8	26	50	25
Currie-Weiss constant, deg.	$2.49 \cdot 10^5$	$3.2 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^5$	-	$2.99 \cdot 10^5$
Dielectric constant in polar direction ε	300-450	40	4000	80	10^4
Piezoelectric modulus, 10^{-6} CGS units	$d_{rc} = 3.5$	$d_{23} = 3.5$	$d_{15} = 11.8$	$d_{22} = 0.48$	$d_{33} = 60.2$
Pyroelectric coefficient, CGS units or $10^{-8}C$ cm^2/deg	100 $3.3 \cdot 10^8$	100 $3.3 \cdot 10^8$	30 10^8	30 10^8	- -
Electrooptical coefficient max. for $\lambda = 0.63\mu c$ r 10^{-8} units CGS	$r_{33} = 78$	$r_{32} = 40.8$	$r_{33} = 81$	$r_{33} = 90$	-
Forbidden gap width E_g, eV	2.28	5.19	3.13	-	1.18
Density ρ, g/cm^3	7.14	1.65	6.0	5.64	5.24

Um trabalho pioneiro do estudo espectroscópico vibracional (infravermelho e Raman) foi publicado por Ayyub et al. [2] para sistemas do tipo estibiotantalita. Segundo Ayyub, $BiNbO_4$ seria antiferroelétrico a temperatura ambiente, mas torna-se ferroelétrico a 360°C e paraelétrico a 570°C. Ao contrário, $SbNbO_4$ é ferroelétrico a temperatura ambiente, antiferroelétrico acima de 410°C e paraelétrico acima de 605°C. Foram encontradas as seguintes características estruturais para os compostos ABO_4: unidade de cela ortorrômbica (estibiotantalita) e grupo espacial Pnna (D^6_{2h}) - isoestrutural ao α-$SnWO_4$.

Tsujimi et. al. [5] determinaram algumas constantes elásticas do monocristal β-$BiNbO_4$ preparado por CZ, a temperatura ambiente utilizando-se da técnica de espalhamento Brillouin. Os autores apresentaram um resumo de como tem sido estabelecidas as propriedades estruturais e dielétricas do β-$BiNbO_4$ e a natureza, ainda não muito clara, das transições de 3 diferentes fases.

Roth e Waring [6] mediram as dimensões da celula unitária e encontraram a = 7,611Å; b = 5,536Å; c = 7,919Å; α = 89,99°; β = 77,43°; γ = 87,15°. Eles mostraram também que o niobato de bismuto ortorrômbico (α-$BiNbO_4$) transforma-se irreversivelmente em triclínico (β-$BiNbO_4$) a aproximadamente 1020°C.

Aurivillius [7] foi o primeiro a encontrar em 1951 que a modificação de alta temperatura do niobato de bismuto tem simetria triclínica a temperatura ambiente. Ele determinou que existe 4 unidades de formula por unidade de cela. As unidades de cela obtidas foram: a = 7,71Å; b = 5,55Å; c = 7,97Å; α = 89°; β = 77°; γ = 87°. Foram estudados os compostos $BiNbO_4$, $BiTaO_4$ e $BiSbO_4$.

O trabalho de Ayyub [8] mostra que quando um material tipicamente antiferroelétrico como $PbZrO_3$ ou $BiNbO_4$ é depositado como um filme fino sobre um substrato de Si, o filme apresenta comportamento ferroelétrico, se a espessura for abaixo de um valor característico do sistema (características estruturais: a = 4,98Å; b = 11,70; c = 5,675Å; sistema ortorrombico, estrutura estibiotantalita, antiferroelétrico). O filmes eram crescidos pela técnica PLAD (pulsed laser ablated deposition) usando um laser KrF (Lambda Physik), λ=248nm, f=10Hz, 4,8J/cm^2, tempo de pulso de 25ns e utilizando-se amostra cristalina. Os filmes de $BiNbO_4$ passaram a apresentar propriedades ferroelétricas para espessuras abaixo de 240nm.

A transição estrutural pode ser obtida com a modificação, dentro de um mesmo sistema de composição, como mostrado por Zou [9] Este é o primeiro artigo sobre as propriedades foto-físicas e estruturais de $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$. Foi verificado que os compostos de x = 0,0 e 0,5 possuem estrutura triclínica e grupo espacial P1. Enquanto os compostos correspondentes a x = 0,2; 0,8 e 1 pertencem a classe de sistema ortorrômbico e grupo espacial Pnna.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal desse trabalho foi a realização de um estudo experimental para a obtenção de cristais de $BiNbO_4$ a fim de se estabelecer uma metodologia reprodutível para o crescimento de cristais da família do tipo ABO_4. Como se pode inferir, não existe consenso sobre a melhor metodologia de preparação, estrutura cristalina, transições de fase e propriedades físicas de compostos da família ABO_4 (A

= Bi, Sb e B = Nb, Ta e Sb). Para se ter uma visão mais clara da dispersão de informações, apresentamos na Tabela 1.2 uma síntese dos principais resultados disponíveis sobre esses materiais.

Tabela 1.2: Resultados encontrados na literatura:

Autor	Cristalino ou policristalino	Técnica utilizada	Estrutura cristalina	Fase Principal	Parâmetros de rede
Y. S. Yu et. al. [1]	Monocristal	CZ	Estibiotantalita; triclínico; P1 ou P-1	β-$BiNbO_4$	a = 7,6121Å; b = 7,9289Å; c = 5,5453Å; α = 90,2265; β = 92,7144; γ = 102,5257,
Ayyub et. al. [2]	Policristal	Reação no estado sólido	Pnna (D^6_{2h})	α-$BiNbO_4$	Não foi determinado
Popolitov [3]	Monocristal	Hidrotermal	Estibiotantalita; ortorrômbico; Pnna – D^6_{2n}	α-$BiNbO_4$	a = 4,94Å; b = 11,70Å; c = 5,64Å (±0,02 Å);
Popolitov et. al. [4]	Policristal (ABO_4 , onde A = Sb, Bi; B = Nb, Ta, Sb)	Reação no estado sólido	Ortorrômbico	α-$BiNbO_4$	a = 4,96Å; b = 5,64Å; c = 11,67Å
			Triclínico	β-$BiNbO_4$	Não foi determinado
Aurivillius [7]	Policristalino	Reação no estado sólido			a = 7,71Å; b = 5,55Å; c = 7,97Å; α = 89°; β = 77°; γ = 87°
Zou et. al. [9]	Policristal ($BiTa_{1-x}Nb_xO_4$)	Reação no estado sólido	x = 0,2; 0,8 e 1: ortorrômbico; Pnna.	α-BiNbO4	a = 5,6821Å; b = 11,7160Å; c = 4,9844Å
			x = 0,0 e 0,5: triclínica; P1;	β-BiNbO4	
Firsov et. al. [11]	Monocrital (Bi_2O_3 – GeO_2 – Nb_2O_5 /Ta_2O_5)	Fluxo	P1	β-$BiNbO_4$	a = 7,61Å; b = 5,54Å; c = 7,92Å; ; α = 90,1; β = 102,5; γ = 92,7
Subramanian et. al. [13]	Monocrital	Fluxo	Ortorrômbico, Pnna	α-$BiNbO_4$	a = 5,673Å; b = 11,714Å; c = 4,98Å;

Referências:

[1] YU, Y. S. et. al. The crystal growth of $BiNbO_4$. *Ferroelectrics*, vol. 107, p. 225-228, 1990.

[2] AYYUB, P.; MULTANI, M.S.; PALKAR, V.R.; VIJAYARAGHVAN, R. Vibrational spectroscopy study of ferroelectric $SbNbO_4$, antiferroelectric $BiNbO_4$ and their solid solutions. *Physical Review,* vol.34, n.11, p.8137-8140, dec. 1986.

[3] POPOLITOV, V.I. Growth and some properties of $BiNbO_4$ single crystals. *Inorganic. Materials.* v.26, n.2, p.302-305, feb. 1990.

[4] POPOLITOV, V.I.; LOBACHEV, A.N.; PESKIN, V.F. Antiferroelectrics, ferroelectrics and pyroelectrics of a stibiotantalite structure. *Ferroelectrics*, v.40, p.9-16, 1982.

[5] TSUJIMI, Y.; JANG, M.S.; YU, Y.S.; YAGI, T. The 90° Brillouin scattering in β-$BiNbO_4$ single crystal. *Ferroelectrics Letters*, v.17, p.33-39, 1994.

[6] ROTH, R.S., WARING, J.L. *Amer. Min.*, v. 48, p.1348, 1963.

[7] AURIVILLIUS, B. X-Ray investigations on $BiNbO_4$, $BiTaO_4$ and $BiSbO_4$. *Ark. Kem.* v.3, p.153, 1951.

[8] AYYUB, P; CHATTOPAHDYAY, S.; PINTO, R.; MUTANI, M.S. Ferroelectric behavior in thin films of antiferroelectric materials. *Physical Review B,* v.57, n.10, 1998.

[9] ZOU, Z.; Ye, J.; ARAKAWA, H. Optical and structural properties of the $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds. *Solid State Communications*, v.119, p.471-475, 2001.

[11] FIRSOV, A.V.; BUSH, A.A.; MIRKIN, A.E.; VENEVTESEV, YU N. Growth and investigation of single crystal in the Bi_2O_3 – GeO_2 – Nb_2O_5 (Ta_2O_5) system. *Sov. Phys. Crystallogr*aphy, v.30, n.5, 1985.

[12] LING, C.D.; WITHERS, R.L.; SCHMID, S.; THOMPSON, J.G. A review of bismuth-rich binary oxides in the systems Bi_2O_3 - Nb_2O_5, Bi_2O_3 – Ta_2O_5, Bi_2O_3 – MoO_3 and Bi_2O_3 – WO_3. *Journal of Solid State Chemistry*, v.137, p.42-61, 1998.

[13] SUBRAMANIAN, M.A.; CALABRESE, J.C. Crystal structure of the low temperature form of bismuth niobium oxide. *Materials. Research. Bullettin,* v.28, p.523-529, 1993.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Diferentes metodologias têm sido empregadas na preparação de cristais. A tabela 2.1 ilustra as principais variantes de cada uma e suas características básicas.

Tabela 2.1: Especificações gerais dos métodos de crescimento de cristais a partir da fusão, solução e fase vapor.

	Fusão	**Solução**	**Vapor**
	Czochralski, TSSG, LHPG, Bridgmann	Técnicas de baixa temperatura	sublimação
Temperatura de crescimento	Temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão
Composição entre as fases	similar	diferente	Similar ou diferente
Velocidade de crescimento	Alta (mm/h)	Baixa (mm/d)	Baixa (mm/d)
Forma geométrica	Determinada pelo processo	Faces naturais	Faces naturais
Pureza e perfeição estrutural	Alta pureza	Alta perfeição	Alta pureza e alta perfeição

A comparação acima é baseada nas características gerais de cada metodologia utilizada [1]. Neste trabalho foram utilizadas técnicas fundamentadas no mecanismo de fusão. Dessa forma, para facilitar o entendimento e avaliação das técnicas, apresentamos as vantagens e desvantagens de cada uma na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de crescimento de cristais por fusão. As técnicas utilizadas nesse trabalho estão marcadas com *:

Técnica	Vantagens	Desvantagens
CZ *	Cristais volumétricos, procedimento rápido; pode ser crescido em diversas orientações cristalográficas; controle de atmosfera.	Utilização de cadinho; Passível de contaminação; Cada composto necessita um sistema particular.
LHPG *	Rápido, pode-se preparar materiais de alta temperatura de fusão, não utiliza cadinho, controle de atmosfera.	Amostras de tamanho limitado, dificuldade de preparação de compostos com alta pressão de vapor. A absorção da radiação laser é um limitante.
TSSG	Amostra volumétrica, controle da orientação cristalográfica, controle da atmosfera de crescimento.	Mais lentos que CZ e LHPG, utilização de um material fundente, utilização de cadinhos, em alguns casos o cristal necessita ser separado do fundente restante no cadinho.
Bridgmann	Equipamento razoavelmente simples, todo o material de partida se transforma em cristal, pode-se utilizar alta dopagem, mesmo quando o dopante é volátil.	Nucleação probabilística e não controlável, para a escolha do cadinho deve-se considerar a contaminação e aderência do cristal ao material do cadinho, cristais dopados são invariavelmente não homogêneos.
Fluxo *	sistema simples, independe da habilidade do operador.	Dificuldade de separação cristal-cadinho, amostras pequenas, gasta-se muito material para a obtenção de poucas amostras, a utilização de um fundente leva a contaminação do cristal preparado.

Vale ressaltar que a escolha da técnica a ser utilizada depende especialmente das características do composto que se deseja preparar.

2.1 Crescimento de cristais pela técnica de Czochralski.

A técnica de puxamento ou Czochralski é uma das mais importantes do método de fusão, uma vez que possibilita a preparação de monocristais de diversos compostos e grandes dimensões, onde a homogeneidade e pureza podem ser preservadas. O sistema utilizado na técnica de Czochralski consiste basicamente em um cadinho, no qual está a carga do material a ser cristalizado e o arranjo para aquecimento - radio freqüência (RF) ou resistivo [2].

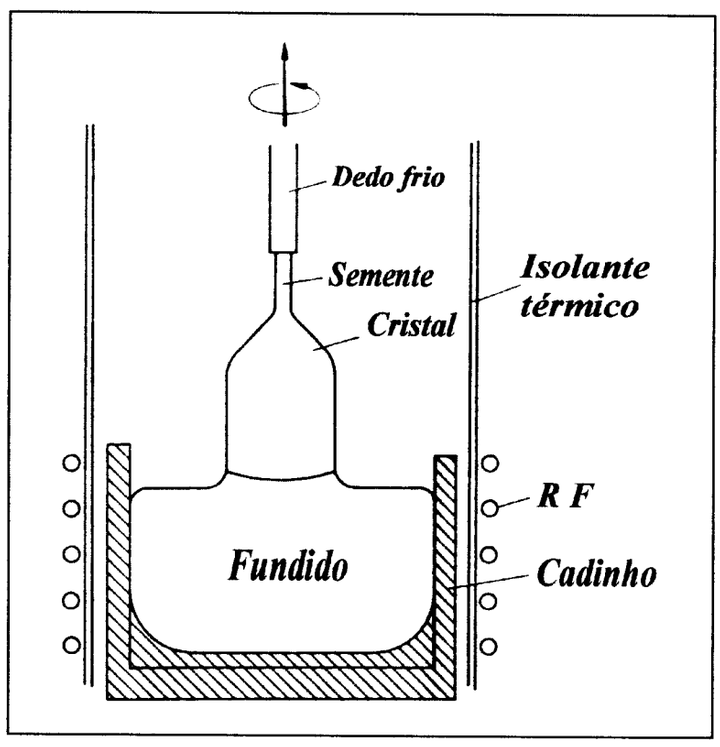


Figura 2.1: Elementos do processo de puxamento de cristal pela técnica de Czochralski.

Uma haste cilíndrica, denominada dedo frio, contendo uma semente cristalina na sua extremidade inferior, é posicionada axialmente acima do cadinho. Essa semente é mergulhada até o fundido e a temperatura do forno ajustada até que se consiga que o menisco esteja formado. Então o dedo frio é suavemente rotacionado e puxado. Pelo ajuste cuidadoso da potência de aquecimento, um cristal de diâmetro desejado pode ser crescido. O sistema pode ser lacrado de forma a garantir o controle da atmosfera de crescimento.

Uma descrição detalhada do sistema de crescimento só pode ser feita com respeito a um dado material. De ampla aplicabilidade (desde materiais como bismuto, de ponto de fusão 271°C à óxidos refratários os quais fundem a aproximadamente 2500°C), a técnica necessita ajustes quanto ao gradiente térmico, taxas de resfriamento e puxamento, e limites de temperatura, para ser utilizada especificamente a um composto. Não existe uma máquina universal para a preparação de cristais pela técnica de CZ. Sistemas comerciais são projetados para um determinado material e diâmetro específico. A figura 2.2 ilustra um sistema comercial para o crescimento de cristais, utilizado nesse trabalho.

Figura 2.2: Sistema comercial Autox para puxamento de cristais, utilizado nesse trabalho.

2.1.1 Velocidade de crescimento

A velocidade de crescimento do cristal (V_{cc}) durante o puxamento é dada pela soma das velocidades de puxamento (V_p) e velocidade de descida do nivel do fundido (V_L). Considerando as densidades do sólido e do líquido, e o cristal numa geometria cilíndrica (área πr^2 e altura h), podemos escrever:

$$\rho_s = \frac{m}{V_s} = \frac{m}{\Delta S \pi r^2} = \frac{m}{v_p \Delta t \pi r^2} \qquad (1)$$

$$\rho_l = \frac{m}{V_l} = \frac{m}{\Delta S' \pi R^2} = \frac{m}{v_l \Delta t \pi R^2} \qquad (2)$$

m é a massa de líquido que se solidifica num certo intervalo de tempo Δt, igualando as equações (1) e (2):

$$\rho_s v_p \Delta t \pi r^2 = \rho_l v_l \Delta t \pi R^2;$$

$v_l = v_p \dfrac{\rho_s r^2}{\rho_l R^2}$; substituindo essa equação em $V_{cc} = V_p + V_L$, temos:

$$v_{cc} = v_p \left(1 + \frac{\rho_s r^2}{\rho_l R^2} \right)$$

Assim determinamos a velocidade de crescimento (no ponto da interface) do cristal, a partir da taxa de puxamento e dos raios do cadinho e do cristal.

2.2 Crescimento de cristais pela técnica de fluxo.

No crescimento de cristais em solução a alta temperatura (HTS) ou técnica de fluxo, os constituintes do material a ser cristalizado são fundidos em composição estequiométrica ou dissolvidos em fundentes. A principal vantagem desta técnica é

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

que, quando utilizado um solvente, o crescimento do cristal pode ocorrer numa temperatura menor do que seria necessária para a sua obtenção, diretamente do composto puro. Uma redução na temperatura é desejável ou mesmo essencial para muitos materiais, em particular para aqueles pertencentes às seguintes categorias:

- Compostos que fundem incongruentemente e, portanto, a cristalização da fase fundida (líquida) produz fases indesejadas;

- Compostos que sofrem transições de fase estruturais em temperaturas menores que a de fusão. Esses compostos devem ser crescidos a temperaturas abaixo da sua transição;

- Compostos que possuem altas pressões de vapor na temperatura de fusão;

- Compostos que possuem constituintes voláteis e cuja composição química pode ser alterada quando aquecidas a altas temperaturas, próximas ao seu ponto de fusão;

- Compostos altamente refratários que requerem tecnologias caras para a cristalização por fusão.

Outras vantagens da utilização da técnica de solução estão baseadas no fato de que eles não estão sujeitos a grandes gradientes de temperatura e que podem crescer livres de vínculos mecânicos ou térmicos e, assim, desenvolver faces naturais. Esses fatores, combinados com a relativamente baixa temperatura de crescimento, resulta numa melhor qualidade cristalina com respeito a defeitos pontuais, densidade de discordâncias e contornos de grão de baixo ângulo.

As desvantagens desse método estão relacionadas com o difícil controle não visual do processo de nucleação, com a incorporação de íons do solvente na matriz

cristalina, com a distribuição não uniforme de dopantes, a lenta velocidade de crescimento e, especialmente, a dificuldade na escolha do solvente, do cadinho e remoção dos cristais após o crescimento. Algumas dessas dificuldades, no entanto, podem ser contornadas otimizando as condições experimentais, o que torna possível obter um sólido com uma distribuição homogênea de dopantes e alta perfeição estrutural, desde que o processo de crescimento seja efetuado em condições controladas.

A escolha do solvente tem sido exaustivamente discutida em diversos livros de crescimento de cristais, bem como em livros especializados em crescimento de cristais por solução em altas temperaturas. Entretanto, os solventes raramente preenchem os requisitos ideais, o que limita o critério de escolha das suas propriedades principais. Estas são, portanto, eleitas através de suas propriedades cujas informações são normalmente obtidas dos diagramas de fases e de Ellinghan [3] e de acordo com os resultados desejados em cada experimento. Podemos, no entanto, enunciar as propriedades fundamentais necessárias para todos os experimentos:

- O solvente deve ser tal que o material a ser cristalizado apresente grande solubilidade no intervalo de temperatura de crescimento para que o tempo de experimento não se torne demasiadamente longo;

- O solvente deve possuir baixa temperatura de fusão e baixa pressão de vapor no intervalo de crescimento;

- O solvente deve ser insolúvel na fase cristalina;

- O ataque químico ao cadinho deve ser desprezível no intervalo de temperatura de operação.

2.3 Preparação de cristais pela técnica Laser Heated Pedestal Growth.

A técnica denominada Laser Heated Pedestal Growth - LHPG - difere dos outros métodos de puxamento, basicamente no sistema de aquecimento, para o qual é utilizado um laser. Nesse trabalho foi utilizado um laser de CO_2 (Synrad - 100 Watts e comprimento de onda de 10,6 μm). É justamente devido a essa diferença que a técnica se torna tão versátil e economicamente interessante quando comparada às convencionais, como por exemplo, o aquecimento a rádio-frequencia, que para o crescimento a elevadas temperaturas necessita de cadinhos especiais (Ir, Mo, Pt, etc). Um diagrama esquemático da técnica pode ser visto na figura 2.3.

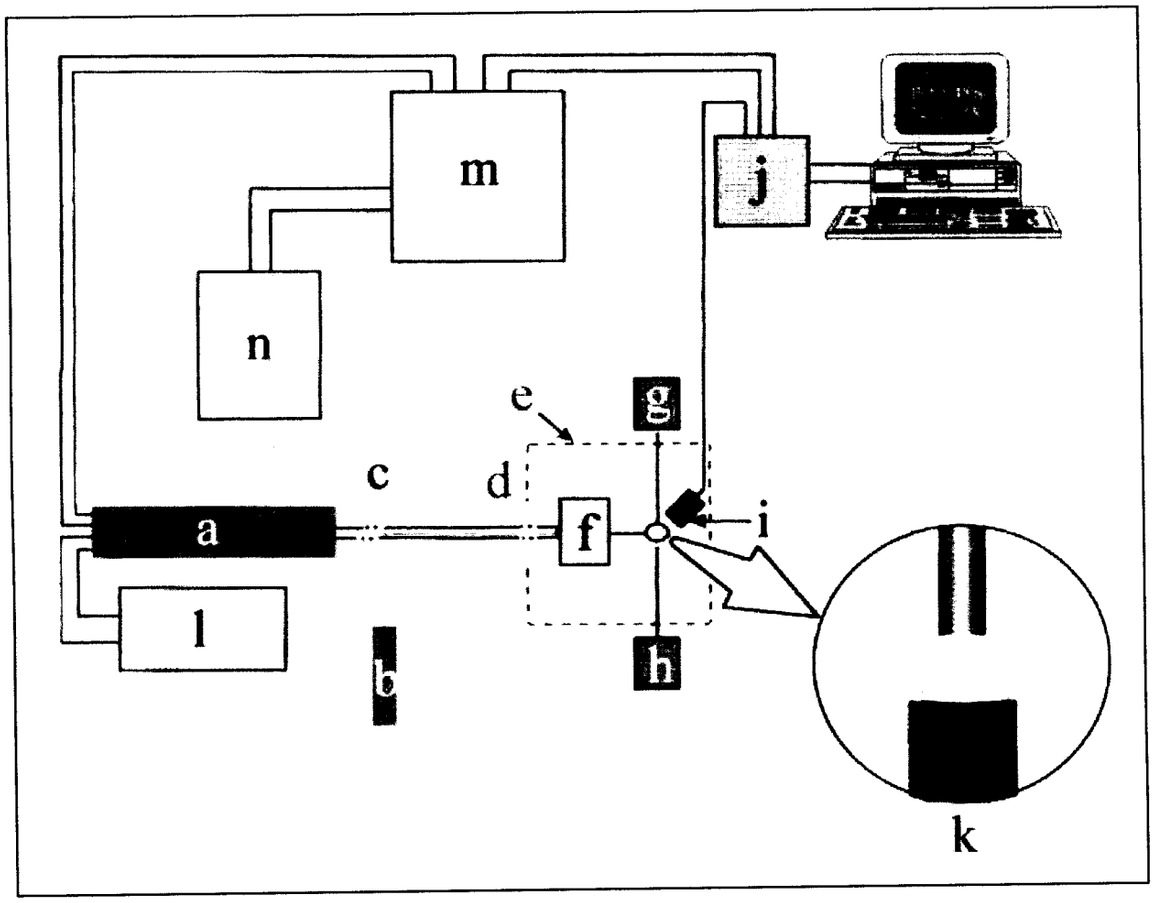


Figura 2.3: Desenho esquemático dos principais componentes utilizados na técnica de LHPG; ***a*** - Laser de CO_2, ***b*** - Laser He-Ne (alinhamento), ***c*** - divisor do feixe (ZnSe), ***d*** – Janelas de ZnSe, ***e*** – Câmara de crescimento, ***f*** – sistema de focalização, ***g*** e ***h*** – sistema de puxamento da fibra e elevação do nutriente respectivamente, ***i*** – fototransmissor, ***j*** – sistema de controle e controle e estabilização da potencia do laser, ***k*** – esquema da zona fundida, ***l*** – sistema de refrigeração do laser CO_2, ***m*** e ***n*** – fontes de RF e alimentação respectivamente.

Os feixes dos laseres penetram na câmara de crescimento através de uma janela de ZnSe e seguem direto para o sistema de focalização, ilustrado na figura 2.4. O feixe do laser incide no sistema de focalização, que é constituído por um "reflaxicon", um espelho plano com um furo elíptico e um espelho esférico com furo

circular no centro. Ao incidir no "reflaxicon", o feixe cilíndrico é convertido na forma de uma casca cilíndrica, de onde prossegue até encontrar o espelho plano, situado a 45° em relação ao feixe, sendo finalmente focado sobre o pedestal por um espelho esférico.

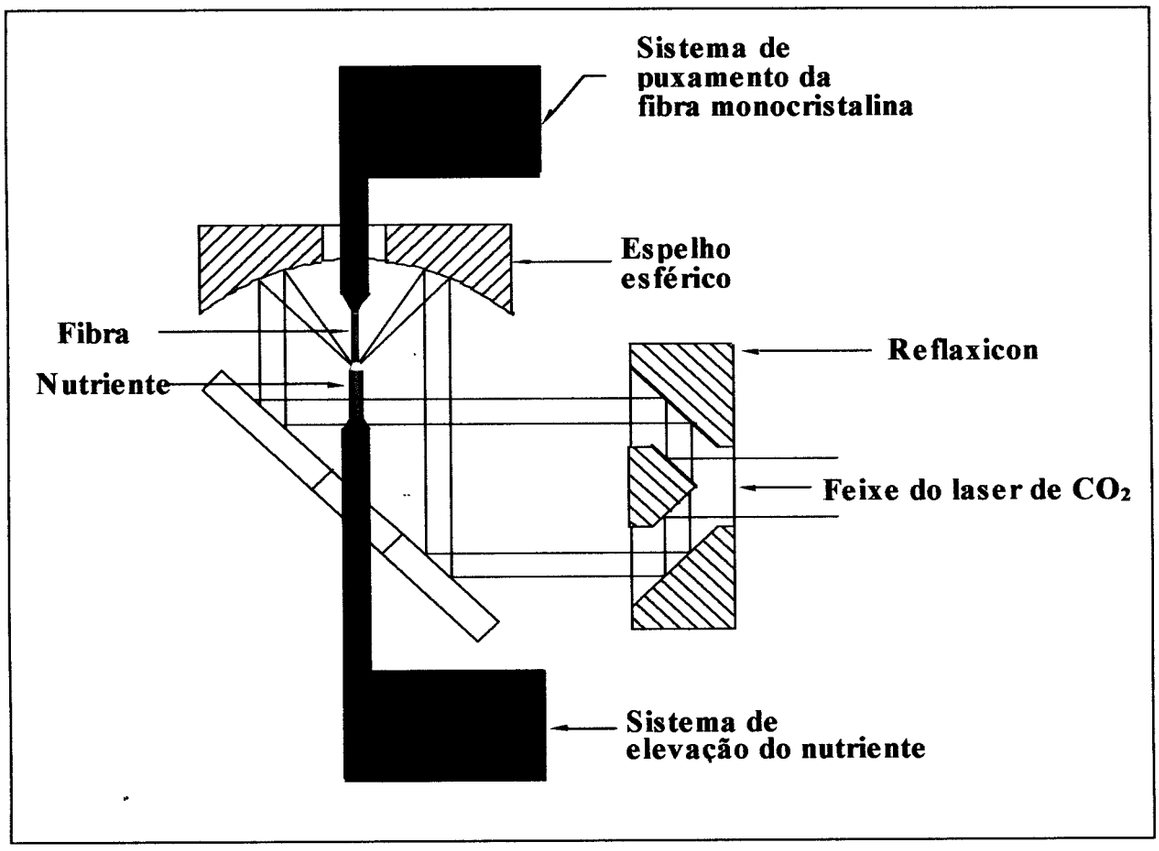


Figura 2.4: Representação esquemática do sistema de focalização usado para crescimento de fibras monocristalinas pelo método LHPG.

O processo de crescimento é constituído de quatro etapas ilustradas na Figura 2.5. A primeira é o alinhamento mecânico da semente e do pedestal, em seguida o pedestal é aquecido até que uma pequena região fundida seja formada. A semente é

então colocada em contato com o material líquido. Espera-se que os materiais estabilizem-se quanto a temperatura e molhamento e inicia-se o processo de crescimento. Ou seja, atingida a condição estável, a semente e o pedestal são transladados simultaneamente, com velocidades que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro da fibra que se deseja [4].

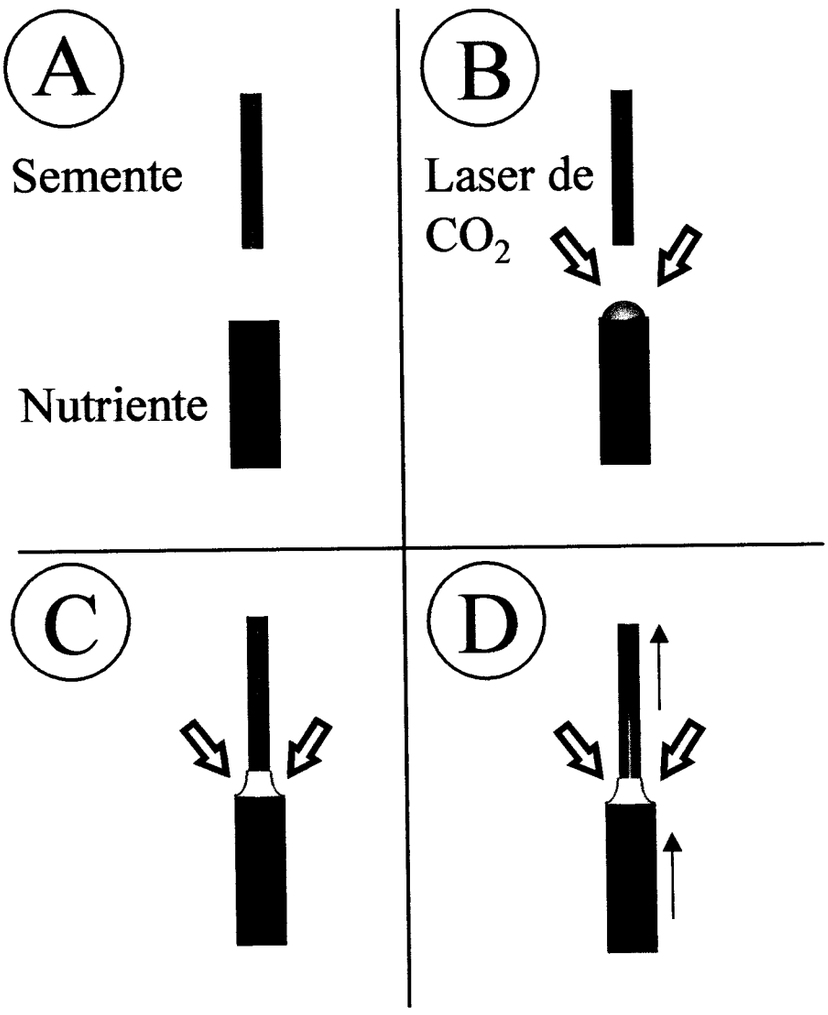


Figura 2.5: Etapas do processo de crescimento; A) Alinhamento mecânico entre semente e pedestal, B) Fusão do pedestal seguida do molhamento da semente no material fundido, C) Estabilização da temperatura e D) Início do processo.

Referências.

[1] ANDREETA, José Pedro. *Cristalização*: teoria e prática. São Carlos: IFSC – USP, 2000. 218p.

[2] HURLE, Donald T.J. *Crystal pulling from the melt*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. 146p.

[3] RICHARDSON, F.D.; JEFFES, J.H.E. Standard free energy of formation of metals oxides. *J. Iron Stell Inst.*, v.160, p.261-, 1948.

[4] ANDREETA, Marcello Rubens Barsi. *Preparação de fribras monocristalinas de compostos $REAlO_3$ e $REVO_4$ (RE=La, Gd e Y) usando um processo de fusão a laser micro-controlado*. 2001. 147 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES ELÉTRICA E DIELÉTRICA DOS MATERIAIS – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A crescente demanda de novos dispositivos de estado sólido, para as aplicabilidades nas mais diversas áreas tecnológicas e industriais, tem resultado numa crescente procura por novos materiais e na investigação de suas propriedades físico-químicas. Dentre as técnicas de caracterização de materiais está a espectroscopia de impedância (EI), a qual tem sido utilizada extensivamente como ferramenta analítica na determinação de propriedades elétricas de diferentes sistemas. A técnica permite estudar cristais, cerâmicas, vidros, semicondutores e polímeros, e determinar as propriedades elétrica e dielétrica dos materiais e de defeitos microestruturais, na faixa de freqüência de 10^{-4} a 10^{7} Hz [1].

3.1 Fundamentos de Espectroscopia de Impedância

Apesar da Espectroscopia de Impedância (EI) ser bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução, foi através do estudo pioneiro de Bauerle [2] que esta técnica começou ser aplicada em sólidos, tornando-se uma ferramenta analítica muito importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser freqüentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada – *ac* – em uma faixa de freqüência que pode se estender de 10^{-4} Hz até 10^{7} Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, e, também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em corrente contínua – *dc* – não seriam capazes de fornecer. Medidas *dc* fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é

dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grão etc. [1].

A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado com freqüência variável, $\omega = 2\pi f$, e de pequena amplitude $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$. O material responde a este sinal com uma corrente elétrica $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]$, onde Φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância, $Z^*(\omega)$, sendo uma generalização da Lei de Ohm, $R = V/I$, pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]} = |Z| \exp(i\Phi). \qquad \text{a)}$$

$Z^*(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z^*|$ e a fase Φ, ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z^* = \mathrm{Re}[Z^*] + i\,\mathrm{Im}[Z^*] = Z' + iZ'', \qquad \text{b)}$$

onde $\mathrm{Re}[Z^*]$ é a parte real da impedância e $\mathrm{Im}[Z^*]$ a parte imaginária.

Assim temos:

$$\mathrm{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos\Phi \text{ e} \qquad \text{c)}$$

$$\mathrm{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin\Phi. \qquad \text{d)}$$

Com o ângulo de fase:

$$\Phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right). \qquad e)$$

E o módulo:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \qquad f)$$

O plano de representação, chamado diagrama de Argand ou plano complexo, é tal que na abscissa tem-se a parte real (Z'), e na ordenada tem-se a parte imaginária ($-Z''$), Figura 3.1.

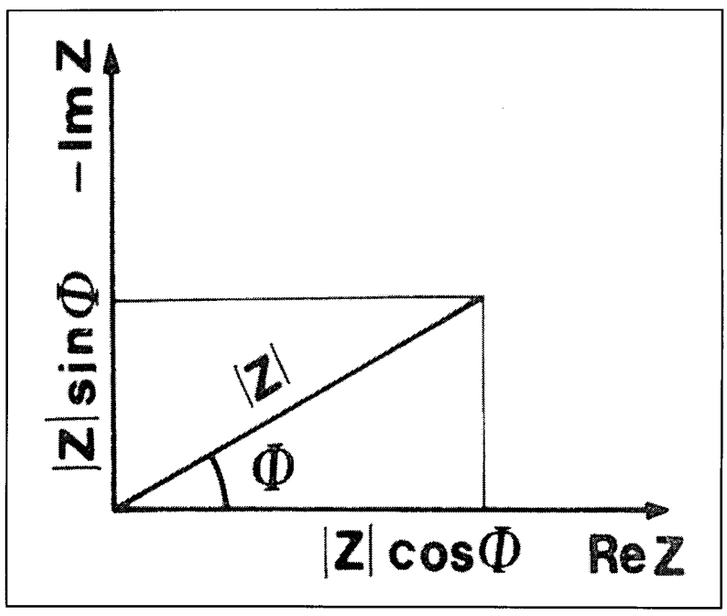


Figura 3.1: Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas.

Convencionalmente a espectroscopia de impedância consiste em medidas de Z^* em função de f (freqüência do sinal) ou $\omega = 2\pi f$ (freqüência angular), sobre um

amplo intervalo de freqüência. A faixa de trabalho em freqüência depende tanto do objetivo da análise – estudo do eletrólito ou das reações de interfaces – como da impedância do sistema. No caso dos estudos das propriedades específicas do material são utilizados valores entre 10 e 10^7 Hz e, para o estudo das reações de eletrodo, valores entre 10^{-4} e 10^4 Hz.

A impedância é, por definição, uma quantidade complexa sendo real apenas quando $\Phi = 0$ e assim, $Z^*(\omega) = Z'$, isto é, para um comportamento puramente resistivo.

3.2 Análise dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes

A maneira mais usual de análise é aproximar os dados experimentais de impedância pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores, capacitores e em alguns casos, indutores ideais.

A analogia possível entre os sinais de impedância de sistemas materiais e componentes eletrônicos ideais torna a técnica de EI bastante versátil, pois é possível construir circuitos equivalentes, os quais facilitam o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo.

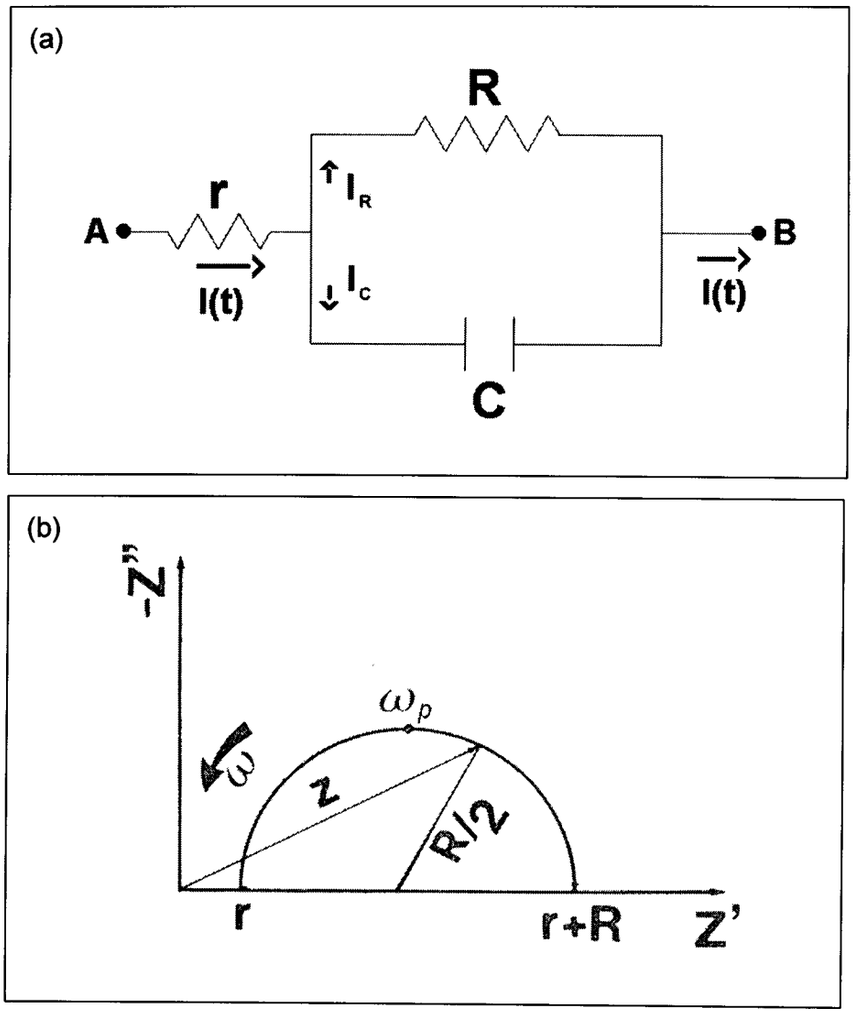


Figura 3.2: (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente.

De acordo com Daniel [3], a impedância do circuito esquematizado na Figura 3.2(a) pode ser calculada da seguinte forma: considera-se uma tensão de entrada

$V_{AB} = V^*(t) = V_0 \exp(i\omega t)$; a impedância do resistor r, Z_r^*, é dada pelo próprio valor de r. É necessário, então, analisar a impedância do circuito RC paralelo, Z_{RC}^*.

Temos:

$$I^*(t) = I_R + I_C, \qquad \text{g)}$$

onde

$$I_R = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R}\exp(i\omega t), \qquad \text{h)}$$

com a corrente I_R e a tensão $V^*(t)$ em fase.

Para I_C, temos:

$$I_C(t) = C\frac{dV^*(t)}{dt} = C\frac{d}{dt}[V_0 \exp(i\omega t)] = Ci\omega V_0 \exp(i\omega t) = i\omega C V^*(t), \qquad \text{i)}$$

uma vez que $Q(t) = CV(t)$ e, portanto, $\frac{dQ}{dt} = I_C(t) = C\frac{dV^*(t)}{dt}$.

Podemos reescrever a Equação g) considerando h) e i)

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t). \qquad \text{j)}$$

Logo:

$$\frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1 + i\omega RC}{R}, \qquad \text{k)}$$

ou seja,

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau} = \frac{R - i\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - i\frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad \text{l)}$$

onde $\tau = RC$ é a constante de tempo do circuito paralelo RC.

Portanto, a impedância total pode ser escrita na forma:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$Z^*(\omega) = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i\frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + iZ''. \qquad \text{m)}$$

Separando-se a parte real da imaginária:

$$\mathrm{Re}[Z^*(\omega)] = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' \text{ e} \qquad \text{n)}$$

$$\mathrm{Im}[Z^*(\omega)] = -\frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z''. \qquad \text{o)}$$

Representando a parte imaginária $\mathrm{Im}[Z^*(\omega)]$ em função da parte real $\mathrm{Re}[Z^*(\omega)]$, obtém-se:

$$\left[(Z' - r) - \frac{R}{2}\right]^2 + [Z'']^2 = \left[Z' - \left(r + \frac{R}{2}\right)\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2}\right]^2. \qquad \text{p)}$$

A Equação p) representa a equação de uma circunferência de raio $R/2$ e de centro $(r + R/2)$ esquematizada na Figura 3.2 (b). Dessa forma, tem-se que Z_r é igual a r; R é a distância entre os dois pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais.

Pela Figura 3.2 (a), cada elemento RC pertencente a um semicírculo particular, possui uma constante de tempo ou tempo de relaxação, τ, o qual pode também ser visto no ponto máximo do semicírculo da Figura 3.2 (b) seguindo a relação $\omega_p\tau = 1$, sendo neste caso $\omega_p = 2\pi f_p$, onde f_p é a freqüência de relaxação. Com a determinação da freqüência de relaxação característica é possível calcular a capacitância, C, do circuito:

$$C = \frac{1}{2\pi f_p R}. \qquad \text{q)}$$

3.3 Modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre

Em busca de uma significância física para os índices presentes nas leis de potência, [4] utiliza-se da figura do modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre – *Random Free Energy Barrier Model* (RFEB) – que é um modelo de *hopping*, ou seja, markoviano na sua essência, pois as probabilidades dos saltos dos portadores de cargas são supostas independentes do tempo.

De fato, qualquer sólido que possua fases ou regiões com distintos valores de condutividade local tem uma condutividade total que cresce com a freqüência [5]. Isto acontece porque em altas freqüências o movimento localizado dos portadores de cargas torna possível o aproveitamento máximo das regiões mais condutoras, enquanto que em baixas freqüências, o transporte das cargas tem que se estender por longas distâncias e é limitado por regiões de baixa condutividade [6]. Porém, como ilustrado na Figura 3.3, o aumento da condutividade continua até a freqüência do campo ser menor que a freqüência máxima de salto do portador (probabilidade de salto por unidade de tempo) no sólido. Esta freqüência máxima está relacionada então à menor barreira de energia a ser transposta (Figura 3.4). No caso limite da condução *dc* os portadores de carga precisam de um caminho de "percolação" entre os eletrodos, que é bastante desfavorável, sendo a origem da maior barreira de energia, associada à freqüência mínima.

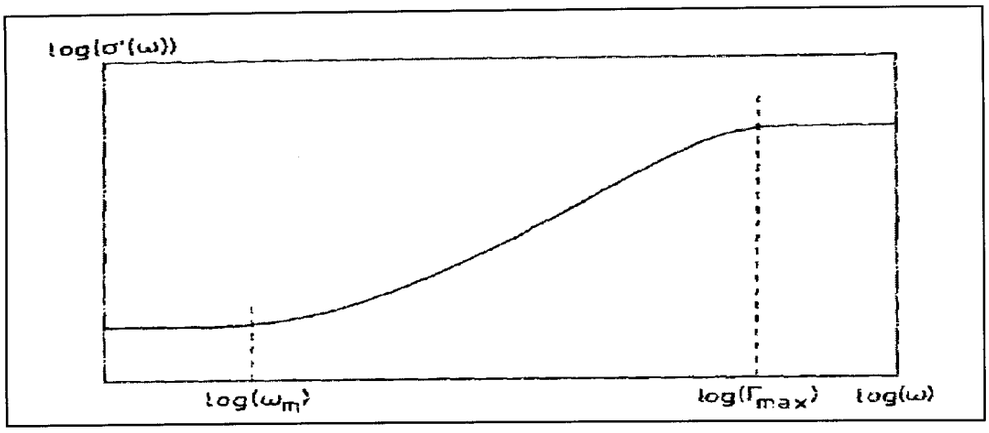


Figura 3.3: Comportamento típico de $\sigma'(\omega)$ em um modelo de *hopping*. A saturação de $\sigma'(\omega)$ nas altas freqüências se dá quando ω está próximo da freqüência máxima de saltos, Γ_{max}, tipicamente próxima a 10^{12} Hz. A menor freqüência de saltos efetivos do sistema, que corresponde ao maior tempo de espera em um sítio da rede, é dada pela freqüência do *onset*, ω_m, e geralmente está próxima da freqüência de pico da perda dielétrica [4].

No modelo de RFEB os portadores permanecem no ponto de mínima energia do potencial. Ocasionalmente, um portador de carga obtém do banho térmico ao seu redor energia suficiente para saltar para um mínimo vizinho. Se a amplitude da barreira é dada por E, então a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer um salto é dada por $\exp(E/k_BT)$. Em baixas temperaturas o portador de carga quase sempre escolhe a menor barreira. Isto implica o "mecanismo de recuperação": depois de um salto o próximo salto mais provável é o que leva a posição inicial [7,8].

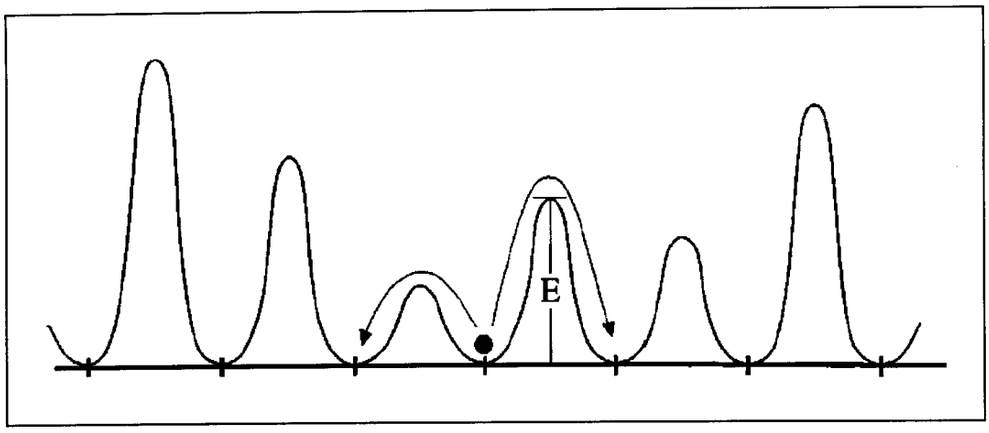


Figura 3.4: Potencial típico para um sólido desordenado descrito pelo modelo simétrico de *hopping* (RFEB) em uma dimensão. As setas indicam as duas possibilidades de saltos para o portador de carga mostrado. O termo simétrico refere-se ao fato de ser a mesma a proporção dos saltos para frente ou para trás através de uma barreira [11].

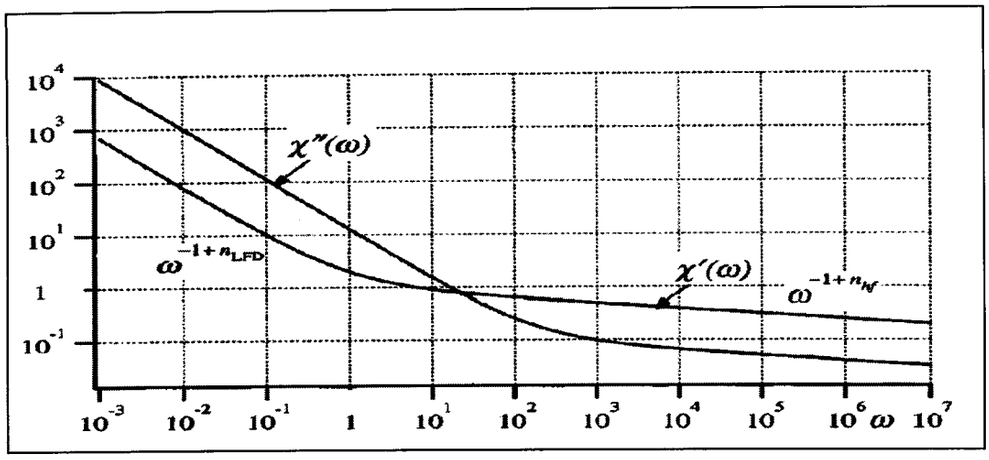


Figura 3.5: Resposta dielétrica de um material com o predomínio da influência de cargas móveis lentas (íons ou elétrons envolvidos em processos *hopping*). Não há um pico na perda dielétrica, já que nenhum processo dipolar está envolvido; no entanto, em baixas freqüências, observa-se uma distinta Lei de Potência, porém com um expoente, n_{LFD}, muito menor, reflexo da dispersão em baixas freqüências [9].

A análise a partir da condutividade é conveniente não só para semicondutores, mas também para condutores iônicos ou onde os processos dipolares são inexistentes ou desconsideráveis frente à condução. Nesses casos, o comportamento da permissividade e da condutividade tem o aspecto ilustrado nas Figuras 3.5 e 3.6.

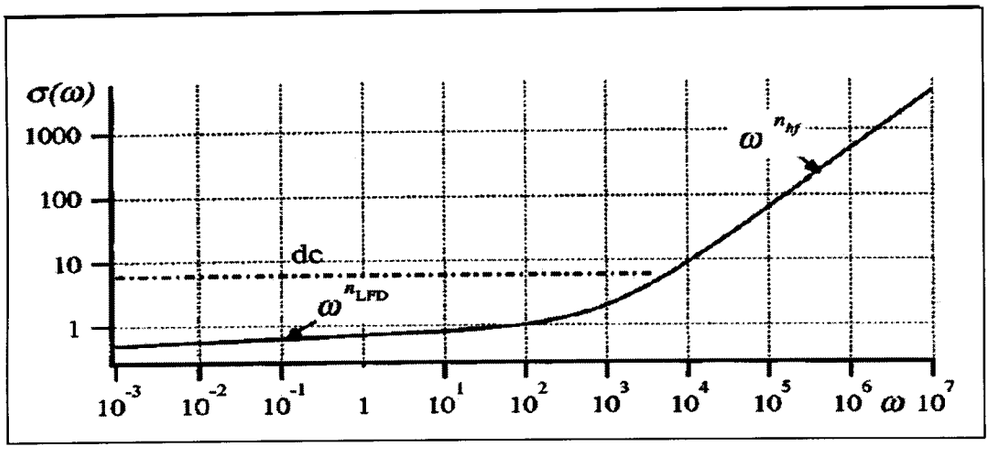


Figura 3.6: Condutividade elétrica dependente da freqüência nas mesmas condições da Figura 3.5. O valor experimental, devido a LFD, diverge em relação ao comportamento *dc* esperado (linha tracejada) [9].

Para clarificar os espectros mostrados nas Figura 3.5 e Figura 3.6 é preciso ainda relatar o processo chamado de "dispersão a baixas freqüências" – *low-frequency dispersion* (LFD) – o qual foi mencionado pela primeira vez no trabalho de Jonscher e Frost [10] na forma de uma condutividade fracamente dependente da freqüência, $\sigma'(\omega) \propto \varepsilon_0 \omega \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}}$. Desde então, muitos artigos descrevem este comportamento dielétrico para uma ampla variedade de materiais. O significado físico de LFD está no fato que o grande aumento de $\chi'(\omega)$ em baixas freqüências implica em um armazenamento de cargas, finito e reversível, no material ou em sua interface, algo que se distingue do comportamento *dc* no qual não há armazenamento de cargas e, portanto, $\chi'(\omega)$ é independente da freqüência, como

indicado pela linha tracejada da Figura 3.6. É importante perceber também que o efeito LFD é uma extensão do comportamento universal, com um índice diferente para a lei de potência [9].

3.4 Circuitos equivalentes para sistemas complexos

A descentralização do arco obtido no plano complexo pode também ser representada num circuito equivalente através dos elementos de circuito distribuídos. Há dois tipos de distribuição [1] dos elementos em um circuito e ambas são relacionadas, mas de diferentes maneiras, a uma extensão espacial finita de qualquer sistema real. A primeira é associada diretamente com processos não localizados, tais como difusão, que pode ocorrer em um material completamente homogêneo, e cujas propriedades físicas, tais como a mobilidade das cargas e a susceptibilidade dielétrica, são as mesmas em qualquer região do material. O outro tipo, chamado de elemento distribuído (DE), aparece quando as propriedades microscópicas do material são "distribuídas". Neste caso, apenas o efeito médio da propriedade como um todo é considerado.

De forma geral, quando se distinguem mais do que uma contribuição ou mecanismo de relaxação nos diagramas de impedância, o primeiro semicírculo, que aparece em altas freqüências, descreve o comportamento interno do material, assim, pode-se determinar as propriedades volumétricas do mesmo, em particular, a condutividade elétrica e a permissividade dielétrica. O segundo semicírculo é associado aos defeitos microestruturais (contorno de grão, fase precipitada, ilhas

condutoras etc.) do material. Esta contribuição não existe, evidentemente, quando a amostra estudada é um monocristal ou uma amostra vítrea homogênea. No entanto, além das duas contribuições citadas, pode ocorrer uma terceira contribuição relacionada com a polarização nos eletrodos.

Para sistemas complexos propõe-se um circuito equivalente para cada uma das contribuições, prosseguindo a análise como descrito para o circuito RC ou similar. O processo de separação de cada uma das contribuições é chamado de deconvolução e, assim, de forma prática, tem-se:

a) *condutividade*: O termo resistivo é determinado efetuando a diferença entre os dois pontos de intersecção do semicírculo no eixo dos Reais. A partir da resistência R_1 é possível calcular a condutividade específica do material, σ_s:

$$\sigma_s = \frac{K}{R_1} \qquad \text{r)}$$

onde, $K = l/A$ é um fator geométrico, sendo l a espessura do material e A a área do eletrodo. O mesmo procedimento é utilizado para o cálculo da condutividade elétrica de uma segunda contribuição, caso ela exista. A condutividade total, σ_{tot}, pode ser calculada a partir da resistência total.

A condutividade e os tempos de relaxação são termicamente ativados, e a dependência com a temperatura pode ser representada em um gráfico tipo Arrhenius com o $\log(\sigma')$ em função de $1/T$, através do qual é possível calcular uma energia de ativação aparente, E_a, do processo de condução, segundo a relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T). \qquad \text{s)}$$

b) *ângulo de descentralização*: o ângulo de descentralização pode ser caracterizado como uma medida representativa da heterogeneidade do sistema analisado.

c) *freqüência de relaxação*: $f_p = \omega_p / 2\pi$ é determinada no ponto de máximo do semicírculo considerado.

d) *constante dielétrica*: após a determinação da freqüência de relaxação f_p e da resistência específica R_1, a capacitância média pode ser calculada segundo a Equação q. Assim, considerando as características geométricas da amostra, a constante dielétrica específica, ε_S, do material pode ser calculada:

$$C_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_S / K . \qquad \text{t)}$$

Quando a impedância do sistema é elevada, como por exemplo, em baixa temperatura ou dentro do intervalo de freqüência analisada onde o diagrama de Nyquist não é completo, a determinação da freqüência de relaxação f_p não é possível com suficiente precisão. Neste caso a constante dielétrica ε_s do material pode ser calculada a partir da evolução do oposto da parte imaginária da impedância $-\mathrm{Im}[Z^*(\omega)]$ em função do inverso da freqüência angular ω no intervalo de altas freqüências:

$$-\mathrm{Im}[Z^*(\omega)] = 1/iC_1\omega . \qquad \text{u)}$$

Esta determinação é unívoca quando a resposta do material é puramente capacitiva, no entanto, também pode ser aplicada para um circuito RC.

Referências:

[1] MACDONALD, J.R. *Impedance spectroscopy*: emphasizing solid material and systems. New York: John Wiley, c1987. 346 p.

[2] BAUERLE, J.E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physical Chemistry of Solids*, v.30, p.2657-2670, 1969.

[3] DANIEL, V.V. *Dielectric relaxation.* London; New York: Academic Press, 1967. 281 p.

[4] DYRE, J.C. The random free energy barrier model for a conduction in disordered solids. *Journal of Applied. Physics*, v.64, p.2456-5468, 1988.

[5] MAXWELL, J.C. *A treatise on electricity and magnetism.* 3.ed. Clarendon: Oxford, 1981. v.1

[6] DYRE J.C.; SCHRØDER T.B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*, v.72, n.3, p.873-892, 2000.

[7] KIMBALL, J.C. e Adams, Jr.Hopping conduction and superionics conductors. *Physical Review B*, v.18, p.5851-5858, 1978.

[8] FUNKE, K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*, v.22, p.111-195, 1993.

[9] JONSCHER, A.K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D*, v.32, R57-R70, 1999.

[10] JONSCHER A.K.; FROST, M.S. Weakly frequency-dependent electrical-conductivity in a chalcogenide glass. *Thin Solid Films*, v.37, p.267-273, 1976.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DO $BiNbO_4$

Para o crescimento do cristal de $BiNbO_4$, inicialmente efetuamos um estudo da síntese do composto por meio da reação no estado sólido. O fluxograma ilustrado na Figura 4.1 resume as etapas utilizadas nesse processo.

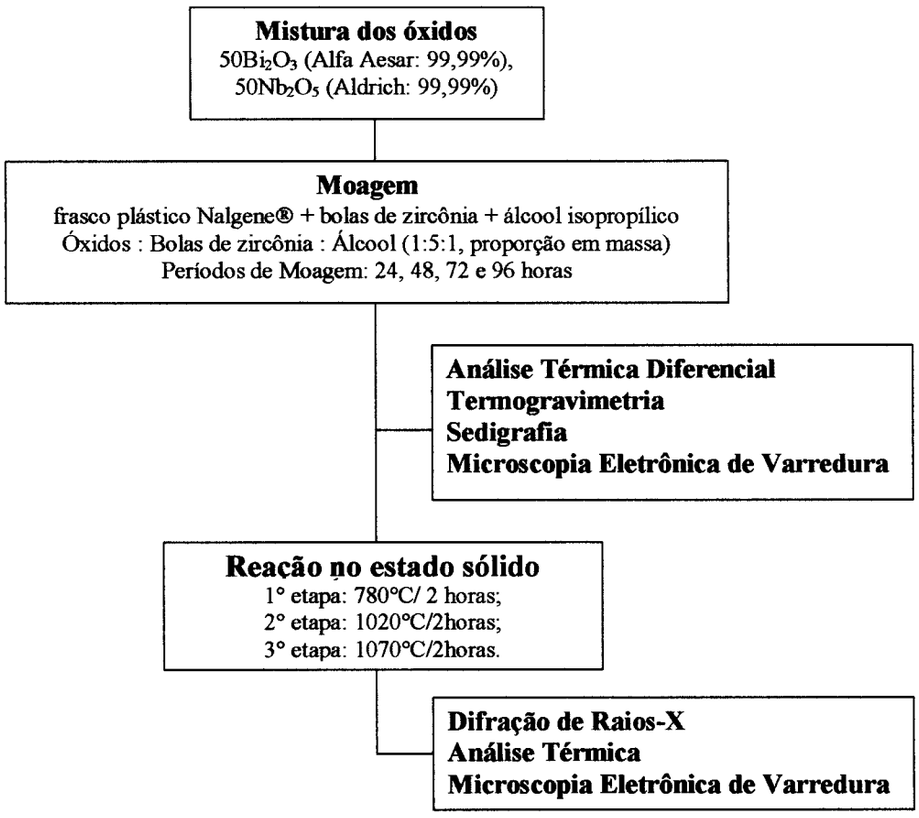


Figura 4.1: Resumo das etapas usadas no processo de síntese e caracterização do pó de $BiNbO_4$.

Os compostos de partida, Bi_2O_3 (Alfa Aesar, pureza: 99,99%) e Nb_2O_5 (Aldrich, pureza: 99,99%) foram devidamente pesados numa mistura estequiométrica ($BiNbO_4$, 50 gramas) e colocados em frasco plástico (diâmetro = 5cm, altura = 9,5cm, Nalgene®) junto a bolas de zircônia e álcool isopropílico (proporção em massa de 1:5:1) para moagem. O tempo total de moagem foi de 96 horas, sendo que foram colhidas amostras a 24, 48, 72 e 96 horas para análise de morfologia e tamanho médio de partículas, usando MEV, como ilustrado na Figura 4.2.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

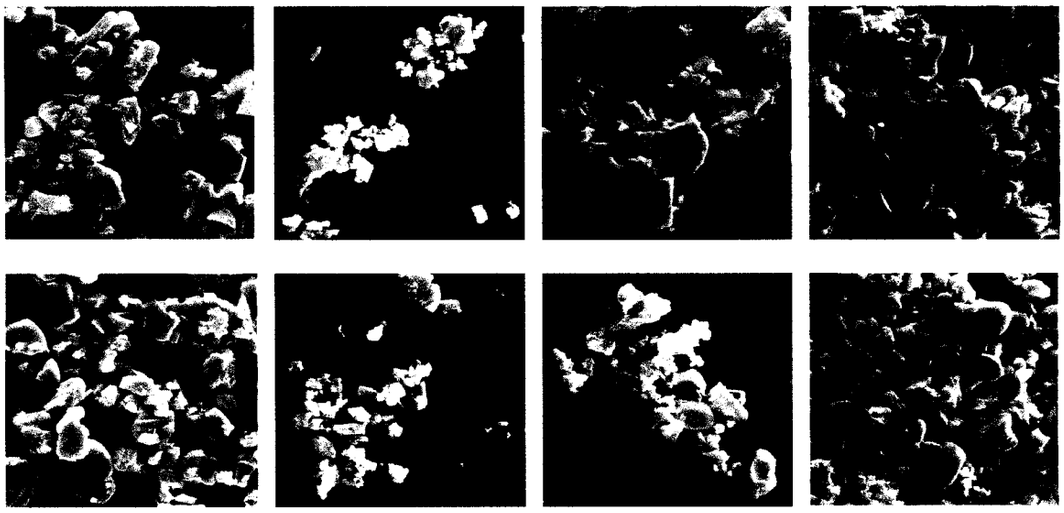


Figura 4.2: Imagens do pó da mistura de Bi_2O_3-Nb_2O_5 triturada por: a) 24, b) 48, c) 72, d) 96 horas.

Pela análise de microscopia eletrônica podemos verificar que, até 72 horas de moagem, são encontrados grãos de diferentes tamanhos e morfologia ainda não completamente definida.

A mistura de óxidos previamente moída por 96 horas foi submetida às análises Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG). Os resultados estão ilustrados nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Na Figura 4.3 podemos ver uma banda alargada com máximo em 735°C correspondente a reação no estado sólido que tem início à 640°C terminando a 820°C. Um pico endotérmico em 1060°C pode ser associado a transformação irreversível da fase α-BN (ortorrômbica) para β-BN (triclínica). Finalmente, um vale endotérmico a 1235°C representa a temperatura de fusão do β-$BiNbO_4$.

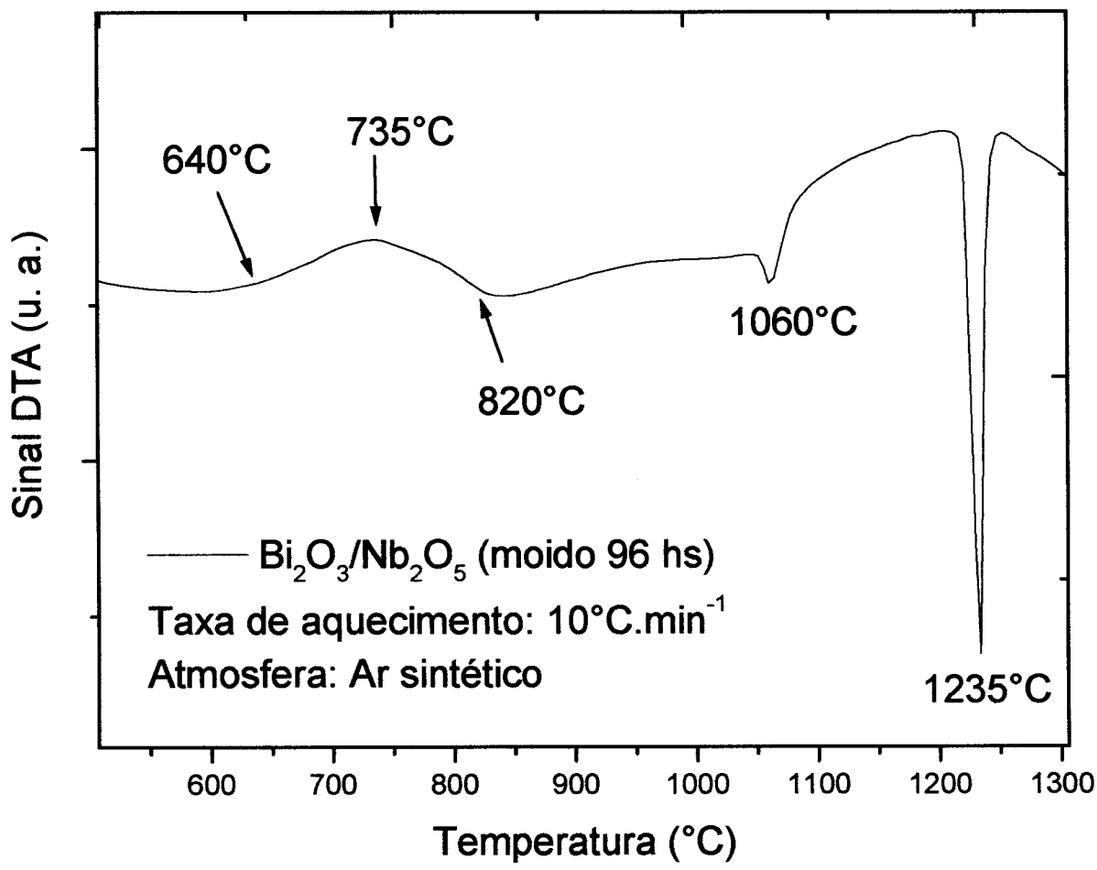


Figura 4.3: Análise térmica diferencial da mistura estequiométrica dos óxidos Bi_2O_3 - Nb_2O_5.

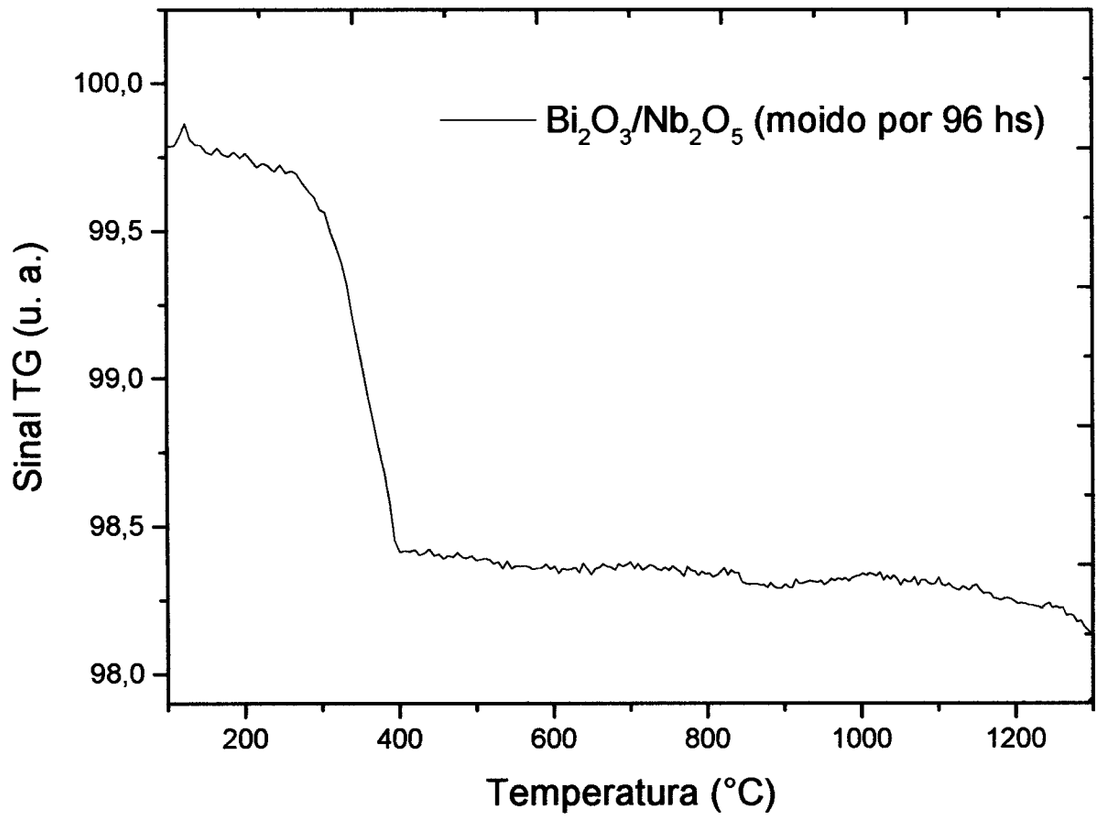


Figura 4.4: Análise termogravimétrica da mistura estequiométrica dos óxidos Bi_2O_3-Nb_2O_5 (10°C.min^{-1}, ar sintético).

O resultado da análise termogravimétrica, Figura 4.4, mostrou que não ocorre perdá significativa de massa entre 400°C e 1250°C (temperatura de fusão do β-$BiNbO_4$) para a mistura dos óxidos de bismuto e nióbio. A variação de massa até 400°C é associada à evaporação de álcool utilizada durante o processo de moagem.

Com base nos resultados obtidos na análise térmica e trabalhos encontrados na literatura [1], foi elaborado um programa de reação no estado sólido da mistura Bi_2O_3-Nb_2O_5 de três passos:

1° passo: 780°C por 2 horas;

2° passo: 1020°C por 2 horas;

3° passo: 1070°C por 2 horas;

A reação de estado sólido foi realizada colocando-se a mistura dos óxidos previamente moída por 96 horas em cadinho de platina pura e levando a um forno elétrico. Para o aquecimento foi utilizada uma taxa de $10°C.min^{-1}$, enquanto o resfriamento foi realizado a uma velocidade de $1°C.min^{-1}$. Após cada etapa do processo de calcinação, o composto foi triturado e homogeneizado por 24 horas utilizando-se da mesma metodologia descrita anteriormente.

A evolução do processo de síntese do composto $BiNbO_4$ foi avaliada por análise de difratometria de raios-X, como ilustrado na Figura 4.5:

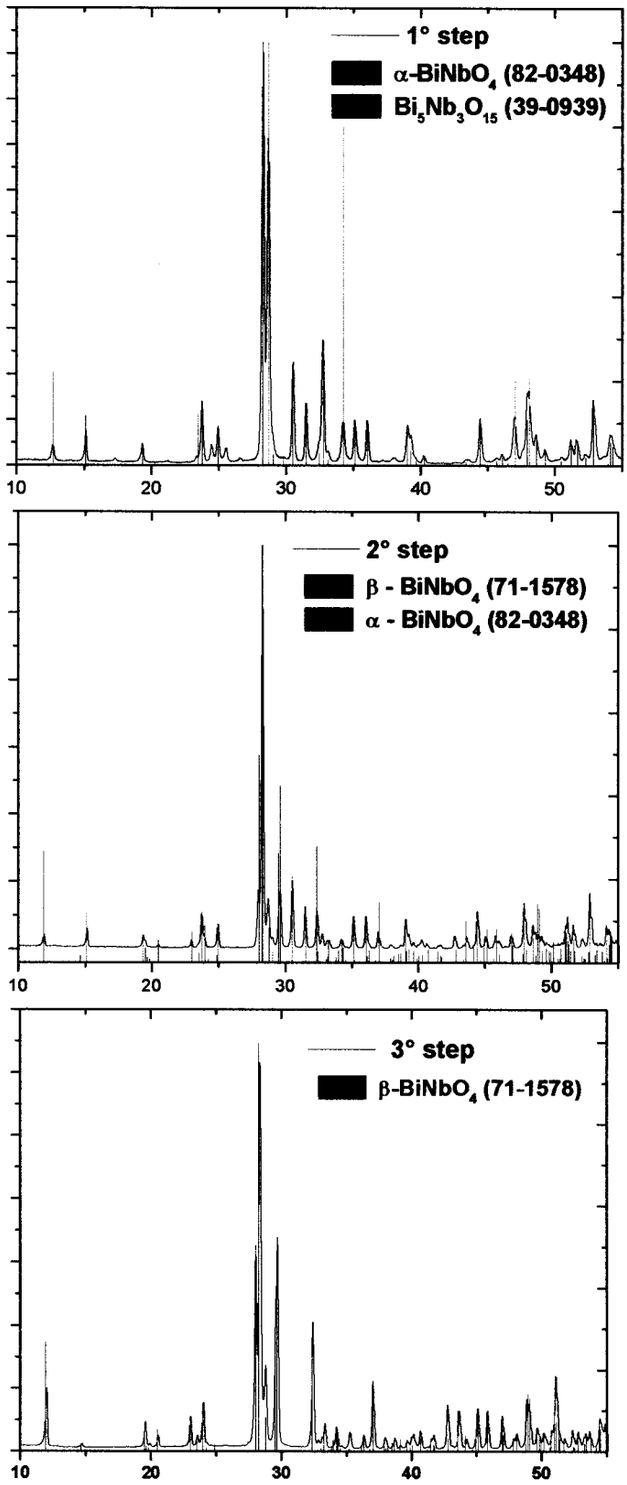


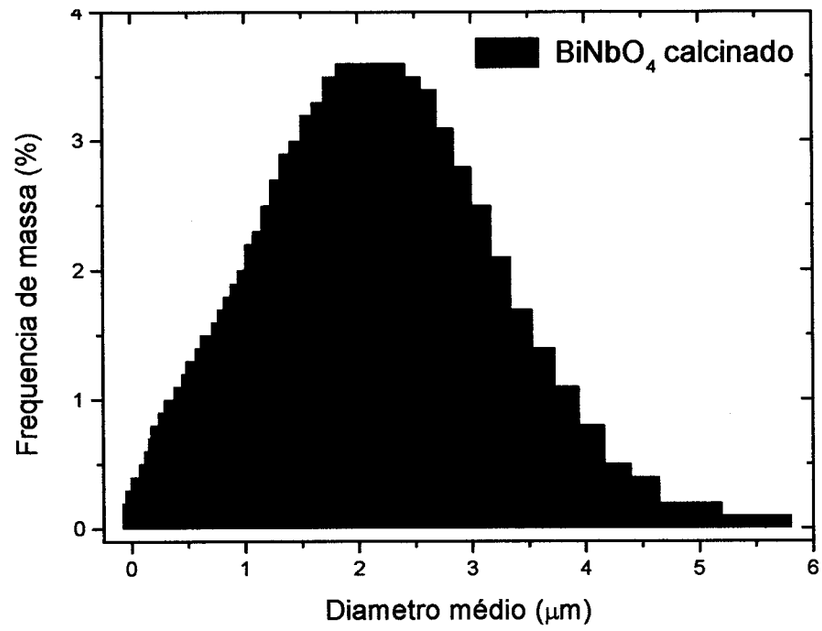
Figura 4.5: Compostos resultantes após cada etapa do processamento de reação no estado sólido.

A tabela 4.1 resume as fases resultantes de cada processo de reação de estado sólido:

Tabela 4.1: Fases cristalinas obtidas após cada etapa de síntese no estado sólido.

	processamento	**Fases resultantes**
1° passo	780°C/2h	α-BN, $Bi_5Nb_3O_{15}$
2° passo	1020°C/2h	α-BN, β-BN
3° passo	1070°C/2h	β-BN

Após o processo de calcinação de três estágios, o material calcinado foi mais uma vez moído para garantir homogeneidade e quebra de aglomerados. O resultado de distribuição de tamanho de partícula está representado na Figura 4.6.



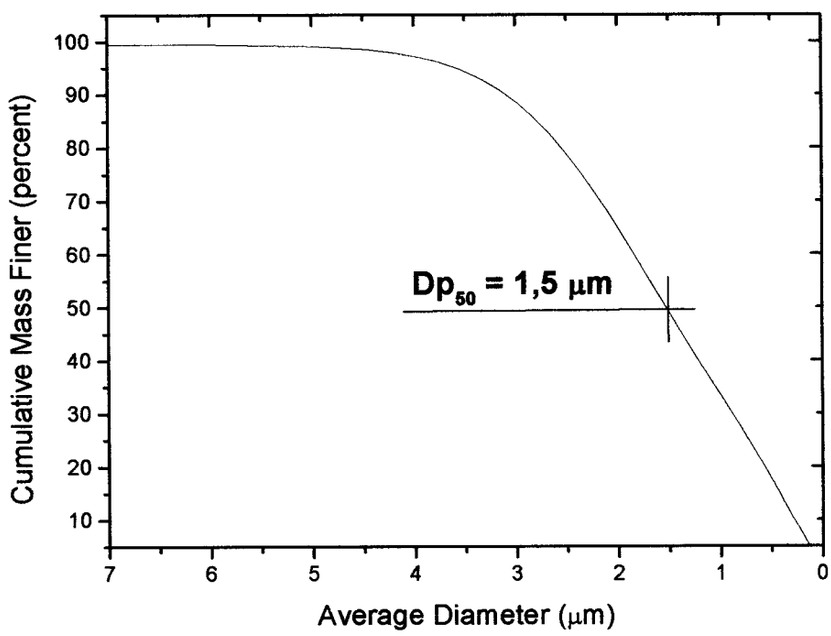


Figura 4.6: Histograma do pó calcinado de $BiNbO_4$. O tamanho médio da partícula (Dp_{50}) foi de 1,5μm

Dessa forma verifica-se que o material preparado após o processo de reação de estado sólido e moagem é constituído de partículas de tamanho médio de 1.5μm.

A Figura 4.7 ilustra uma micrografia eletrônica da $BiNbO_4$ calcinado e moído por 24 horas.

Figura 4.7: Microscopia eletrônica do pó de $BiNbO_4$ após o processo de calcinação e moagem.

Portanto, o resultado de sedigrafia está de acordo com o observado na micrografia eletrônica de varredura.

O pó de $BiNbO_4$ calcinado e moído foi a submetido análise térmica diferencial, realizando-se dois aquecimentos e dois resfriamentos subseqüentes, como ilustrado na Figura 4.8.

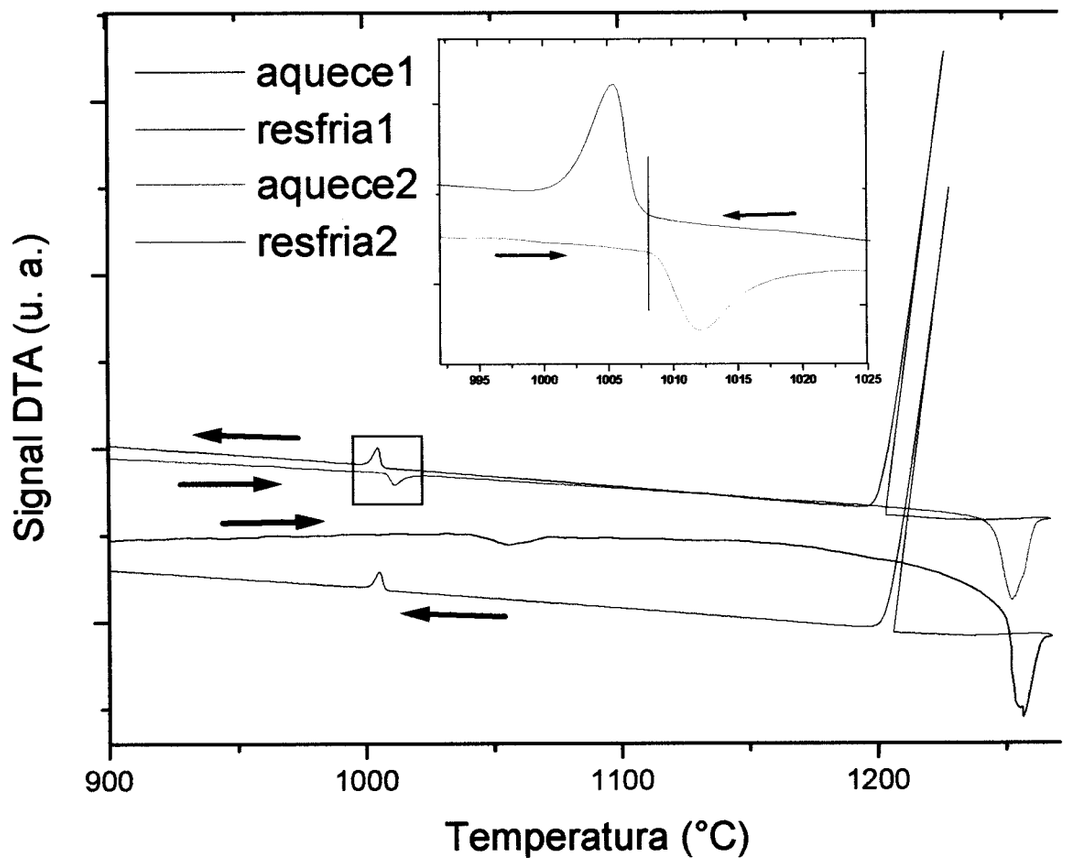


Figura 4.8: Análise térmica diferencial do pó de $BiNbO_4$ calcinado e moído. Dois aquecimentos e resfriamentos subseqüentes.

O material, inicialmente, encontra-se na fase β-$BiNbO_4$, como verificado pela análise de difração de raios-X, Figura 4.5 (c). Então este é aquecido (aquece1) até sua temperatura de fusão (1250°C). Durante o resfriamento (resfria1), verifica-se a cristalização (solidificação) em tomo de 1210°C e a transição de fase estrutural (pico exotérmico) em 1005°C. Quando o material é reaquecido (aquece2), observa-se a transição de fase de α-BN para β-BN em 1010°C. Essa transição reversa (de β-BN

para α-BN) é visto iniciar na mesma temperatura (detalhe inserido na Figura 4.8). Assim não foi verificada histerese térmica nesse processo de transição de fase.

O resultado da análise térmica diferencial do pó previamente calcinado não apresentou o pico exotérmico entre 640°C e 820°C verificado na Figura 4.3 e associado ao processo de reação de estado sólido.

A transição de fase estrutural, verificada a 1010°C, pode ser considerada o grande problema para o crescimento de cristais volumétricos de qualidade óptica. No entanto, a possibilidade do uso de diferentes técnicas de crescimento de cristais, as quais baseiam-se em dinâmicas de resfriamento muito distintas pode contornar essa dificuldade. Além disso, amostras das duas fases poderiam ser obtidas e estudadas, dependendo da dinâmica de resfriamento utilizado pela técnica de preparação.

Referências

[1] LING, C.D.; WITHERS, R.L.; SCHMID, S.; THOMPSON, J.G. A review of bismuth-rich binary oxides in the systems Bi_2O_3 - Nb_2O_5, Bi_2O_3 – Ta_2O_5, Bi_2O_3 – MoO_3 and Bi_2O_3 – WO_3. *Journal of Solid State Chemistry*, 137, p.42-61, 1998.

CAPÍTULO 5

PREPARAÇÃO DE CRISTAIS DE $BiNbO_4$ PELA TÉCNICA DE CZOCHRALSKI

Um equipamento da marca AUTOX®, descrito no capítulo 2, foi utilizado na preparação de cristais volumétricos de $BiNbO_4$. O pó de β-$BiNbO_4$ (previamente calcinado) foi colocado num cadinho de platina pura de 4 cm de altura e 3,6 cm de diâmetro e fundido em forno de indução por radiofreqüência. Como semente foi utilizado um corpo cerâmico do mesmo material do fundido, preso ao dedo frio (trocador de calor). A preparação da semente foi previamente obtida pela prensagem uniaxial do pó calcinado e posterior sinterização. Então o corpo cerâmico foi cortado em barras de secção transversal quadrada de 3 cm de comprimento e 0,5 cm de largura. A velocidade de puxamento foi de $3mm.h^{-1}$.

O objetivo inicial desse experimento foi a obtenção de um pequeno monocristal que pudesse ser utilizado como uma semente em experimentos posteriores. Após varias seqüências de puxamento teríamos amostras de tamanho razoável.

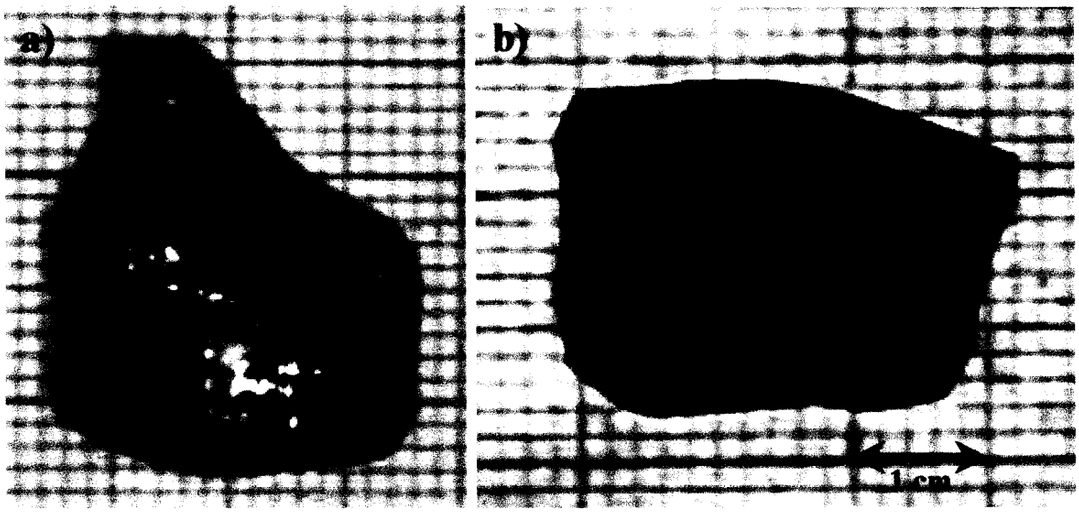


Figura 5.1: Amostra bulk de $BiNbO_4$ obtida pela técnica de Czochralski (microscopia óptica).

A figura 5.1 (a) ilustra o perfil externo da amostra de $BiNbO_4$ obtida pela técnica de CZ (microscopia óptica, luz refletida). Um gradiente térmico radial heterogêneo resultou no crescimento do cristal deslocado em relação ao eixo da semente utilizada. Trincas por todo o interior da amostra podem ser verificadas quando analisado por microscopia óptica – luz transmitida, conforme ilustrado pela Figura 5.1 (b).

Após sua preparação, a amostra de $BiNbO_4$ foi submetida a tratamento térmico (forno elétrico, atmosfera ambiente) a 900°C por 3 horas. Visualmente foi verificada uma variação na coloração da amostra recozida, indicando uma possível transição de fase.

Análises de DTA e DRX foram realizadas para o entendimento do processo de transição de fases:

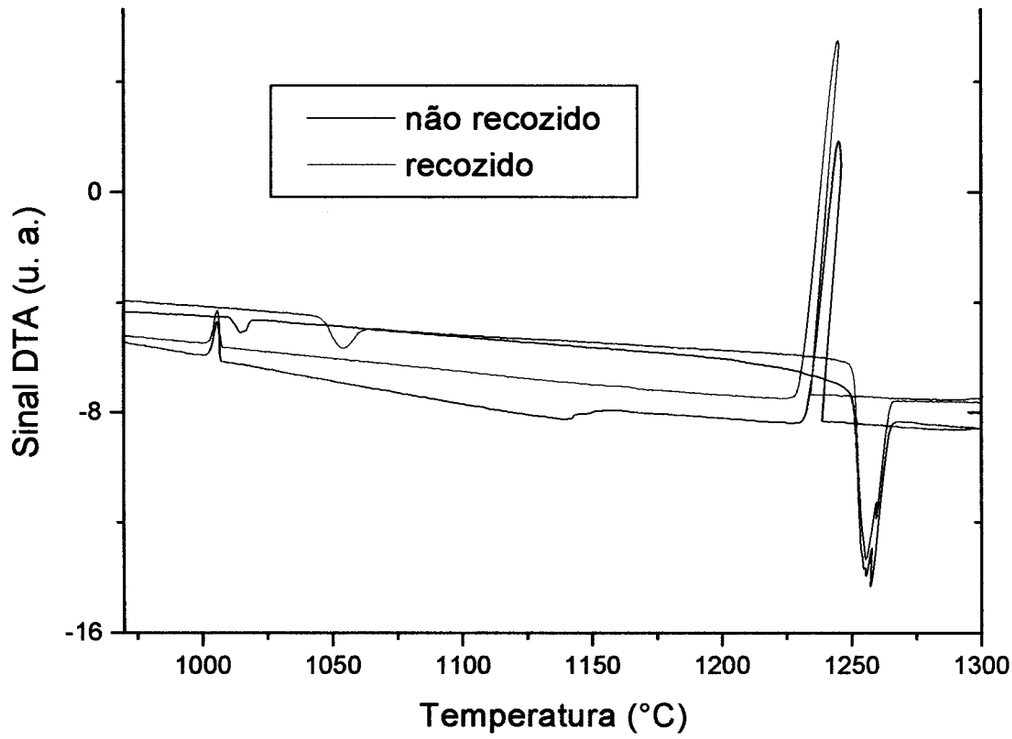


Figura 5.2: Análise térmica diferencial das amostras de $BiNbO_4$ antes e após o recozimento.

Os gráficos resultantes da análise térmica diferencial, para o cristal como crescido e após recozimento tem o mesmo perfil (número e seqüência de picos e vales encontrados durante a corrida da análise térmica diferencial).

Os resultados de DRX estão ilustrados na Figura 5.3:

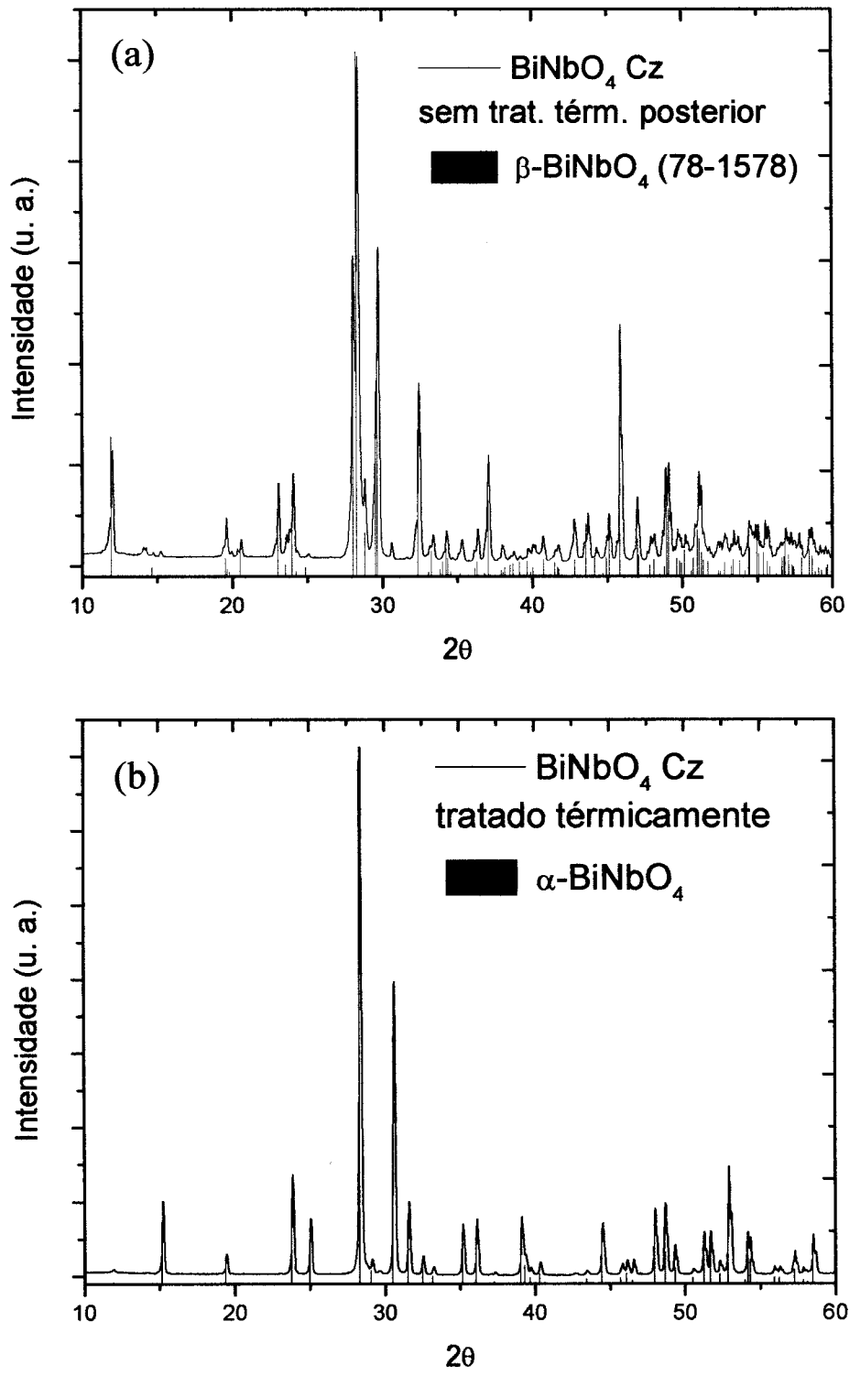


Figura 5.3: Difratometria de raios X do cristal preparado por Czochralski: (a) amostra não tratada termicamente; (b) amostra tratada a 900°C por 3 horas.

O composto $BiNbO_4$ apresenta a transição de fase de β-$BiNbO_4$ para α-$BiNbO_4$ quando submetido ao tratamento térmico à temperatura de 900°C por 3 horas.

O cristal preparado utilizando-se da técnica de CZ encontra-se na fase β-$BiNbO_4$. O experimento, realizado repetidas vezes, resultou em amostras trincadas e sem qualidade óptica. A utilização de um resfriamento mais lento, ou recozimento (annealing) leva a transição estrutural da fase β-$BiNbO_4$ para α-$BiNbO_4$, mesmo quando realizado abaixo da temperatura de transição (1020°C) determinada por análise térmica diferencial. O material após o recozimento tem um aspecto opaco e leitoso, sem qualquer transparência.

A fase do cristal obtido, assim como sua qualidade óptica, é diretamente dependente da técnica de preparação utilizada. A dinâmica de resfriamento representa um fator determinante da fase resultante do processo de crescimento do cristal.

Resultados de DRX em função do tempo (taxa de aquecimento de $10°C.min^{-1}$ e atmosfera ambiente) mostraram que a transformação de fase começa a ser detectada a uma temperatura de 350°C, como ilustrado na Figura 5.4.

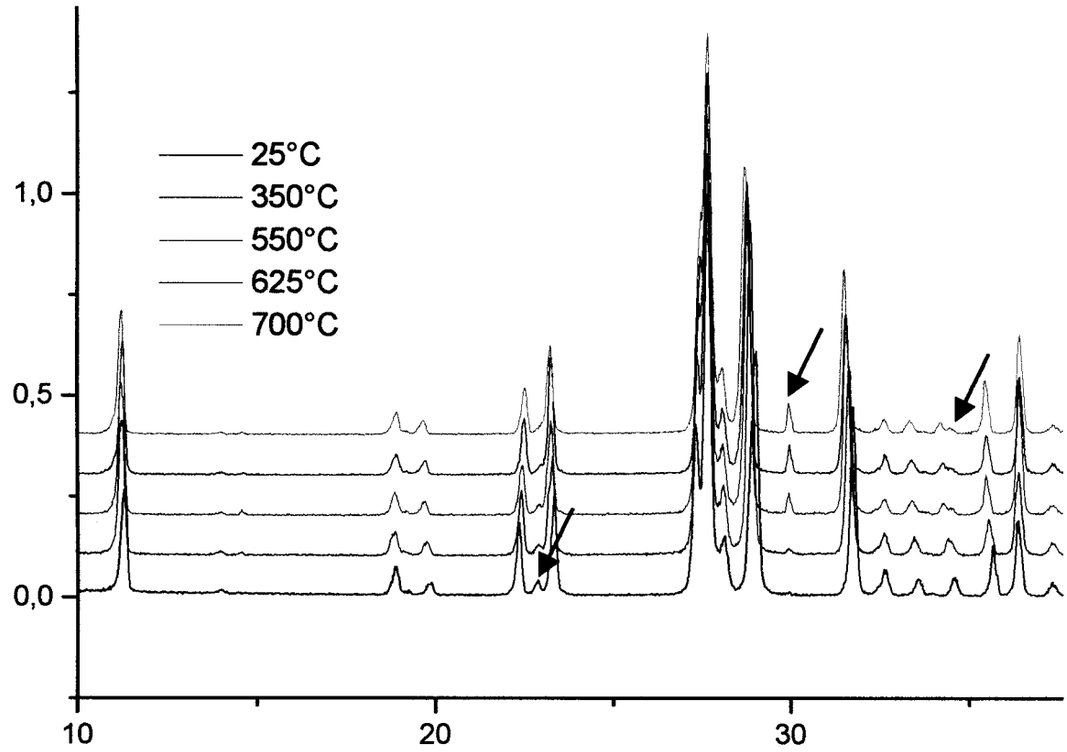


Figura 5.4: Difratogramas da amostra de $BiNbO_4$ preparada por CZ em função da temperatura. As setas indicam as difrações correspondentes a transformação de fase.

CAPÍTULO 6

PREPARAÇÃO DE FIBRAS CRISTALINAS DE $BiNbO_4$

A técnica LHPG tem se mostrado uma importante ferramenta para a preparação de materiais cristalinos, inclusive aqueles que apresentam transição de fase estrutural. No entanto, para esses materiais, estratégias devem ser consideradas dependendo da fase final que se deseja obter. Se uma transição ocorre durante o resfriamento do material, a fase de alta temperatura pode ser congelada, devido ao elevado gradiente térmico axial associado ao processo (10^3 – 10^4 °C/cm). Por outro lado, se for adicionado um material fundente na região de fase líquida, podemos preparar amostras da fase de baixa temperatura, semelhante ao mecanismo da técnica denominada "*Top Seed Solution Growth*". Um exemplo dessa variante da técnica de LHPG é apresentado no trabalho de Feigelson et al. [1], no qual foram crescidas fibras monocristalinas e transparentes de β-BaB_2O_4, quando adicionado Na_2O na zona fundida. Sem a adição desse material fundente, a fibra obtida foi α-BaB_2O_4.

Descreveremos a seguir a preparação de fibras cristalinas de $BiNbO_4$ (BN) utilizando-se de um sistema LHPG. É conhecido que o composto $BiNbO_4$ pode

apresentar duas estruturas cristalinas distintas: α-BN, isoestrutural do $SbTaO_4$, dito estibiotantalita e ortorrômbica; e β-BN, triclínica, similar ao $BiTaO_4$ (descoberto inicialmente por Aurivillus). A transformação da fase α-BN para β-BN ocorre em torno de 1020°C para uma taxa de aquecimento de $10°C.min^{-1}$.

6.1 Preparação dos pedestais

De forma geral, os pedestais utilizados para crescimento de fibras monocristalinas óxidas podem ser obtidos através de cortes transversais em monocristais convencionais ou cerâmicas, ou ainda através da extrusão do material no formato cilíndrico [2]. Para o presente estudo, os materiais fontes (pedestais) foram preparados a partir do seguinte processo: a uma parte do pó (mistura de óxidos ou calcinado) foi adicionado gradativamente, uma solução aquosa de polivinil álcool (1g de PVAl/ 10 ml de H_2O) em um almofariz de ágata, até que a mistura adquirisse um aspecto uniforme e bastante maleável. Quando atingimos esta condição, realizamos o processo de extrusão a frio do material. A extrusão foi realizada em um extrusor desenvolvido exclusivamente para este propósito. Este consiste em um corpo em aço inoxidável e pontas removíveis onde se pode alterar o diâmetro final do pedestal. Existe internamente um revestimento de teflon para se evitar possíveis contaminações devido ao contato com o metal.

Diferentes estratégias de preparação dos pedestais foram realizadas, como resumido nos itens abaixo:

i) Mistura estequiométrica de óxidos apenas triturados;

ii) Reação de estado sólido da mistura estequiométrica;

iii) Mistura calcinada com excesso de Bi_2O_3, como indicado na tabela 6.1;

iv) Pedestais cortados de corpos cerâmicos sinterizados (seção transversal quadrada de 1 x 1mm e 20mm de comprimento).

A tabela 6.1 apresenta as composições para as quais foi utilizado excesso de óxido de bismuto para compensar o material evaporado durante a preparação.

Tabela 6.1: Misturas de $BiNbO_4$ e Bi_2O_3 usadas para puxamento das fibras cristalinas.

Mistura	Massa de β-$BiNbO_4$ (g)	Massa adicionada de Bi_2O_3 (g)
M1	5	0
M2	5	0,25
M3	5	0,50
M4	5	0,75

6.2 Condições experimentais de crescimento

A tabela 6.2 resume as condições experimentais utilizadas para o puxamento das fibras cristalinas de $BiNbO_4$, utilizando-se pedestais de 1,2 a 1,5mm de diâmetro.

Tabela 6.2: Resumo das condições experimentais utilizadas no puxamento de fibras cristalinas.

nome	Composição da mistura	Velocidade da Semente (V_S) ($mm.min^{-1}$)	Velocidade do Pedestal (V_N) ($mm.min^{-1}$)	V_S/V_N
T1	Mistura de óxidos	CAD*	0,4	CAD*
T2	5g BN + 0g Bi_2O_3	CAD*	0,4	CAD*
T3	5g BN + 0g Bi_2O_3	1,4	1,2	1,17
T4	5g BN + 0g Bi_2O_3	2,2	1,4	1,57
T5	5g BN + 0g Bi_2O_3	3,6	1,8	2
T6	5g BN + 0.25g Bi_2O_3	1,4	0,7	2
T7	5g BN + 0.25g Bi_2O_3	CAD*	1,8	CAD*
T8	5g BN + 0.50g Bi_2O_3	CAD*	1,2	CAD*
T9	5g BN + 0.75g Bi_2O_3	2,0	1,1	1,82

*: Na condição CAD foi utilizado o sistema de Controle Automático de Diâmetro, como descrito no Capítulo 2.

As fibras obtidas apresentaram-se não homogêneas: com regiões transparentes e livres de trincas, enquanto outros segmentos são opacos, não transparente e trincados. A figura 6.1 ilustra os resultados de microscopia óptica de diferentes regiões de uma mesma fibra.

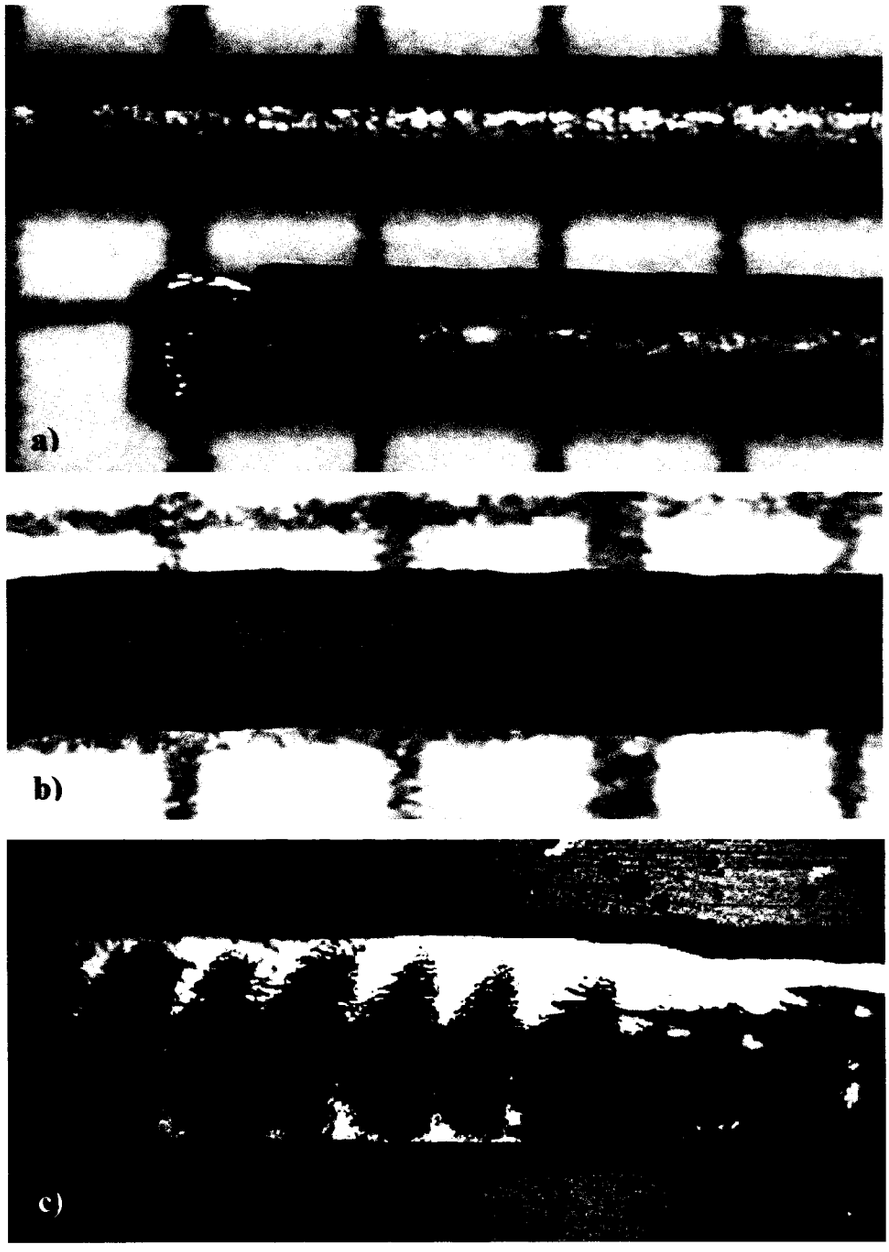


Figura 6.1: a) Fibra cristalina trincada e opaca (microscopia óptica, luz refletida); b) região transparente e livre de trincas (microscopia óptica, luz transmitida); c) fibra cristalina polida com fase segregada (microscopia óptica, luz transmitida).

Para avaliarmos a fase cristalina crescida efetuamos ensaios de difração de raios-X. A Figura 6.2 ilustra o resultado alcançado.

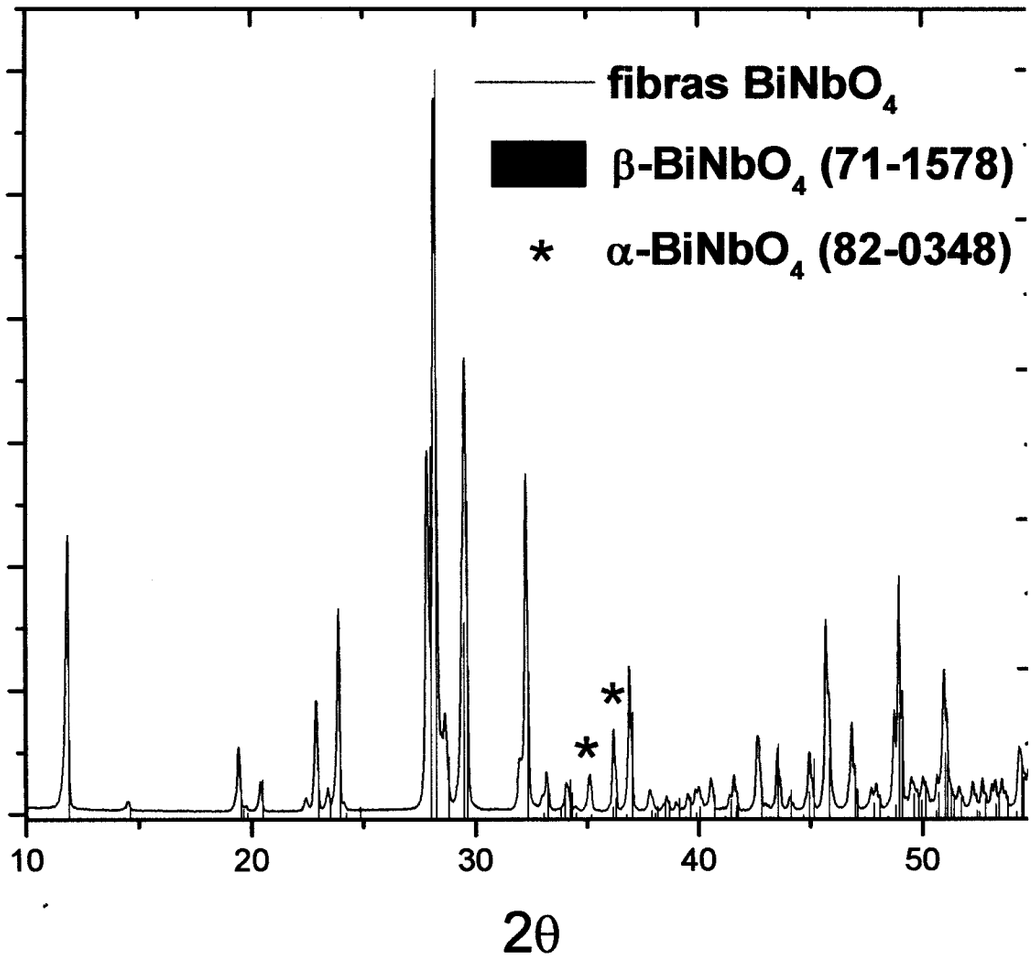


Figura 6.2: Difratograma de pó obtido a partir de uma fibra de $BiNbO_4$, puxada pela técnica de LHPG.

Verificamos pelo difratograma que as fibras preparadas nas condições indicadas na Tabela 6.2 eram predominantemente da fase β-$BiNbO_4$. No entanto, uma pequena quantidade da fase α-$BiNbO_4$ foi encontrada. Esse processo de transição estrutural de fase, durante o resfriamento, pode ser a causa da baixa qualidade óptica e trincas nas fibras.

Todos os pedestais preparados, conforme citado anteriormente (mistura de óxidos, reação de estado sólido, excesso de óxido de bismuto e pedestal calcinado), foram usados em todo o intervalo de velocidades de puxamento do cristal e pedestal permitido pelo sistema de nosso equipamento. As fibras obtidas apresentaram as mesmas características visuais (não homogêneas, com regiões transparente e translúcida).

Durante o processo de puxamento das fibras nos deparamos também com algumas dificuldades experimentais, tais como:

i) evaporação de Bi_2O_3 (sublimado nas partes metálicas do sistema de LHPG);

ii) instabilidade da zona fundida:

- bolhas no interior;
- formação de uma casca sólida nas laterais do pedestal, logo na interface entre a zona fundida e o pedestal.

O diâmetro dos pedestais utilizados é uma característica importante, pois rege o comportamento do gradiente térmico experimentado pelo cristal obtido. A fim de

elevar o gradiente térmico e evitar a transição de fase observado por difração de raios-x, usamos pedestais de diâmetro reduzido e elevadas taxas de crescimento.

Como nova tentativa de aumentar o gradiente térmico, puxamos fibras a partir de pedestais de 1 e 0,5mm de diâmetro e velocidades de 3 a 6mm/min. Também para evitar a transição de fase durante o resfriamento da fibra, não foi feito um tratamento térmico, ou seja, após o puxamento, a fibra foi rapidamente resfriada. As amostras estão ilustradas nas Figuras 6.3 e 6.4:

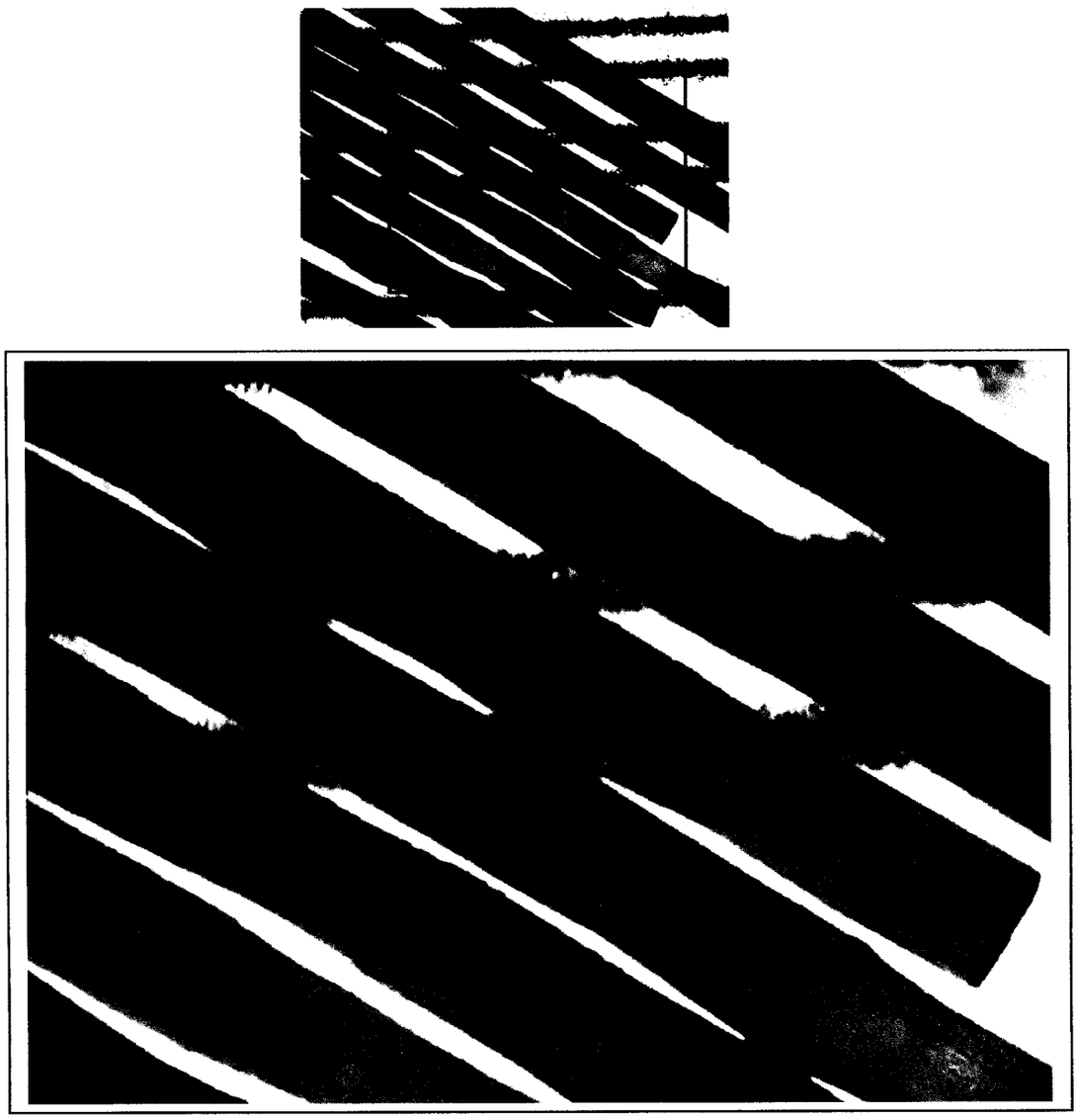


Figura 6.3: Fibras de $BiNbO_4$ crescidas a partir de pedestais de 0.5 mm de diâmetro e sem tratamento térmico pós-puxamento.

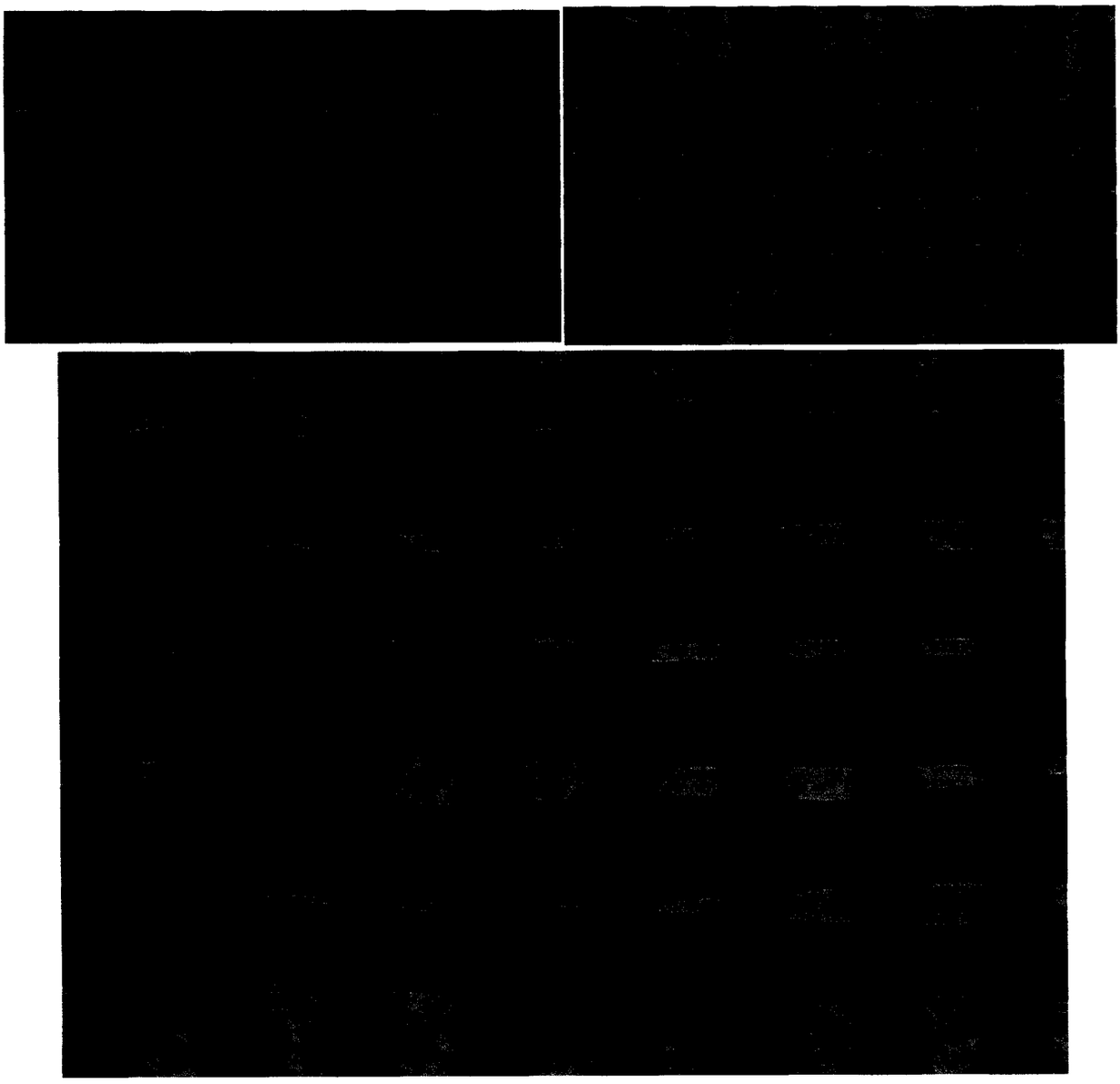


Figura 6.4: Fibras de $BiNbO_4$ crescidas a partir de pedestais de 1.0 mm de diâmetro e sem tratamento térmico pós-puxamento.

Avaliando as Figuras 6.3 e 6.4 verificamos que a utilização de pedestais de diferentes diâmetros não resultou em fibras de BN de melhor qualidade (homogênea e sem trincas). As amostras não apresentaram qualidade óptica considerável e a preparação das fibras não foi um processo reprodutível.

6.3 Modificações experimentais com o objetivo de melhorar a qualidade final das fibras de BN.

Algumas alterações foram realizadas como tentativa de melhorar a qualidade final das fibras de BN. A seguir essas tentativas serão descritas resumidamente:

I. Utilização de uma semente monocristalina de β-BN preparada pela técnica de resfriamento controlado:

Utilizamos como semente para o crescimento de fibras de BN, um pedaço de β-BN cristalino previamente obtido pela técnica de resfriamento controlado. O objetivo é induzir um crescimento orientado e obtenção de uma fibra monocristalina, transparente, homogênea e sem trincas.

II. Crescimento de fibras cristalinas de BN em câmara de pressão de oxigênio (~ 10 bars).

Os experimentos descritos anteriormente - com as variações na preparação de pedestal, velocidades de puxamento e pedestal, diferentes diâmetros de pedestal e utilizando-se sementes monocristalinas - foram repetidos em ambiente de alta pressão de oxigênio (~ 10 bars). O objetivo desse procedimento é evitar a

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA

evaporação do óxido de bismuto e perda da estequiometria e controle da composição.

III. Preparação de fibras cristalinas de solução sólida $Bi_{1-x}Sb_xNbO_4$, onde x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e $BiTa_{0,1}Nb_{0,9}O_4$

Foram crescidas fibras cristalinas a partir das misturas de óxidos correspondentes as composições $Bi_{1-x}Sb_xNbO_4$, (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) e $BiTa_{0,1}Nb_{0,9}O_4$. Segundo trabalhos encontrados na literatura [3] a solução sólida $Bi_{1-x}Sb_xNbO_4$ promoveria a estabilização da fase α-BN, enquanto a solução $BiTa_{0,1}Nb_{0,9}O_4$ apresentaria a fase β-BN.

Mesmo com as modificações experimentais descritas anteriormente, as fibras obtidas apresentaram baixa qualidade (heterogeneidade – regiões transparentes e opacas com trincas) e crescimento instável, sendo que durante o crescimento a zona fundida apresentou momentos em que se mantinha estável.

6.4 Crescimento de fibras a partir de pedestais compostos

Numa tentativa de preparar fibras de α-BN, fase de baixa temperatura do $BiNbO_4$, utilizamos um pedestal do composto estequiométrico $BiNbO_4$ e a ponta (região onde será formada a zona fundida) da mistura calcinada do $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$. Com uma zona fundida rica em bismuto, teríamos esse material sendo usado como fundente. A Figura 6.5 ilustra o que chamamos de "pedestais compostos".

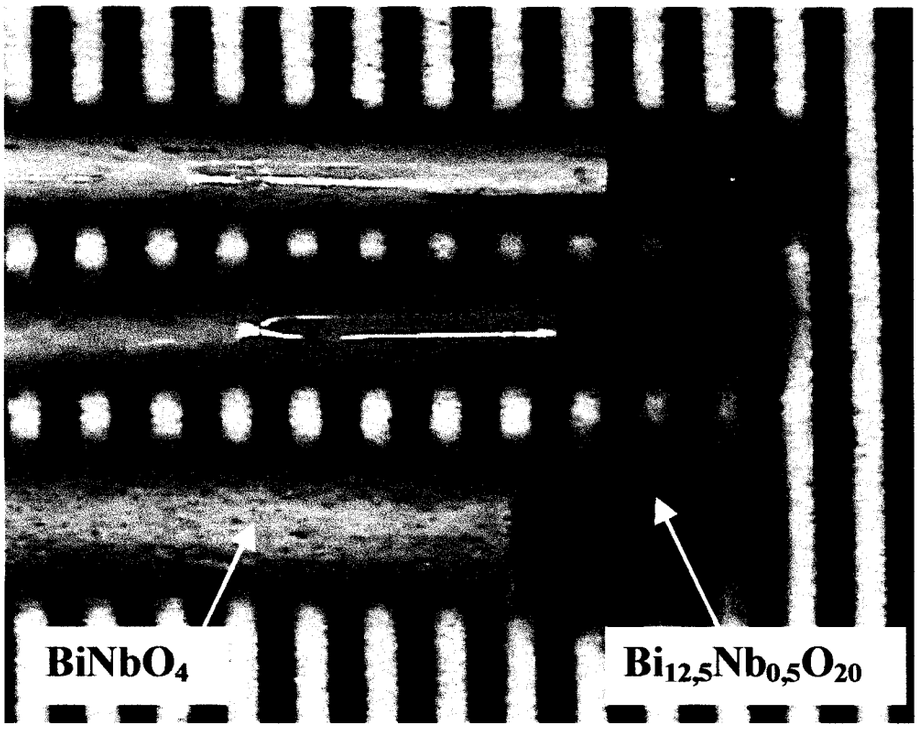


Figura 6.5: Pedestais compostos; ponta formada da fase $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$, enquanto o restante é o $BiNbO_4$ calcinado.

Não foi obtido sucesso na tentativa de utilização de pedestais compostos, de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ e $BiNbO_4$, ambos calcinados. As fibras não apresentaram boa qualidade, com o mesmo aspecto heterogêneo, opaco e trincado das amostras obtidas anteriormente.

Referências

[1] TANG, D.Y.; ROUTE, R.K.; FEIGELSON, R.S. *Journal of Crystal Growth.* v.91, p.81-89, 1988.

[2] ARDILA, D.R.; ANDREETA, M.R.B.; CUFFINI, S.L.; HERNANDES, A.C. ANDREETA, J.P.; MASCARENHAS, Y.P. *Materials Research*, v.1, n.1, p.11-17, 1998.

[3] AYYUB, P.; MULTANI, M.S.; PALKAR, V.R.; VIJAYARAGHVAN, R. *Physical Review*, v.34, n.11, p.8137-8140, dec. 1986.

CAPÍTULO 7

PREPARAÇÃO DE CRISTAIS DE $BiNbO_4$ PELA TÉCNICA DE FLUXO – RESFRIAMENTO CONTROLADO

A técnica de resfriamento controlado foi utilizada na preparação de amostras cristalinas de $BiNbO_4$. Essa técnica representa uma forma fácil, que não necessita de muitos equipamentos e independe da habilidade do experimentador, de obtenção de amostras cristalinas. Uma porção (pó) da mistura Bi_2O_3-Nb_2O_5 (não calcinado) ou do $BiNbO_4$ previamente calcinado foi fundida (forno elétrico) em cadinho de platina pura a 1300°C por 30 minutos. Após esse processo de homogeneização a temperatura foi diminuída na taxa de $1°C.min^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera ambiente e com o cadinho coberto por uma cuba de quartzo.

Tabela 7.1: Condições experimentais de preparação de $BiNbO_4$ pelo método de resfriamento controlado:

nome	Carga (gramas)	Composição Bi_2O_3/Nb_2O_5 (mol%)	Preparação do pó	Altura e diâmetro do cadinho (cm)	Procedimento	Área média dos cristais (mm^2) $\pm$ 1mm^2
P1	45	50/50	Calcinado	40, 40	Proc2	9
P2	45	50/50	Calcinado	40, 40	Proc3	16
P3	60	50/50	Mistura de óxidos	40, 60	Proc4	15
P4	60	45/55	Mistura de óxidos	40, 60	Proc4	-
P5	60	55/45	Mistura de óxidos	40, 60	Proc4	-

Os procedimentos para preparação de amostras utilizados estão descritos a seguir:

Proc2: aquecimento até 1300°C e mantido por 10 minutos; resfriado até 1260°C e mantido por 30 minutos; resfriado até 25°C. Taxa de resfriamento: 1°C/min.

Proc3: aquecimento até 1300°C e mantido por 30 minutos; resfriado até 1280°C e mantido por 20minutos; resfriado até 1270°C e mantido por 20 minutos; resfriado até 1260°C e mantido por 20 minutos; resfriado até 1250°C e mantido por 20 minutos; resfriado até 1240°C e mantido por 20 minutos; resfriado até 25°C. Taxa de resfriamento: 1°C/min.

Proc4: aquecido até 1300°C e mantido por 40 minutos; resfriado até 25°C. Taxa de resfriamento: 1°C/min.

As placas de $BiNbO_4$ obtidas pelo experimento de resfriamento controlado estão ilustradas na Figura 7.1 (microscopia óptica, luz transmitida).

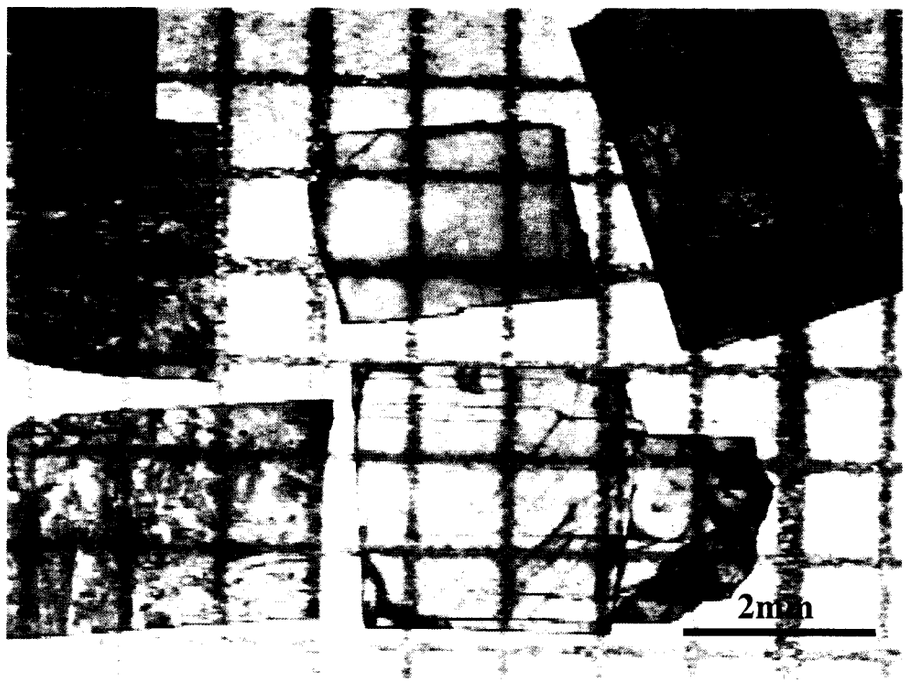


Figura 7.1: Placas de β-BN obtidas pela técnica de resfriamento controlado.

As amostras de BN apresentaram arestas de 2 a 5 mm de comprimento e até 0,5 mm de espessura. A principal dificuldade dessa técnica foi ao retirar as amostras do cadinho. Grande parte do material é perdida e em geral as amostras trincam ao serem extraídas. Não é possível controlar a direção de crescimento dos cristais.

A área superficial das amostras obtidas não apresentou variação significativa com relação à massa da carga, preparação do pó, relação altura e largura do cadinho e procedimento utilizado.

Análise de difratometria de raios-X mostrou que as amostras obtidas são compostas de fase única de β-$BiNbO_4$ (Figura 7.2), estrutura do tipo estibiotantalita, triclínica e grupo espacial P1 ou P-1.

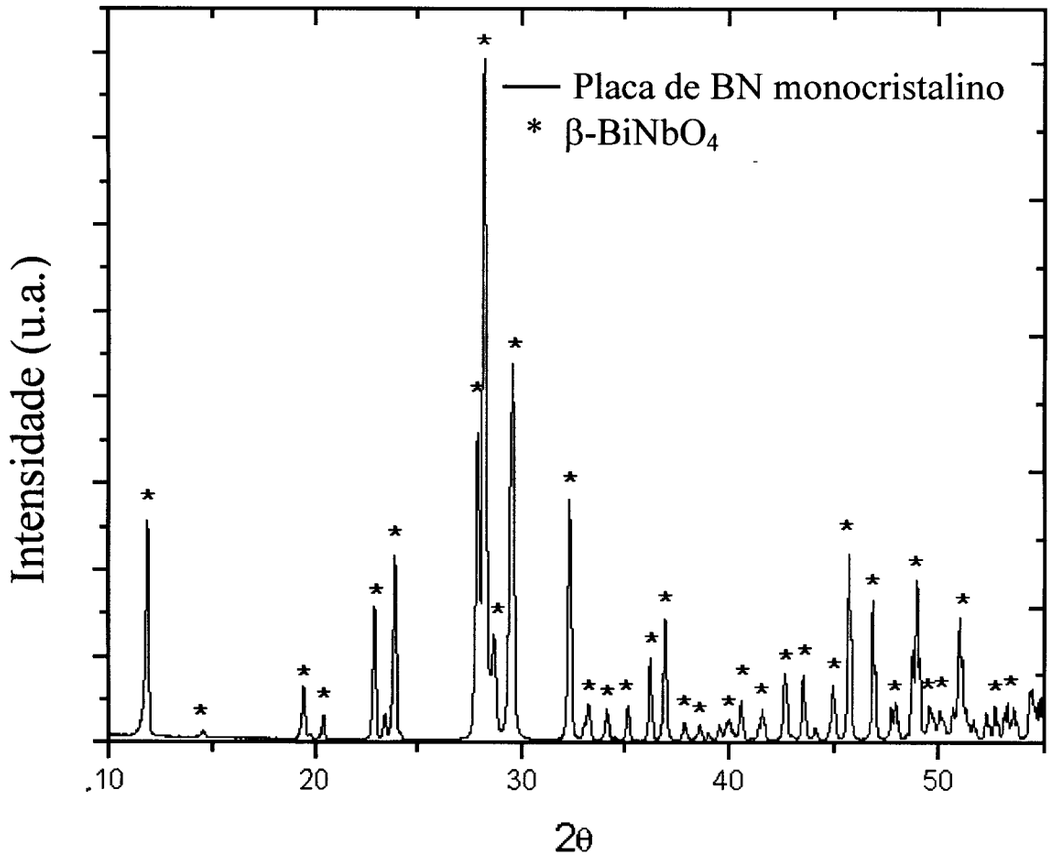


Figura 7.2: Difratograma de raios-X das placas de β-$BiNbO_4$ trituradas.

Composições fora da estequiometria Bi_2O_3-Nb_2O_5 (P4 e P5, por exemplo) mostraram-se ineficientes na preparação de monocristais de $BiNbO_4$ pela técnica de

resfriamento controlado. A utilização da composição fora da estequiometria seria favorável à diminuição do ponto de fusão da mistura, como observado no diagrama de fase da mistura Bi_2O_3-Nb_2O_5, ilustrado na Figura 7.3.

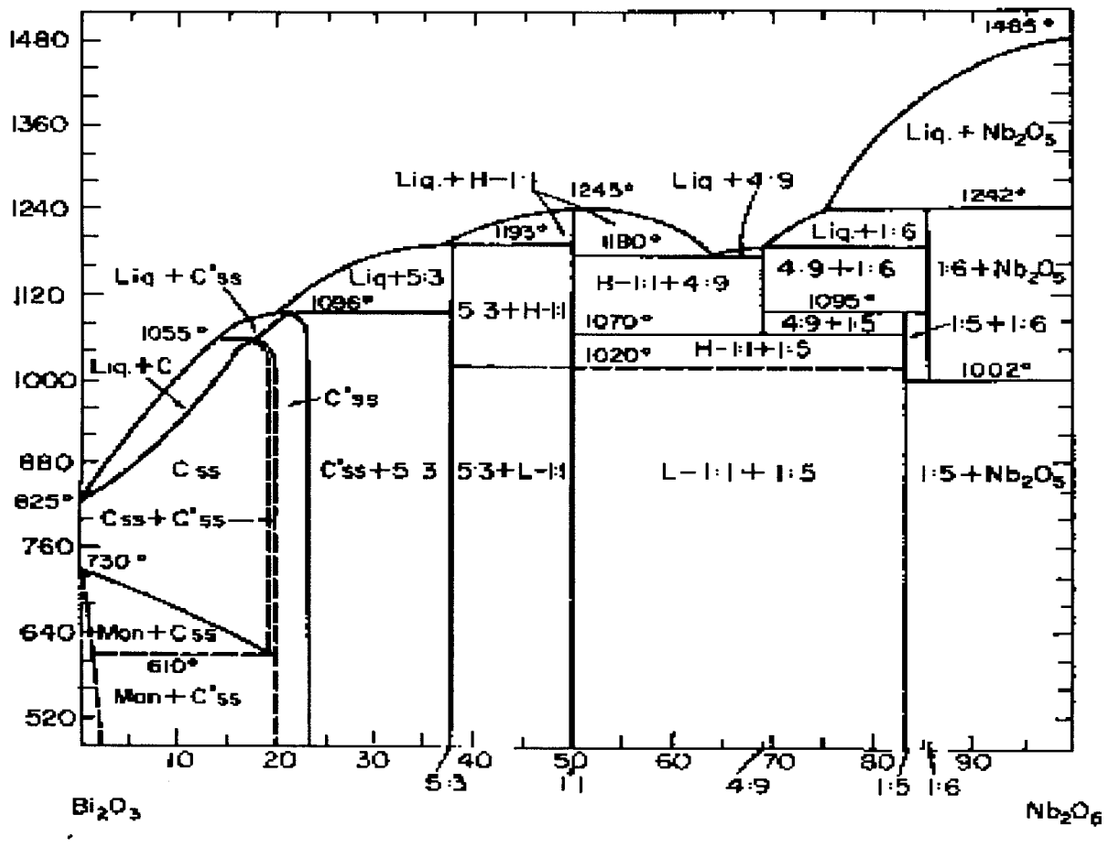


Figura 7.3: Diagrama de fases da mistura Bi_2O_3-Nb_2O_5.

O difratograma de raios-X ilustrado na Figura 7.4 indica os planos cristalográficos das placas cristalinas de $BiNbO_4$ obtidas pela técnica de resfriamento

controlado. O procedimento no qual as amostras não foram trituradas, mostrou que o crescimento ocorre preferencialmente na direção cristalográfica (1 0 0).

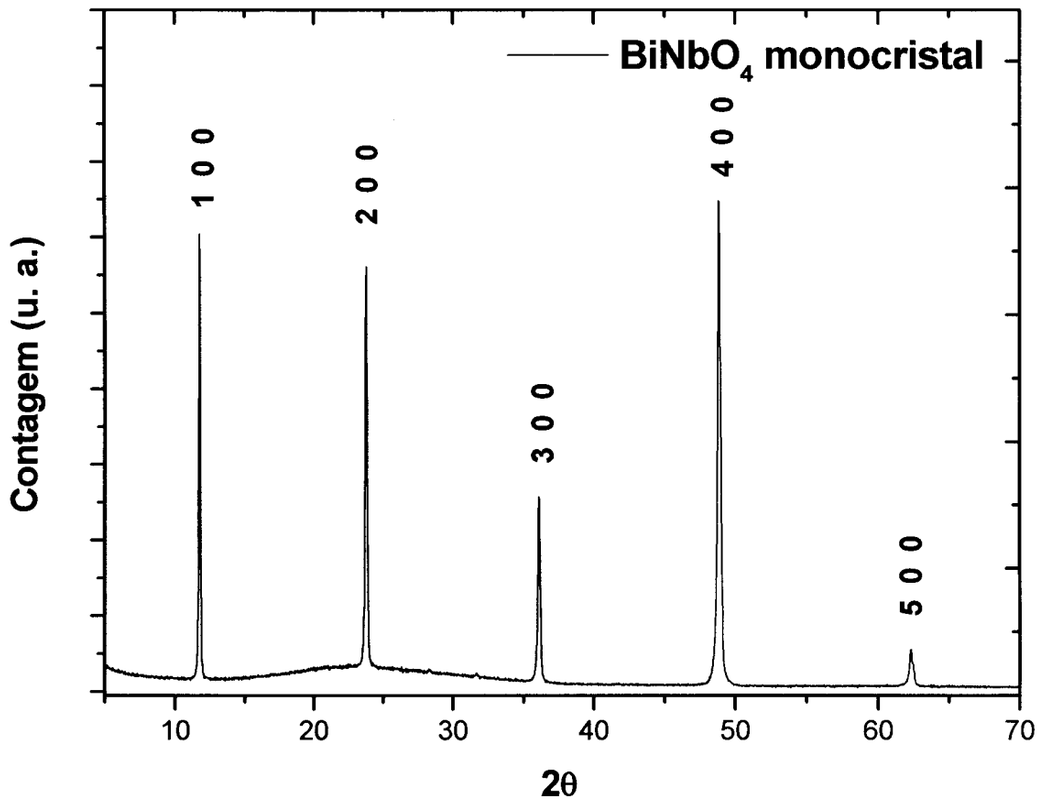


Figura 7.4: Difratograma de raios-X das placas cristalinas.

7.2 Crescimento de cristais em fluxo de BiOF

No experimento descrito anteriormente, a técnica de auto-fluxo foi utilizada com sucesso na preparação de amostras monocristalinas, da fase de alta temperatura, β-$BiNbO_4$.

Uma variação desse procedimento é possível com a utilização de um material fundente, como por exemplo, o BiOF, visando a diminuição do ponto de fusão da mistura. Com a utilização dessa variante da técnica, é possível a obtenção de cristais de lâminas cristalinas da fase de baixa temperatura, α-$BiNbO_4$. A seguir o descrito o procedimento utilizado:

Uma mistura estequiométrica de Bi_2O_3 - Nb_2O_5 foi adicionada ao BiOF, utilizado como fundente. A finalidade é diminuir o ponto de fusão do banho a temperaturas abaixo de 1050°C.

7.2.1 Preparação de BiOF

A primeira etapa do processo é a preparação do composto fundente BiOF. Esse foi obtido conforme a equação de reação a seguir:

$$\mathbf{Bi_2O_3 + NH_4.HF_2 \longrightarrow 2BiOF + NH_4.HO}$$

A fluoração foi realizada numa mufla, com os compostos em cadinho de platina pura (5 cm de diâmetro e 5 cm de altura). A mufla foi aquecida de 150°C à 550°C numa taxa de 1,5°C.min^{-1}, mantido nessa temperatura por 10 minutos e resfriado à temperatura ambiente numa taxa de 10°C.min^{-1}.

Analisando o difratograma de raios-X (ilustrado na Figura 7.5) determinamos que a fase majoritária cristalizada foi o BiOF.

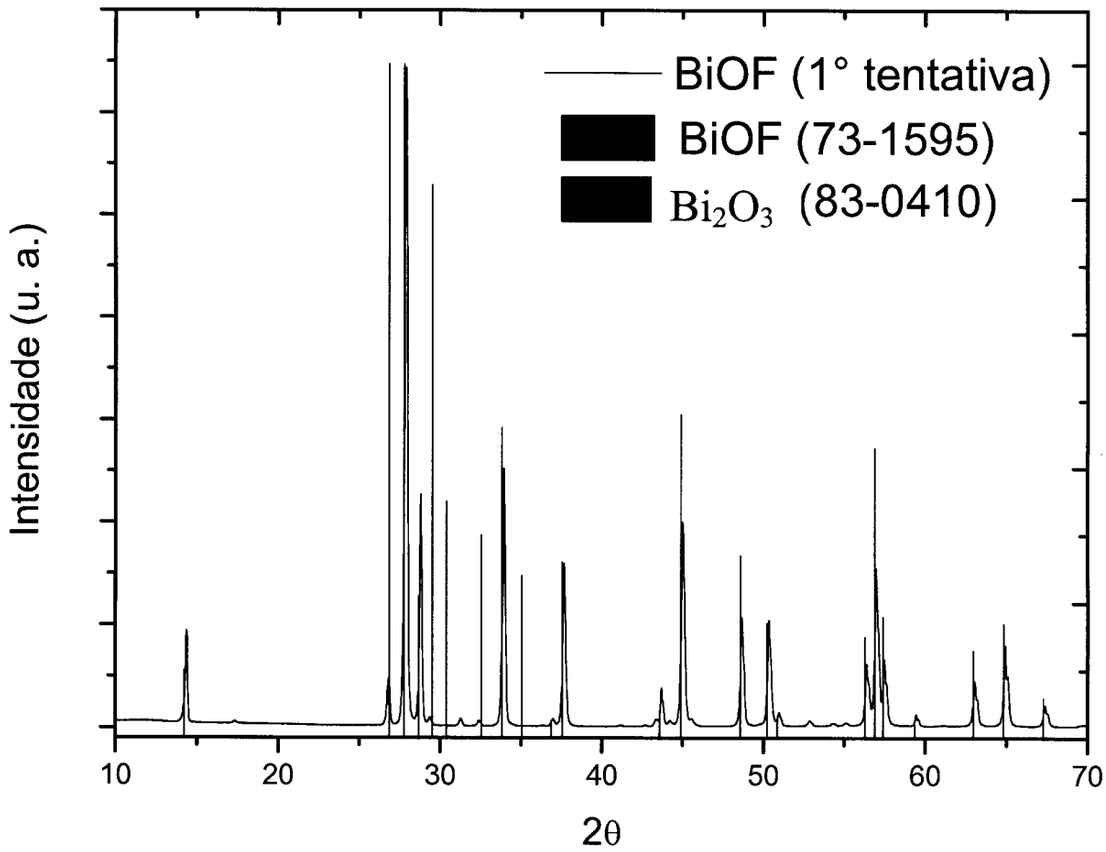


Figura 7.5: Resultado da preparação de BiOF pela fluoretação do Bi_2O_3.

Após a preparação do BiOF, foram realizados os experimentos para a preparação de α-$BiNbO_4$, mas não atingimos o nosso objetivo.

Novos experimentos foram realizados com fluxo a base de chumbo, mas também sem resultados significativos (Tabela 7.2)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tabela 7.2: Preparação de α-$BiNbO_4$ utilizando-se diferentes solventes

	Mistura	Procedimento	Resultado
T1	1g de Bi_2O_3 - Nb_2O_5 + 4g de BiOF	1000°C	Mistura não fundiu
T2	4,6g de (Bi_2O_3-Nb_2O_5-4BiOF) + 1g de PbF_2	1000°C (30') e resfriado até 800°C á 1°C/min.	Sólido homogêneo. Sem a formação de cristais.
T3	4g de β-$BiNbO_4$ calcinado + 6g de 45PbF_2 - 55PbO	900°C (30') e resfriado até 800°C á 1°C/min.	Sólido homogêneo. Sem a formação de cristais.

CAPÍTULO 8

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS CRISTAIS DE $BiNbO_4$

Para as medidas de espectroscopia de impedância foram utilizadas amostras monocristalinas de $BiNbO_4$, crescidas pela técnica de resfriamento controlado, de 3 x 3 x 1 mm^3, polidas com pó de alumina. As amostras foram limpas em acetona e ultra-som por 15 minutos e secas a 100 °C. Os contatos elétricos foram feitos aplicando tinta de platina nas faces (1 0 0) das amostras e queimando a 700°C por 30 minutos. As medidas foram realizadas no intervalo de freqüência de 1Hz a 13 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizando um analisador de impedância Solartron 1260 controlado por um PC. Medidas ac isotérmicas foram realizadas da temperatura ambiente até 700°C. Os valores medidos da impedância $Z^* = Z' + iZ''$ foram analisados utilizando o software Zview [1], adotando um circuito equivalente para ajustar o diagrama complexo.

Resultados e Discussões

Caracterização Elétrica

A Figura 8.1 mostra o diagrama de impedância – ou diagrama de Nyquist - do β-$BiNbO_4$ para medidas realizadas a temperaturas entre 510 °C e 700 °C. Os dados experimentais estão separados em dois gráficos para facilitar a visualização geral. Esses gráficos formam arcos semicirculares e cada ponto experimental corresponde a um dado valor de freqüência, a qual aumenta da direita para a esquerda. O diâmetro do semicírculo expressa a resistividade elétrica da amostra a uma temperatura específica e seu máximo valor corresponde a freqüência de relaxação $\omega = 1/RC$. Como as medidas de impedância realizadas para o BN a temperaturas inferiores a 500°C não apresentaram um semicírculo completo, estas não foram consideradas nesse estudo. A presença de um único semicírculo no diagrama complexo do BN indica a ausência de efeitos de eletrodo ou mecanismos de relaxação adicionais. O circuito equivalente adotado para simular os dados experimentais consiste de um resistor R em paralelo a um elemento CPE (elemento de fase constante), onde o CPE é um componente cuja capacitância depende da freqüência. O cálculo da resistência R foi determinado graficando o diagrama de impedância usando o programa Zview. A condutividade σ foi calculada dos valores obtidos dos gráficos de Z' e Z". A Tabela 8.1 resume os valores de R e CPE obtidos para cada temperatura, pelo software Zview. Podemos verificar que em muitos casos o CPE tem o mesmo comportamento de um capacitor. Todas as curvas teóricas graficadas estão em bom acordo com dos dados experimentais medidos, como pode ser visto na Figura 8.1.

Tabela 8.1: Resultados obtidos a partir do ajuste dos pontos experimentais.

T (°C)	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	CPE1-T (pF)	CPE1-P
510	1.96E-5	5.48E6	1.913E-11	0.986
531	1602	2.80E6	1.871E-11	0.989
556	575	1.29E6	1.866E11	0.989
580	613	6.02E5	1.863E-11	0.990
605	631	2.90E5	1.862E-11	0.991
632	800	1.40E5	1.800E-11	0.994
660	883	0.64E5	1.748E-11	0.997
700	952	0.25E5	1.741E-11	1.000

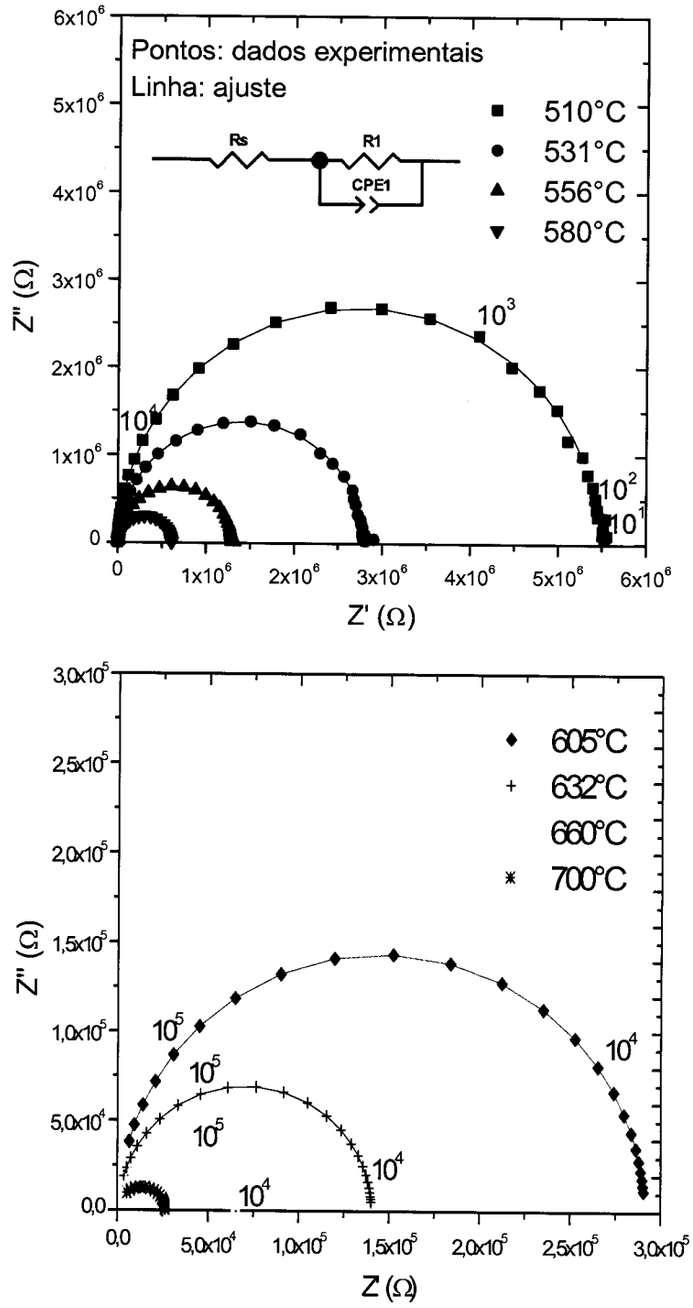


Figura 8.1: Diagrama de Nyquist para o monocristal β-$BiNbO_4$, tomado isotermicamente a temperaturas entre 510 °C e 700 °C. Os números indicam a freqüência do sinal.

A existência de um único mecanismo de relaxação é corroborada pelo gráfico das partes real e imaginária de Z* como função da freqüência, como visto na Figura 8.2. Nesses gráficos, mostrados para T = 700°C, foi observado apenas um máximo valor de Z'' acompanhado de um ponto de inflexão na curva Z' na mesma freqüência de relaxação $f_0 = 1/2\pi RC$.

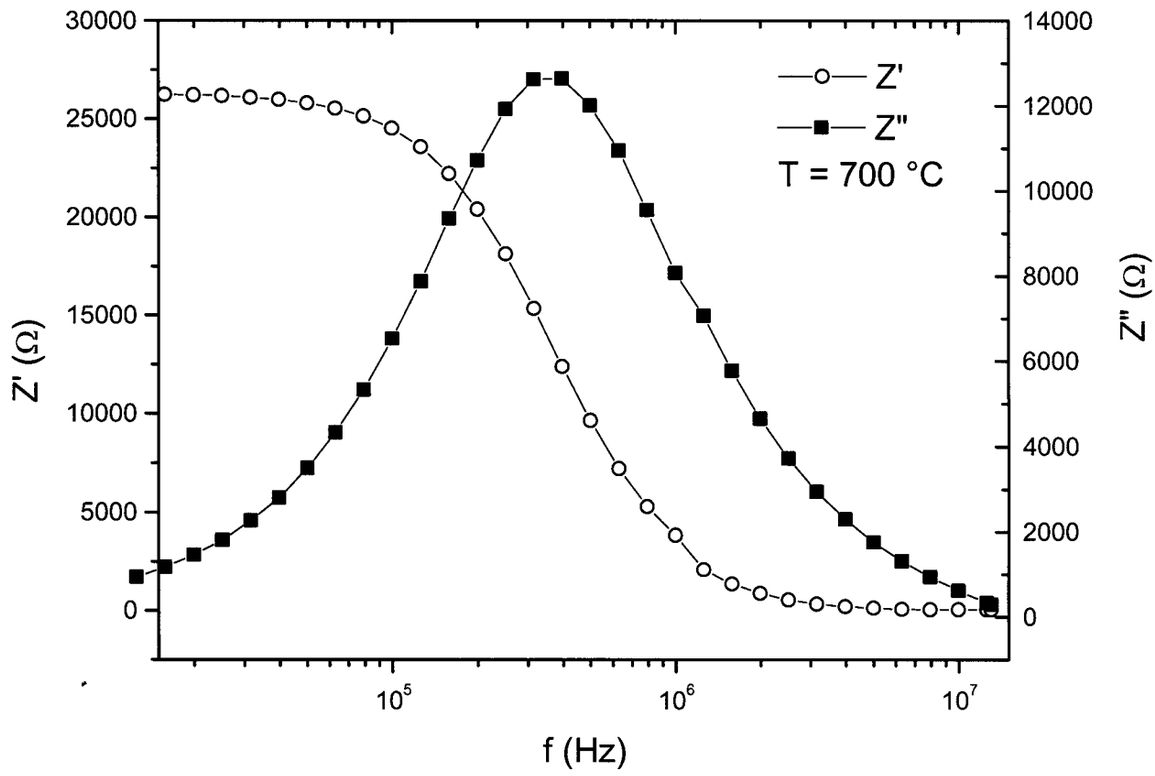


Figura 8.2: Gráfico das partes real e imaginária de Z* em função da freqüência. O valor máximo de Z'' e o ponto de inflexão na curva de Z' são observados na mesma freqüência de relaxação $f_0 = 1/2\pi RC$.

A Figura 8.3 mostra as curvas da condutividade do cristal de β-$BiNbO_4$ como função da freqüência do sinal de tensão. Os valores de σ' foram derivados dos dados de impedância, levando em conta que a condutividade real corresponde a parte real da admitância, utilizamos a relação:

$$\sigma' = Z'/(Z'^2 + Z''^2) \qquad (1)$$

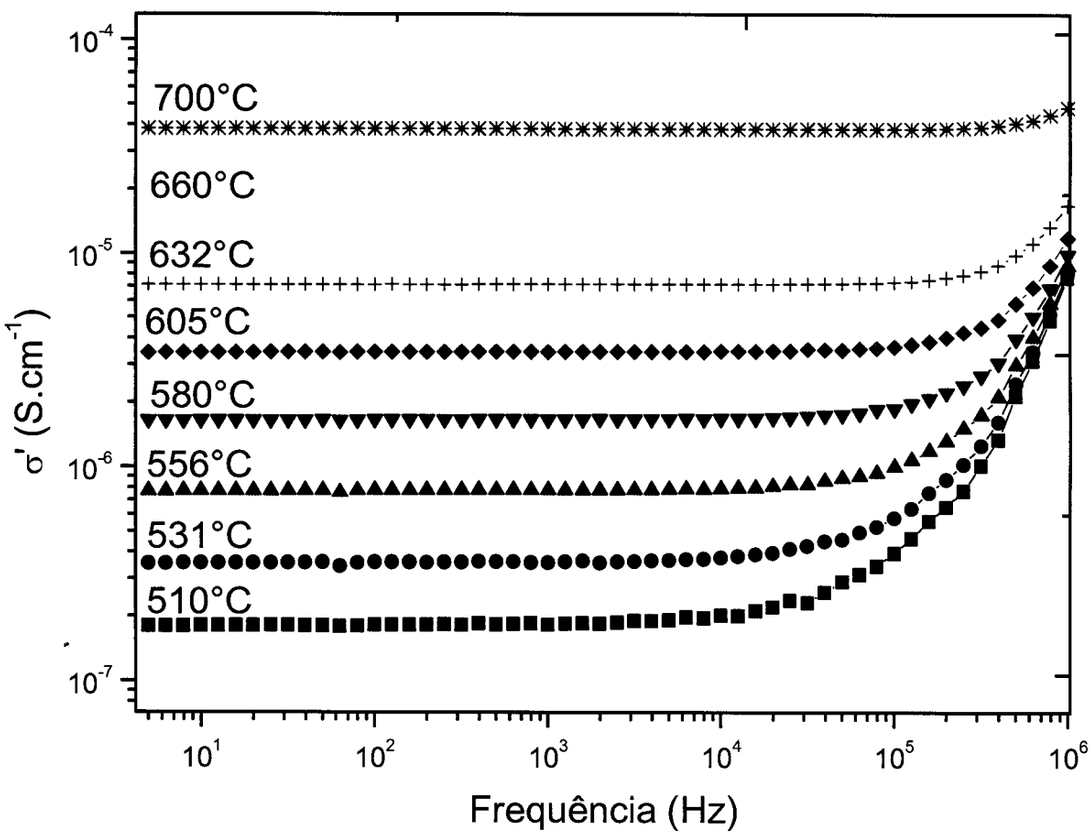


Figura 8.3: Parte real da condutividade. Platô na região de baixas freqüências acompanhado por uma dispersão a altas freqüências são frequentemente associados a processos de "hopping" em sólidos desordenados.

A condutividade do BN é constante para baixas freqüências, seguida por uma parte a qual obedece aproximadamente a relação $\sigma'(f) \propto f^n$. O valor da condutividade no platô (σ'_p) pode ser interpretado como uma condutividade dc [2,3].

O comportamento da condutividade com a freqüência está de acordo com o previsto para o mecanismo de condução para uma distribuição aleatória de barreiras de energia em um sólido desordenado [3]. Esse mecanismo poderia ser do tipo hopping ou condutividade iônica, desde que ambos apresentam as mesmas características gerais na análise de condutividade.

O gráfico ilustrado na Figura 8.4 permite avaliar a condutividade σ'_p no intervalo onde esta é independente da freqüência. Esses valores foram tomados a uma freqüência fixa $f = 10^3$ Hz e usados para calcular a energia de ativação aparente do processo. Adicionalmente, a condutividade ac (σ'_{ac}) do β-BN foi determinada através do diagrama de impedância, no qual o diâmetro do semicírculo indica a resistividade $\rho = 1/\sigma'_{ac}$ do sistema. Desses resultados foi verificado que para ambos, σ'_p e σ'_{ac} foram termicamente ativados de acordo com a Lei de Arrhenius (Figura 8.4):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \qquad (2)$$

onde σ_0 é o fator pré-exponencial e E_a, k e T representam a energia aparente de ativação para processos de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente.

Os dados experimentais mostrados na Figura 8.4 foram graficados de acordo com a equação (2) e a energia de ativação aparente de E_a = (1.87±0.01) eV foi deduzida da inclinação da reta.

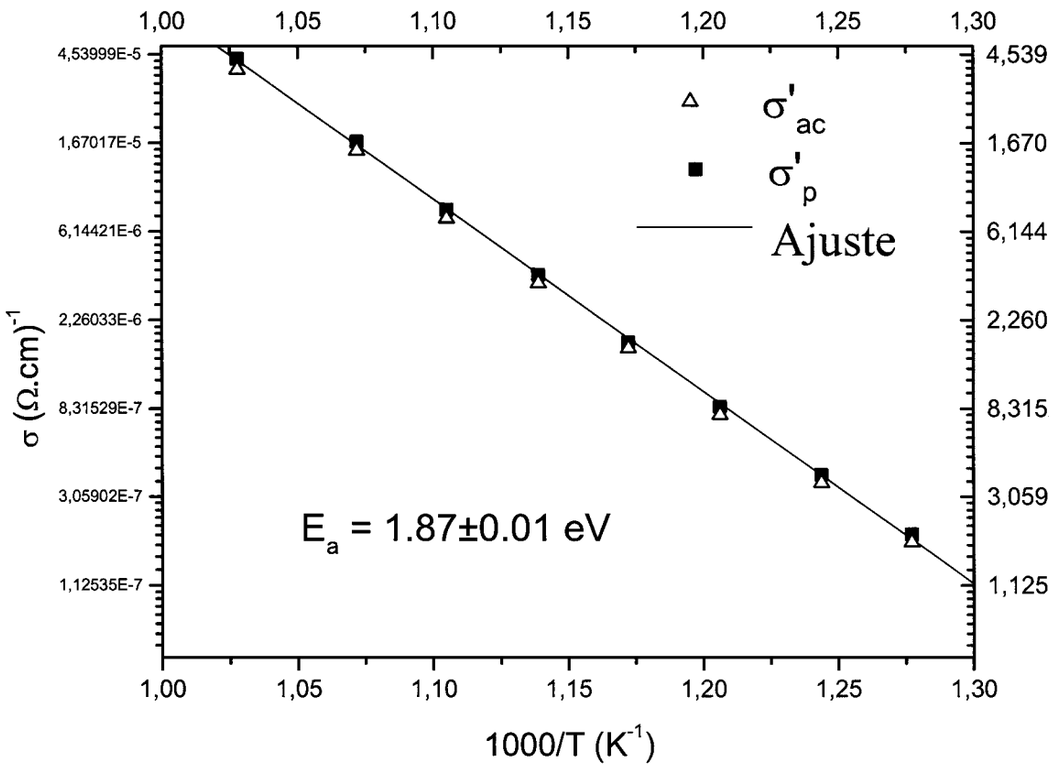


Figura 8.4: Gráfico de Arrhenius para a condutividade ac no monocristal de β-$BiNbO_4$. A energia de ativação aparente indicada no gráfico foi obtida da inclinação da curva.

Caracterização Dielétrica

Em um material dielétrico sob um campo elétrico externo oscilante, a resposta do sistema pode ser expressa em termos da permissividade dielétrica complexa ε^*:

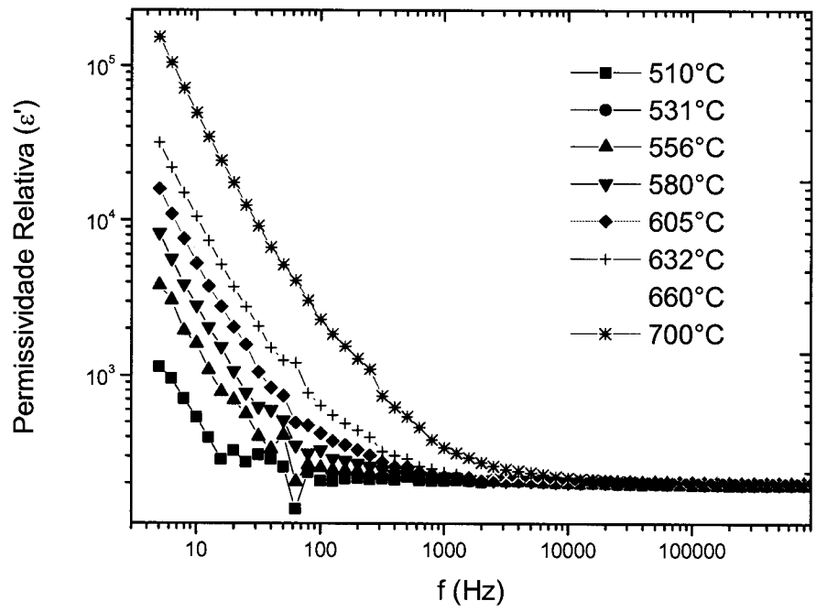
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \qquad (3)$$

o qual é obtida dos dados da impedância complexa Z* pela expressão [4]:

$$\varepsilon^* = i\omega\varepsilon_0 \frac{S}{\ell} Z^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \qquad (4)$$

A parte real ε' é a permissividade relativa, ou a constante dielétrica, e a parte imaginária ε'' é o fator de perda.

Utilizando a relação 4, nós podemos avaliar a dependência com a freqüência, das partes real e imaginaria da permissividade do cristal β-$BiNbO_4$. A Figura 8.5 ilustra um gráfico log-log de ε' e ε'' como função da freqüência a várias temperaturas. Para valores de freqüências maiores de 10^4 Hz, ε' apresenta uma fraca dependência com a freqüência e temperatura. A constante dielétrica $\varepsilon' = 200 \pm 20$ foi determinada a $f = 10^3$Hz em um intervalo de temperatura de 510 °C - 605 °C.



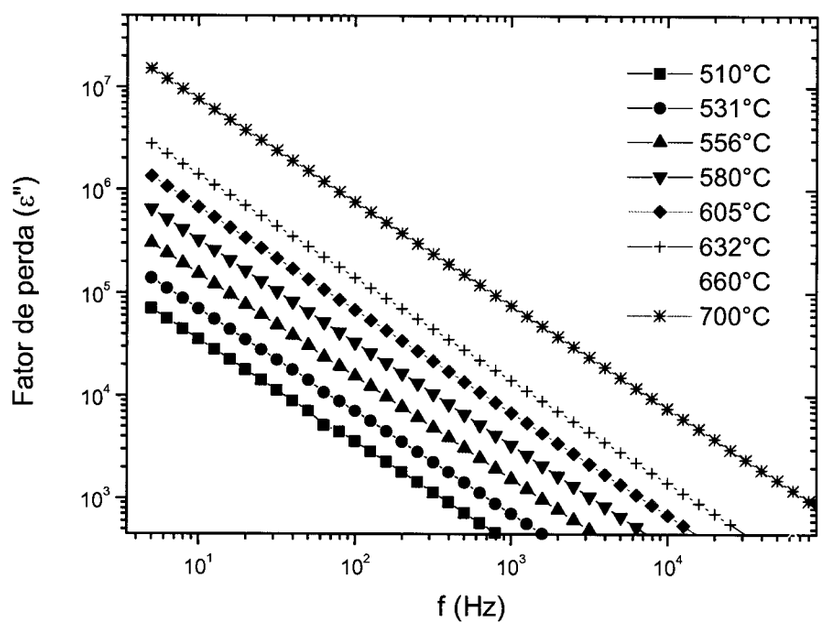


Figura 8.5: (a) Parte real da permissividade, ε'; (b) Parte imaginária da permissividade, ε'' em função da freqüência a várias temperaturas para o monocristal de β-$BiNbO_4$.

Conclusões parciais

Medidas de impedância para os monocristais de β-$BiNbO_4$ permitiram determinar um único processo elétrico, identificado por um único semicírculo no diagrama complexo. A condutividade do β-$BiNbO_4$ apresentou uma parte independente da freqüência em baixas freqüências e uma dispersão em altas freqüências, o que obedeceu aproximadamente a relação $\sigma'(f) \propto f^n$. As partes real e imaginária da permissividade dielétrica complexa foram estáveis para valores de freqüência maiores do que 10^3 Hz, com $\varepsilon' = (200\pm20)$, com uma dispersão em baixas freqüências. Os comportamentos elétrico e dielétrico do $BiNbO_4$ são típicos de sistemas nos quais a condutividade por íons ou hopping de elétrons domina a resposta dielétrica. Adicionalmente, a curva da condutividade está de acordo com o proposto por Dyre [3] para o mecanismo de condução sobre uma distribuição aleatória de barreira de energia em um sólido desordenado.

Referências

[1] D. JONHSON, D. *Software Zview – v.2.3d*, Scribner Associates Inc. 2000.

[2] BIANCHI, R.F.; CARRIÓ, J.A.G.; CUFFINI, S.L.; MASCARENHAS, Y.P.; FARIA , R.M., Electrical conductivity of SrTi1-xRuxO3. *Physical Review B, v.*62, n.16, p.10785-89, 2000.

[3] DYRE, J.C . The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. *Journal of Applied Physics, v.* 64, n.5, p.2456-68, 1988.

[4] MACDONALD, J.R. *Impedance spectroscopy*: emphasizing solid material and systems. New York: John Wiley, c1987. 346 p.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES

A fase β-$BiNbO_4$ foi sintetizada por reação no estado sólido utilizando-se três estágios experimentais. O procedimento resultou num material contendo partículas de 1.5μm de tamanho médio, ponto de fusão de 1250°C e sem histerese térmica quanto a temperatura de transformação de fase (α-$BiNbO_4$ para β-$BiNbO_4$). Esse material foi utilizado na preparação de monocristais de $BiNbO_4$ pelas técnicas de Czochralski, fluxo e Laser Heated Pedestal Growth.

Cristais de β-$BiNbO_4$ foram obtidos a partir da técnica de resfriamento controlado de modo reprodutível usando de uma metodologia específica desenvolvida neste trabalho. Os cristais crescidos apresentaram morfologia na forma de placas, com o plano cristalográfico (100) de maior dimensão. A utilização da técnica de CZ na preparação de monocristais de $BiNbO_4$ resultou em amostras trincadas de fase majoritária β-$BiNbO_4$ contendo uma

pequena quantidade de α-$BiNbO_4$. Após tratamento térmico a 900°C por 3 horas esse material transformou-se em α-$BiNbO_4$ fase única. Diferentes aspectos experimentais foram utilizados para o crescimento de fibras cristalinas de $BiNbO_4$ pela técnica de LHPG, no entanto, não obtivemos sucesso em preparar fibras transparentes de $BiNbO_4$.

As propriedades dielétricas das placas monocristalinas de β-$BiNbO_4$, preparadas pela técnica de fluxo, foram determinadas pela técnica de espectroscopia de impedância. Somente um único processo de relaxação, caracterizado por um único semicírculo no diagrama complexo, foi encontrado. A condutividade do β-$BiNbO_4$ foi independente da freqüência, em baixas freqüências, e mostrou uma dispersão em altas freqüências, obedecendo aproximadamente a relação $\sigma'(f) \propto f^n$. A permissividade dielétrica foi constante para valores de freqüências maiores que 10^3 Hz, com $\varepsilon' = (200\pm20)$. Os comportamentos elétrico e dielétrico do $BiNbO_4$ são típicos de sistemas nos quais a condutividade por íons ou hopping domina a resposta dielétrica.

Em síntese, cristais de $BiNbO_4$ na fase beta foram obtidos reprodutivamente usando de uma metodologia diferente da existente na literatura e a sua estrutura cristalina foi determinada como sendo triclínica. Nossos resultados estão de acordo com os apresentados por Firsov et al., mas em completa discordância com outros autores que apresentaram a

estrutura como ortorrômbica. Também, nossas medidas elétricas e dielétricas não mostraram qualquer transição de fase ferro-antiferroelétrico. Portanto, acreditamos que a real estrutura do cristal $BiNbO_4$ seja pertencente ao sistema triclínico e que o material não apresenta propriedades ferroelétricas, como está descrito em alguns artigos científicos publicados na literatura.

Capítulo 10

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

10.1 Preparação de $BiNbO_4$ via rota química

Trabalhos recentes [1] têm mostrado que a preparação do composto $BiNbO_4$ pelo método de Pechini resulta em significativa diminuição da temperatura de fusão do material e inversão da ocorrência das fases cristalinas: com a primeira queima e eliminação dos componentes orgânicos tem-se o surgimento da fase β-$BiNbO_4$. Com as queimas posteriores este se transforma em α-$BiNbO_4$. A realização desse estudo pode permitir a preparação da fase alfa e avaliação de suas propriedades físicas.

10.2 Preparação de corpos cerâmicos de $BiNbO_4$ via sinterização laser e convencional.

Durante esse trabalho foi realizado paralelamente um estudo da síntese de corpos cerâmicos de $BiNbO_4$. Ensaios preliminares mostraram que a utilização do laser como fonte de aquecimento para a sinterização é uma técnica promissora

quando utilizada nesse material [2]. A sinterização via laser, combinada ao composto preparado via Pechini (baixo ponto de fusão e inversão do surgimento das fases) pode garantir a preparação de corpos cerâmicos de alta densidade e sem a utilização de aditivos, comumente usados [3-5]. A continuação deste trabalho pode ser interessante para avaliar as propriedades físicas da cerâmica.

10.3 Preparação de pedestais de composição $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ ($6,25Bi_2O_3$ - $0,25Nb_2O_5$)

Estudos do sistema Bi_2O_3 - Nb_2O_5, realizados por pesquisadores do Laboratório de Cristalografia e Materiais da Universidade Federal de Goiás - UFG, mostraram que a composição $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$, de estrutura tetragonal, tem potencial aplicação ferroelétrica [6]. Composto dos elementos básicos do $BiNbO_4$, este material despertou interesse quanto a sua preparação na forma de fibras cristalinas preparadas por LHPG. Assim, uma colaboração entre o Laboratório de Cristalografia e Materiais/UFG e o GCCMC/USP viabilizou o estudo da preparação de fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$. A seguir descreveremos os procedimentos adotádos desde a calcinação do material, até a preparação das fibras.

Síntese por reação de estado sólido

A síntese por reação do estado sólido para o sistema $6,25Bi_2O_3$ – $0,25Nb_2O_5$, foi realizada pela mistura de óxido de Bismuto (Aldrich, 99,9 %) e óxido de Nióbio (Aldrich, 99,99 %). Estes compostos foram pesados em

proporções molares convenientes ($m_{Bi_2O_3} = 15{,}0000g$ e $m_{Nb_2O_5} = 0{,}3423g$) e então triturados em meio líquido (álcool isopropílico) para homogeneização e evitar perda de material. Após secar ao ar livre o material foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno elétrico à temperatura inicial de 700°C. O programa de calcinação seguido está representado esquematicamente na Figura 10.1:

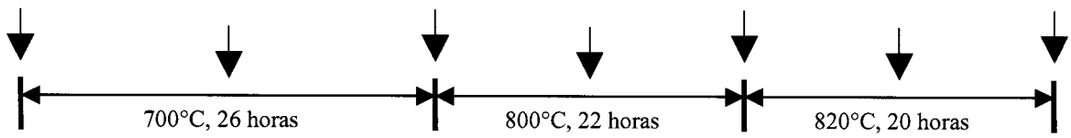


Figura 10.1: Sistema esquemático de calcinação. As setas vermelhas indicam moagem com álcool isopropílico. A seta verde representa moagem a seco.

O material calcinado foi submetido à análise de difratometria de raios-X, cujo resultado está ilustrado na Figura 10.2.

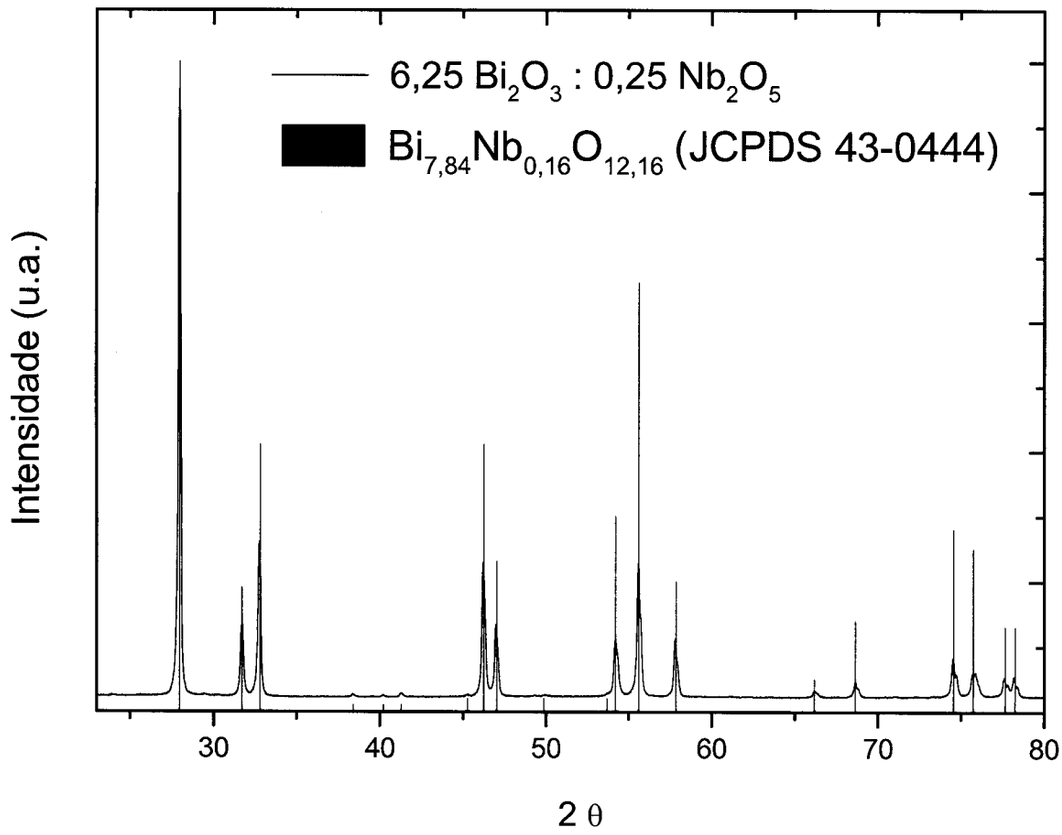


Figura 10.2 - Difratograma de raios-X do pó calcinado de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20,75}$

O padrão de difração de raios-X está comparado a ficha do JCPDS 43-0444 correspondente ao composto $Bi_{7,84}Nb_{0,16}O_{12,16}$. Esse material apresenta estrutura tetragonal e parâmetros de cela: a = 7,7241Å e c = 5,6433Å.

O resultado experimental de DR-X teve a estrutura e os parâmetros de rede simulados pelo software Unitcell. Esses resultados estão mostrados na Tabela 10.1.

Tabela 10.1: Parâmetros de rede e fase da composição obtida pela síntese de reação de estado sólido.

COMPOSIÇÃO	PARÂMETROS	FASE
$Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20,75}$	a = 7,729 ± 0,001 c = 5,643 ± 0,001	Tetragonal

Submetemos o composto $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ à análise térmica diferencial. Com esses resultados temos um indicativo se o material vai apresentar uma transformação de fase estrutural, o que pode comprometer a qualidade final da fibra preparada. O resultado de análise térmica está ilustrado na Figura 10.3.

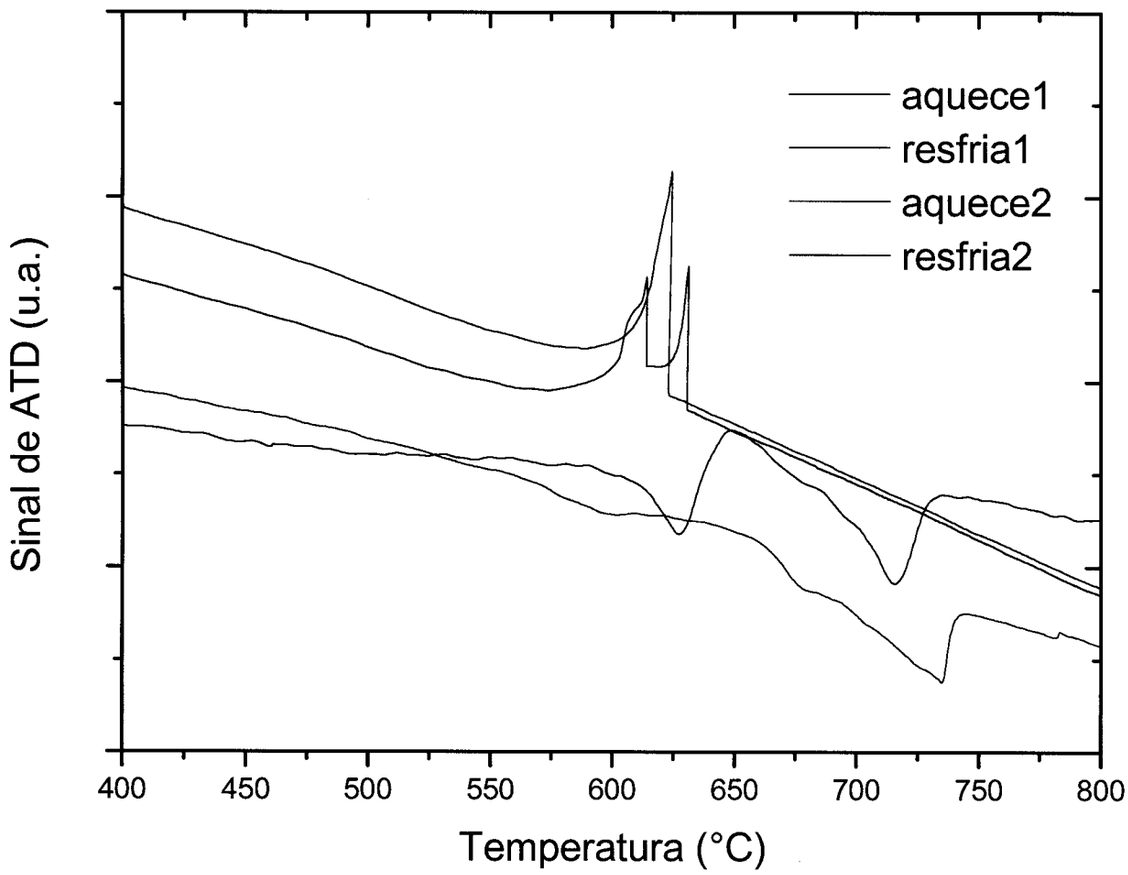


Figura 10.3: Análise térmica diferencial do composto $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$.

Podemos verificar que durante o primeiro aquecimento (linha preta), são vistos dois vales endotérmicos, que podem ser associados a uma transformação de fase seguida de uma fusão, ou então a fusão de duas fases distintas. O resfriamento desse material fundido apresenta uma única solidificação/cristalização (linha vermelha). No segundo aquecimento (linha verde), não fica muito claro quantos vales endotérmicos podem ser associados. No entanto, no segundo resfriamento podemos ver que o líquido fundido se solidifica

em duas fases distintas ou é uma solidificação seguida de uma transformação de fase.

Fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ foram preparadas a partir de pedestais cerâmicos pela extrusão do material previamente calcinado. As condições experimentais para puxamento das fibras foram:

Tabela 10.2: Condições de preparação das fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$

Amostra	ϕ pedestal (mm)	Tensão Laser (V)	Veloc. semente (mm/min.)	Veloc. Nutriente (mm/min.)
BNT1	1,55	0,470	0,30	0,30
BNT2	1,55	0,515	1,30	0,60
BNT3	1,00	0,510	0,50	0,30
BNT4	1,00	0,390	0,10	0,07
BNT5	1,00	0,350	0,10	0,06
BNT 6	BTO - SC	0,350	0,10	0,06

As fibras obtidas estão ilustradas na Figura 10.4:

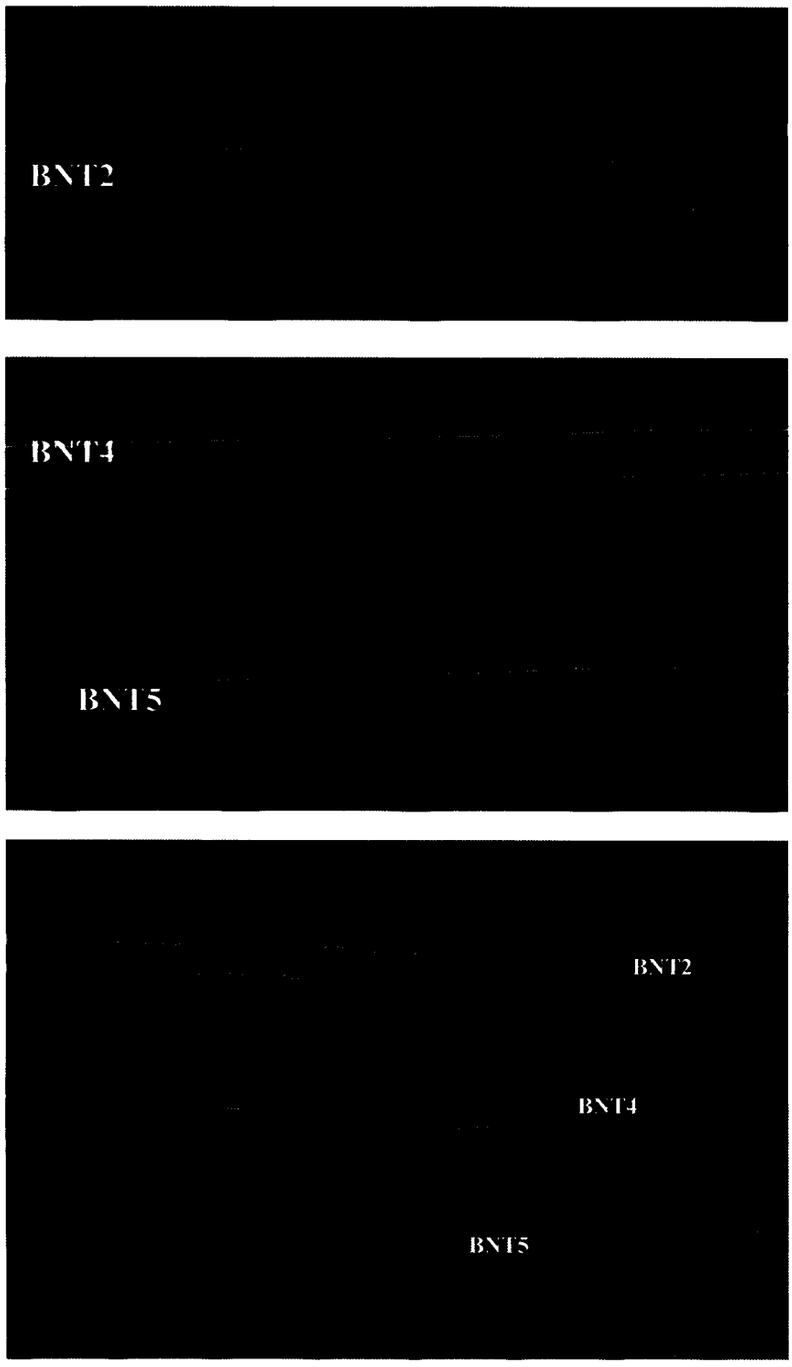


Figura 10.4: Fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$ obtidas por LHPG.

Verificamos que as amostras puxadas a velocidades mais altas apresentaram a superfície rugosa. Enquanto as amostras puxadas a velocidades abaixo de 0,50mm/min. tem a superfície lisa e brilhante, em alguns casos até facetada. No entanto, nos dois casos verificamos que as fibras apresentaram-se completamente quebradas (estilhaçadas) internamente. Associamos esse fenômeno como resultado de um processo de transição de fase estrutural durante o resfriamento da fibra. Novos ensaios devem ser realizados para o fechamento do estudo da síntese de fibras cristalinas de $Bi_{12,5}Nb_{0,5}O_{20}$.

Referências

[1] WANG N. et al. Low-temperature synthesis of beta-BiNbO4 powder by citrate sol-gel method. *Materials Letters*, v.57, n.24-25, p.4009-4013, aug. 2003.

[2] LINHARES, Eduardo Correia Lima. *Preparação de corpos cerâmicos de BiNbO4 pelas técnicas de sinterização convencional e via laser*. 2005. Iniciação Científica - Universidade de São Paulo, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Antonio Carlos Hernandes.

[3] KAGATA, H. et al. Low-fire bismuth-based dielectric ceramics for microwave use. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.31, p. 3152-3155, 1992.

[4] TZOUA, W.C. et al. Improvements in the sintering and microwave properties of BiNbO4 microwave ceramics by V2O5 addition. *Journal of European Ceramic Society*, v.20, p.991-996, 2000.

[5] SHIHUA, D.; XI, Y.; YONG, Y. Dielectric properties of B2O3 – doped BiNbO4 ceramics. *Ceramic International*, v.30, p.1195-1198, 2004.

[6] SANTOS, Tatiane Oliveira dos. Síntese, crescimento e caracterização de cristais de Bi12TiO20 dopados com nióbio. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.