



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAEL MENDONÇA ALMEIDA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ PURO E DOPADO COM
MANGANÊS**

São Luís – MA

2010

RAFAEL MENDONÇA ALMEIDA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ PURO E DOPADO COM
MANGANÊS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.

São Luís – MA

2010

Almeida, Rafael Mendonça.

Propriedades dielétricas do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ puro e dopado com manganês/ Rafael Mendonça Almeida. – São Luís, 2010.

103 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araujo Paschoal.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.

1. Espectroscopia. 2. Estanto de bismuto – Propriedades dielétricas. 3. Efeito PTCR. 4. Transição de fase. I. Título.

CDU 543.42

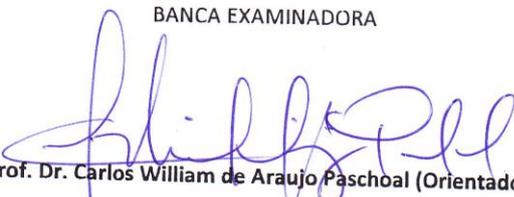
RAFAEL MENDONÇA ALMEIDA

Propriedades dielétricas do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ puro e dopado com manganês

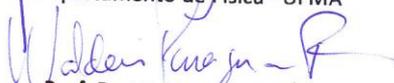
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em 26/11/2010

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física - UFMA


Prof. Dr. Waldeci Paraguassu

Departamento de Física - UFMA


Profa. Dra. Zélia Soares Macedo

Departamento de Física - UFS

Dedico este trabalho àqueles que mais me incentivaram e apoiaram para prosseguir estudando Física, mesmo quando os caminhos não pareciam claros. Aos meus pais, o Sr. Manoel Almeida e a Sra. Maria Vitória Almeida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo a Deus por abençoar-me dia após dia com sua graça infindável e seu amor nos momentos mais diversos, principalmente nos momentos de alegria.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, por incentivar-me à Física quando muitas opções surgiram para desviar-me do percurso a seguir. Agradeço-lhe ainda por ser, antes de professor, uma pessoa humana quando foi necessário.

Agradeço também de todo o meu coração aos meus pais, Sr. Manoel e Sra. Maria Vitória que me deram além do suporte financeiro, o suporte emocional nos momentos de desabafo e por compartilharem comigo os valores de um ser humano digno.

Aos meus irmãos, Gerson Alexandre e Danilo, e às minhas irmãs, Vitória Cristina e Débora, por serem irmãos tão zelosos comigo e, que mesmo nos momentos de desentendimento lembraram que o sangue é o mais importante.

Agradeço também aos meus sobrinhos Marina e Alexandre por serem crianças tão repletas de luz na minha família, aos meus sobrinhos Daniel, Vitória e Davi, por me fazerem rir nas horas mais inesperadas, e à minha sobrinha Taynara, que Deus levou tão jovem.

Às minhas avós, Idalina e Nair, por serem sal e luz nas vidas dos familiares quando nos aconselham outras posturas de vida.

À minha família, nas pessoas dos meus tios, primos e demais sobrinhos por constituírem um corpo tão unido como ele é hoje e, que é admirado por quem o conhece.

À minha noiva, Nezilda, pela compreensão e paciência nos momentos em que não estive ao seu lado quando ela precisou.

Aos meus amigos, Pedro Tércio, Rogério Cardoso (vulgo Black), Sidney Ângelo, Jessé, Tarcísio Almeida e Diego Barbosa que, antes de colegas de curso, foram sim verdadeiros gigantes a mostrarem o caminho mais certo a seguir.

Aos amigos que passei a ter, a partir do cotidiano, no LEII, Raffael, Wanessa, Eduardo Moraes, Manoel Carvalho, Sônia, Francisco, Rodrigo, Flávio, João Elias, Rodolpho, Renan, Ulisses, Phelipe, Adriano, Yasser, Ezequiel e Emanuel.

Aos colegas de mestrado, que nas horas difíceis, nos momentos de estudo, nos momentos de confraternização, nas conversas de corredor e nos almoços do RU estiveram sempre presentes, são eles: Felipe, Edson Nunes, Madson Rubens, Frederico, Carolina Pereira, Fernanda, Luzyanne e Katiane.

Aos professores que me ajudaram na formação básica, e gostaria de enfatizar os nomes dos professores doutores Manoel Messias, Carlos Alberto, Jerias Batista, Antônio Pinto, Ghinner e Waldeci.

Ao Dr. Michael Luffaso e demais colaboradores da *University of North Florida* por fornecerem as amostras de estanho de bismuto bem como informações úteis que tornaram possível a realização deste trabalho monográfico.

Finalmente, às agências de fomento à pesquisa que me deram o apoio financeiro durante a graduação e o Mestrado, FAPEMA, CNPq e CAPES.

Ao vencedor, as batatas.

Machado de Assis

RESUMO

Nesse trabalho, investigamos as propriedades dielétricas e iônicas das cerâmicas $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pura (BSO) e dopado com manganês (BSO:Mn) no intervalo de temperaturas entre 23°C e 326°C. Dentre os principais resultados do BSO, pode-se destacar o efeito PTCR (do inglês, *Resistência com Coeficiente Positivo de Temperatura*) quando se analisou a dependência da resistência elétrica com a temperatura. Além disso, em ambas as amostras, os picos de relaxação do módulo elétrico imaginário (M'') estão relacionados a processos condutivos, mas apenas o BSO exibe uma anomalia no intervalo de temperaturas investigadas. Essa anomalia se expressa como o deslocamento dos picos para a região de baixas frequências à medida que a temperatura aumenta do valor ambiente até 100°C e, depois para a região de altas frequências, quando a temperatura varia de 100°C a 326°C. Essa dinâmica dos dados permitiu estimar o valor da transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ como sendo igual a 121,5°C. Observou-se também que essa transição é possivelmente ferróica, pois a dependência da capacitância com a temperatura mostra um comportamento tipo Curie. Por outro lado, a análise da parte real da permissividade elétrica com a temperatura evidenciou que a temperatura de transição do BSO situa-se em algum ponto próximo de 125°C, enquanto que a do BSO:Mn está por volta de 120°C. A dependência da condutividade com a temperatura recíproca mostrou um comportamento tipo Arrhenius e, a partir do ajuste matemático, em altas temperaturas, estimou-se uma energia de ativação de 1,26 eV. Ademais se constatou que a dopagem do BSO com manganês inibiu o efeito observado nos gráficos de M'' versus frequência, facilitou o mecanismo de condução do sistema e impediu o efeito PTCR. Analisando a dependência com a temperatura da perda dielétrica percebe-se que a mesma apresenta uma anomalia por volta de 120°C que pode ser devido à transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$. Estudando a parte real da admitância em função da frequência puderam-se separar as contribuições de contorno de grão e *bulk* do sistema e, observar que a resposta deste último exibe um pico em 120 °C que se deve possivelmente à transição $\alpha \rightarrow \beta$. Quanto à substituição do íon manganês na estrutura do BSO, duas hipóteses são levantadas. Acredita-se que em ambas o íon Mn ocorra no estado de oxidação 2+, mas substituindo ou no sítio do íon de estanho ou no sítio do íon de bismuto, e liberando vacâncias de oxigênio.

Palavras-chave: Estanato de bismuto. Propriedades dielétricas. Espectroscopia. Efeito PTCR. Transição de fase.

ABSTRACT

In this work we have investigated the dielectric and ionic properties of the pure $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (BSO) and manganese doped ceramics in the temperature range from 23°C to 326°C. Amongst the main results of the BSO it is worthwhile to point out the PTCR effect when it was analysed the temperature dependence of the electrical resistance. Furthermore, in both samples, the imaginary electrical modulus relaxational peaks are related to conductive processes, but only the BSO shows an anomaly in the temperature range investigated. This anomaly is expressed with a displacement of the peaks to the region of low frequencies, as the temperature rises from the ambient value until 100°C, and after to the region of high frequencies, when the temperature changes from 100°C to 326°C. This dynamic of the data allowed to estimate the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition value as being equal to 121.5°C. It was also observed that this transition is possibly ferroic because the capacitance dependence with temperature shows a Curie like behaviour. By other side, the analysis of the real part of the electrical permittivity with temperature highlighted that the BSO phase transition point is located somewhere around 125°C, while the one from BSO:Mn is around 120°C. The conductivity dependence with the reciprocal temperature showed an Arrhenius like behaviour and, from the mathematical adjustment at high temperatures, it was possible to estimate an activation energy of 1.26 eV. It was also found that the manganese doping inhibited the effect observed in the graphs of M'' versus frequency, favored the conduction mechanism of the system and preclude the PTCR effect. Analyzing the temperature dependence of the dielectric loss it was realized that this quantity also presents an anomaly at around 120°C that can be assigned to the structural phase transition. Studying the real part of the admittance as function of the frequency, one could segregate the contributions from the bulk and grain boundary of the system and observe that the response of the last one exhibits a peak at 120°C, probably due to the $\alpha \rightarrow \beta$ transition. Regarding the manganese ion substitution in the BSO structure, two hypotheses are proposed. It is believed that in both, the tin ion occurs with an oxidation state equal to 2+ and, but substituting either in the tin ion site or in the bismuth ion site, and releasing oxygen vacancies.

Keywords: Bismuth stannate. Dielectric properties. Spectroscopy. PTCR effect. Phase transition.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PIROCLOROS DO TIPO III-IV	14
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	38
3.1	CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS POLICRISTALINOS (CERÂMICAS) ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	48
4	MONTAGEM EXPERIMENTAL	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ PURO.....	57
5.2	$\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ DOPADO COM MANGANÊS	74
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	92
	REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos metálicos ternários de fórmula geral $A_2B_2O_7$, sendo A e B metais, têm a mesma estrutura do mineral pirocloro - $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. O termo pirocloro data de 1826 e etimologicamente vem do grego *πῦρ* (fogo), e *χλωρός* (verde-amarelado). Isso devido ao fato de alguns espécimes minerais tornarem-se verdes ao sofrer combustão. O termo também designa uma classe de minerais cristalograficamente similares (da ordem de 22), muito diversos quimicamente e bem distribuídos geologicamente. A fórmula geral destes minerais é dada por $A_{1 \rightarrow 2}B_2O_6(O,OH,F) \cdot nH_2O$, onde A é um cátion relativamente grande (Ca, K, Ba, Y, Ce, Pb, U, Sr, Cs, Na, Sb^{3+} , Bi, e/ou Th), de raio maior ou igual a 1 Å; B é um cátion menor em relação a A (Nb, Ta, Ti, Sn, Fe e/ou W); e, os sítios dos ânions na estrutura cristalina podem ser ocupados pelos íons O^{2-} , OH^- ou F^- [1].

Devido à ampla substituição possível nos sítios dos íons A e B, os pirocloros apresentam diversas propriedades, tais como ferroeletricidade [2-4], permissividade elevada e estável sob amplo intervalo de temperaturas [5,6], rápida condutividade iônica de oxigênio e uma série de propriedades elétricas incluindo condutividade metálica, semicondutividade, supercondutividade e transições de fase eletrônicas [2,7-11]. Devido a essas propriedades os pirocloros têm importantes aplicações tecnológicas como catalisadores [12,13], centros de fluorescência [14], matrizes para actinídeos de resíduos nucleares [15], materiais catódicos e eletrólitos para células de combustível de óxido sólido (CCOS) [16-19], revestimentos de barreira térmica (TBC) [20-22], capacitores multicamadas e ressonadores dielétricos de microondas [23], sensores de gás, termistores, elementos de comutação e resistores de película espessa [24,25].

Os óxidos pirocloros são, em geral, cúbicos e iônicos por natureza e as substituições nos sítios dos cátions A e B estão limitadas, no entanto, às dimensões do raio iônico e ao critério de neutralidade das cargas [2]. A respeito da estabilidade das cargas nesses materiais dois tipos de compostos podem ser formados, a saber: os pirocloros II-V ($A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$) e os III-IV ($A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$). Além das substituições, podem ocorrer vacâncias nos sítios A e O da estrutura cristalina facilitando a migração de cátions dentro do sólido. Quando tais defeitos ocorrem, os pirocloros passam a exibir condutividade elevada e podem ser considerados eletrólitos sólidos. Além disso, alguns desses compostos, quando envolvem elementos dos grupos 4d e 5d da

tabela periódica no sítio B comportam-se como eletrodos de oxigênio. Devido à ampla possibilidade de substituição química nos sítios dos íons A e B uma grande variedade de propriedades físicas é possível nos pirocloros. Quanto à natureza elétrica, por exemplo, tais compostos podem ser isolantes, semicondutores ou mesmo metálicos, com uma pequena fração exibindo transição de semicondutor para metal.

O material estudado nesse trabalho, o estanato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), daqui em diante BSO, é um óxido pirocloro do tipo III-IV apenas a partir de 626°C , a fase denominada γ , pois em temperaturas mais baixas ele assume duas outras fases estruturais, a fase β , no intervalo $137^\circ\text{C} \leq T < 626^\circ\text{C}$, e a fase α , para $T < 137^\circ\text{C}$. Particularmente pode-se citar o uso do α - $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ como componente em catalisadores multifásicos para a oxidação seletiva de isobuteno em metacroleína [26-28], a dehidrodimerização oxidativa do propileno e do isobuteno [29,30] e o acoplamento oxidativo do metano [31]. O BSO também já foi descrito como um sensor de gás seletivo que é sensível ao monóxido de carbono em preferência a hidrocarbonetos pequenos [32].

O BSO foi investigado sob a forma cerâmica, puro e dopado com 2,5% de manganês. A dopagem com manganês é parte de um esforço para modificar as propriedades de detecção de gás do BSO. Até onde sabemos, nenhum estudo foi realizado para observar o efeito da dopagem com íons manganês no BSO e uma avaliação das propriedades desses novos sistemas seria interessante. Um estudo, a ser publicado e que trata do equilíbrio de fases subsólidas do sistema Bi_2O_3 - Mn_2O_3 - SnO_2 , mostrou que o Mn poderia ser substituído na estrutura $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sob a forma $\text{Bi}_2\text{Sn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$, com $0 \leq x \lesssim 0.10$. Contudo, ainda não é óbvio que sítio o íon Mn substitui no BSO, haja vista que em estruturas semelhantes, como no sistema Bi_2O_3 - Mn_2O_3 - Nb_2O_5 , ele ocupe o sítio A como Mn^{2+} e o sítio B como Mn^{3+} [33]. Nesse trabalho, realizamos medidas de espectroscopia de impedância, no intervalo de temperaturas $23^\circ\text{C} \leq T \leq 326^\circ\text{C}$ e no intervalo de frequências $1\text{ Hz} \leq f \leq 1\text{ MHz}$, de modo a investigar as propriedades dielétricas e iônicas das cerâmicas $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pura e dopada com manganês.

No Capítulo 2, introduziremos uma descrição detalhada acerca da estrutura cristalina e da teoria de grupos dos pirocloros. Nesse momento, enfatizaremos porque uma descrição é mais apropriada do que outra, bem como suas vantagens e desvantagens. Além disso, nesse mesmo capítulo, faremos uma revisão bibliográfica dos pirocloros, e em particular do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, quanto às suas propriedades físicas já reportadas. A fundamentação teórica sobre a qual embasaremos o estudo das propriedades dielétricas será enfatizada no Capítulo 3, enquanto que o aparato experimental na obtenção das medidas será abordado no Capítulo 4. No Capítulo 5,

os resultados acerca das propriedades dielétricas e iônicas dos sistemas $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ puro e dopado com manganês serão apresentados e discutidos. Por fim, no Capítulo 6, apresentaremos as conclusões e as perspectivas que se apresentaram ao longo do estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS PIROCLOROS DO TIPO III-IV

Um óxido pirocloro ideal tem grupo espacial $Fd\bar{3}m$ com oito moléculas por célula unitária. A estrutura pirocloro possui quatro átomos cristalograficamente independentes, A, B, O e O', e é completamente descrita pelo parâmetro cúbico, a , e pela coordenada independente x do oxigênio situado no sítio 48f. Daí porque a fórmula geral destes óxidos ser também escrita como $A_2B_2O_6O'$. O maior cátion, A^{3+} (de $\sim 1 \text{ \AA}$ de raio iônico), tem coordenação oito em um ambiente escalenoedral, por vezes descrito como uma estrutura cúbica distorcida. O menor cátion, B^{4+} (de $\sim 0,6 \text{ \AA}$ de raio iônico), tem coordenação seis em uma geometria de antiprisma piramidal, também descrita como um octaedro distorcido. Contudo, os poliedros de oxigênio em torno dos cátions A e B nessa estrutura mudam de forma conforme o valor assumido por x e, por isso, a estrutura pode ser ainda descrita de muitas outras maneiras. Sabe-se, no entanto, que poliedros cúbicos e octaédricos perfeitos não coexistem na mesma estrutura. Isso acontece porque quando os primeiros existem, os octaedros distorcem em antiprismas piramidais e a estrutura final é fluorita, e se, por outro lado, octaedros estão presentes, os cubos transformam-se em escalenoedros e a estrutura assumida é pirocloro. Por haver quatro átomos não equivalentes é prática comum da literatura escolher as origens do sistema pirocloro sobre esses átomos. A origem mais utilizada, por sua vez, é aquela sobre o cátion B e, deste ponto em diante, esta convenção será adotada nesse trabalho. Como já foi dito, a estrutura pirocloro tem apenas um parâmetro posicional independente, o parâmetro x do oxigênio localizado no sítio 48f e, de acordo com a origem escolhida, há uma regra para a conversão nas outras três origens. A localização dos átomos, a simetria do sítio e as coordenadas atômicas da estrutura pirocloro são dadas na Tabela 1 [2].

Tabela 1 – Dados estruturais do pirocloro ($A_2B_2O_6O'$) com a origem situada no sítio B.

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
			$(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$
16A	16d	$\bar{3}m(D_{3d})$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
16B	16c	$\bar{3}m(D_{3d})$	$0,0,0; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$
			$x, \frac{1}{8}, \frac{7}{8}; \bar{x}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, \frac{3}{4} + x, \frac{7}{8}$
48O	48f	$mm(C_{2v})$	$\frac{1}{8}, x, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \bar{x}, \frac{7}{8}; \frac{1}{8}, \frac{1}{4} - x, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{3}{4} + x, \frac{7}{8}$
			$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, x; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \bar{x}; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4} - x; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{4} + x$
8O'	8b	$\bar{4}3m(T_d)$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$
			x para um octaedro regular: $0,3125 \left(\frac{5}{16}\right)$
			x para um cubo regular: $0,375 \left(\frac{3}{8}\right)$

Os valores de x para outras origens podem ser obtidas pelas seguintes relações:

$$x(A_0) = \frac{3}{4} - x(B_0), x(\square_0) = \frac{1}{2} - x(O'_0), x(O_0) = x(A_0) - \frac{1}{8}, x(\square_0) = \frac{5}{8} - x(A_0)$$

Em qualquer caso, x deve ser substituído por $\frac{1}{4} - x$.

Como salientado anteriormente, a maioria dos pirocloros organiza-se em uma estrutura cúbica, mas as estruturas tetragonal, romboédrica e triclínica também são possíveis. Em geral, os parâmetros de rede são da ordem de 10 Å, com o parâmetro x assumindo valores de 0,309 a 0,355. Embora nunca realizado experimentalmente, os valores limites de x são 0,3125 $\left(\frac{5}{16}\right)$ e 0,375 $\left(\frac{3}{8}\right)$ para a estrutura pirocloro, considerando que o cátion B esteja na origem do sistema. Quando x assume o primeiro valor, o íon B está inserido em um octaedro regular (não há simetria D_{3d}); e, o íon A situa-se em um sítio de coordenação oito, ligado a seis oxigênios do tipo O, sob a forma de um hexágono distorcido, e a dois oxigênios do tipo O', com os quais forma um eixo perpendicular ao plano do referido hexágono. E, quando x assume o segundo valor, o íon A encontra-se em um sítio coordenado por oito átomos (não há simetria D_{3d}) for-

mando um cubo regular, enquanto o íon B situa-se em um antiprisma trigonal (octaedro distorcido). Em outras palavras, o cátion B está situado no centro de um cubo de oxigênios sem dois dos oxigênios da diagonal do poliedro. Essa descrição dos poliedros de oxigênio em torno dos cátions A e B foi representada na Figura 1.

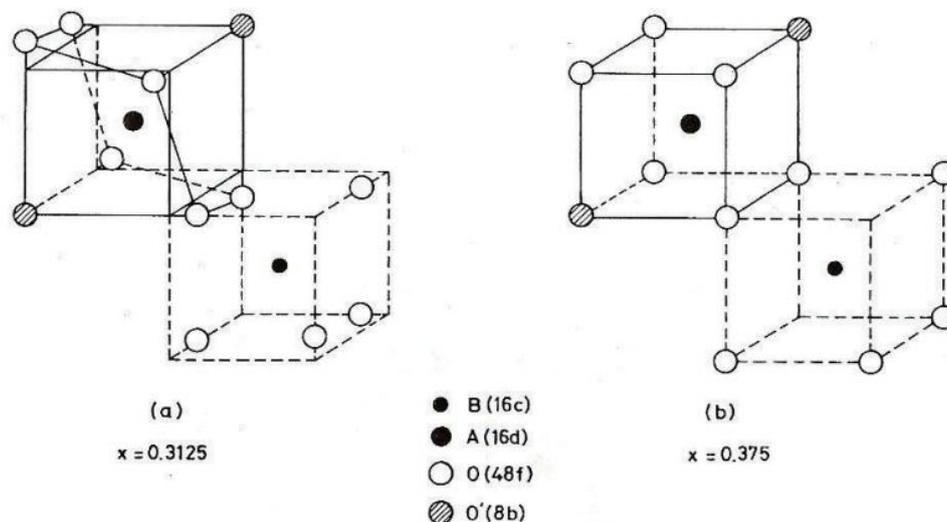


Figura 1 – Configuração dos poliedros de coordenação em torno dos íons A e B no $A_2B_2O_6O'$. Em (a) o parâmetro posicional $x = 0,3125$ e o íon B situa-se no centro de um octaedro regular. Em (b), $x = 0,3750$ e o íon A situa-se no centro de um cubo regular [2].

Em um pirocloro ideal, o tamanho das seis ligações entre os átomos B – O são iguais, enquanto que o íon A faz seis ligações de mesmo comprimento com os oxigênios do tipo O e duas de outro comprimento com os oxigênios do tipo O'. O tamanho da ligação entre os átomos A – O' é sempre menor que o da ligação entre os átomos A – O para qualquer valor de x , exceto se $x = 0,375$, quando as distâncias entre os átomos nas ligações A – O e A – O' passam a ser iguais. Além disso, há duas ligações atômicas do tipo O – O, duas O' – O' e uma O – O'; e, as ligações entre os átomos A – A, B – B e A – B são equivalentes. Quanto aos ângulos das ligações atômicas, há dois do tipo O – B – O, um O' – A – O e um O – A – O. Ademais, um ângulo raso é formado entre os átomos na ligação O' – A – O', um tetraédrico, entre os átomos na ligação A – O' – A, e um por volta de 132° , entre os átomos na ligação B – O – B. O ângulo entre os átomos na ligação A – O' – A é sempre tetraédrico independente do valor de x , enquanto o ângulo entre os átomos na ligação B – O – B é tetraédrico para $x = 0,375$ (estrutura fluorita como será discutido mais adiante) e aumenta com a diminuição de x , se estiver em uma estrutura pirocloro. Abaixo são apresentados os dados estruturais (distâncias interatômicas e ângulos de ligação) de alguns estannatos reproduzidos de alguns trabalhos [34-37].

Tabela 2 – Dados estruturais de alguns estannatos ($A_2Sn_2O_7$) de estrutura pirocloro.

Parâmetros Estruturais	Íons A														
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Bi
Distâncias (em Å)															
Sn – O	2,074	2,063	2,060	2,054	---	2,048	2,047	2,050	2,042	2,042	2,040	2,0398	2,0401	2,043	2,062
A – O ^a	2,3167	2,295	2,288	2,2756	2,2677	2,27	2,257	2,251	2,246	2,2401	2,236	2,2310	2,2282	2,2457	2,321
A – O	2,629	2,589	2,576	2,554	---	2,537	2,516	2,499	2,497	2,485	2,475	2,4633	2,4559	2,495	2,661
O – O	2,766	---	---	2,700	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2,649	---
O – O	3,080	---	---	3,096	---	---	---	---	---	---	---	---	---	3,124	---
O – O'	3,173	---	---	3,066	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2,977	---
O – O'	3,816	---	---	3,742	---	---	---	---	---	---	---	---	---	3,687	---
O' – O' ^b	4,6344	4,5901	4,5757	4,5509	4,5354	4,5267	4,5135	4,5024	4,4915	4,4819	4,4713	4,4620	4,4564	4,4913	4,6430
Sn – Sn ^c	3,7832	3,7478	3,7360	3,7158	3,7031	3,6960	3,6854	3,6762	3,6674	3,6893	3,6508	3,6434	3,6388	3,6672	3,7910
Ângulos (em °)															
O – Sn – O	96,47	97,80	97,45	97,80	---	---	98,61	99,10	98,64	99,24	99,48	99,76	99,96	99,06	95,14
O – Sn – O	83,8	---	---	82,2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	80,6	84,9
Sn – O – Sn	131,61	130,51	130,12	129,7	---	128,8	128,32	127,48	127,80	127,33	126,97	126,5	126,19	127,62	133,60
O – A – O	63,3	---	---	63,8	---	---	---	---	---	---	---	---	---	64,4	63,0
A – O – A	92,03	92,74	92,68	97,8	---	98,3	94,16	94,71	94,50	94,82	95,07	95,38	95,60	94,62	---
O' – A – O	79,4	---	---	78,6	---	---	---	---	---	---	---	---	---	77,3	79,9
O – O' – O	45,4	---	---	45,4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	45,2	---

^a $\left(\frac{\sqrt{3}}{8}\right) a_0$; ^b $\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right) a_0$; ^c $\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right) a_0$. Onde a_0 é o parâmetro de rede.

Pannetier e Lucas [38], por outro lado, resumiram em um diagrama a variação destes ângulos e distâncias em termos da coordenada independente x do oxigênio situado no sítio 48f, conforme pode ser visto na Figura 2.

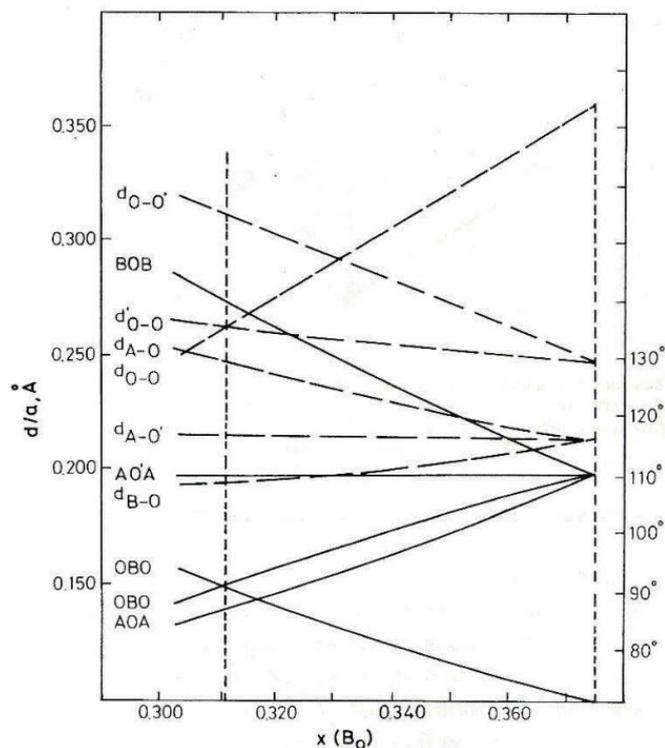


Figura 2 – Variação das distâncias com relação ao parâmetro de rede a (linhas tracejadas) e dos ângulos em função da coordenada independente x do oxigênio situado no sítio 48f.

A estrutura pirocloro pode ser descrita de muitas maneiras e isso porque os poliedros de coordenação em torno dos cátions A e B mudam de forma com o valor de x . Não existe, porém, uma maneira simples que descreva todos os pirocloros e as peculiaridades inerentes a cada um dos mesmos.

Byström [39] e outros [40-42], por exemplo, descreveram o pirocloro como o entrelaçamento de duas redes, conforme mostra a Figura 3. A rede do A_2O' , isoestrutural àquela da anticristobalita¹ Cu_2O , apresenta cátions A duplamente coordenados e ânions O' de coordenação quatro. E, a rede B_2O_6 consiste de octaedros $[BO_6]$, que compartilhando vértices, possibilitam a formação de grandes cavidades hexagonais, como mostrado na Figura 3, ocupadas perpendicularmente ao centro pela rede A_2O' . Os íons A estão posicionados no mesmo plano des-

¹ O prefixo “anti-” no termo anticristobalita refere-se ao fato de que ânions e cátions permutam de sítios. Assim, comparada à estrutura β -cristobalita (SiO_2), os cátions A ocupam as posições dos oxigênios e os ânions O' ocupam as posições dos íons Si.

tas cavidades e, têm, no fim das contas, coordenação oito, incluindo os oxigênios da rede A_2O' situados acima e abaixo do anel hexagonal distorcido.

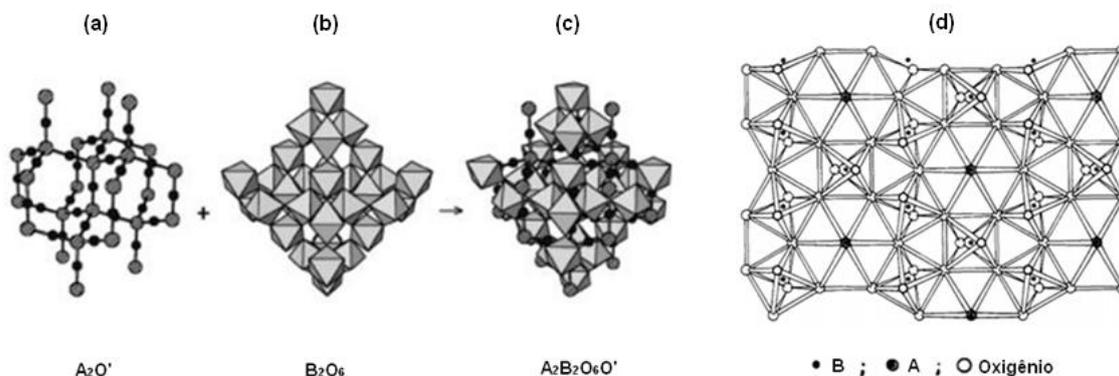


Figura 3 – Descrição da estrutura das redes (a) A_2O' e (b) B_2O_6 e do (c) emaranhamento das mesmas formando a estrutura pirocloro $A_2B_2O_6O'$. As esferas grandes hachuradas no A_2O' representam os íons O' , enquanto que as esferas pretas menores representam os íons A [1]. Em (d) apresenta-se a estrutura pirocloro baseada no compartilhamento de vértices dos octaedros BO_6 . O centro dos hexágonos nessa última descrição exibe uma sobreposição de um cátion A e dois ânions O' [40].

A descrição dos pirocloros como o entrelaçamento das redes A_2O' e B_2O_6 é apropriada quanto mais distorcido for o cubo em torno do cátion A. É por isso que esta perspectiva encaixa-se bem no perfil dos pirocloros do tipo $\square AB_2O_6\square$ e $A_2B_2O_{7-x}\square_x$, sendo \square uma vacância, pois a rede octaedral BO_6 constitui a espinha dorsal dessa estrutura. Como a maioria dos pirocloros II-V tem o parâmetro x próximo do valor de 0,3125, esta descrição é apropriada para esses compostos. Uma desvantagem do modelo é que ele aparentemente não dá importância à natureza dos íons A e O' , e prevê que a estrutura pirocloro sempre é formada independentemente dos íons nos sítios A e O' [2].

Aleshin e Roy [43] e Longo *et al.* [44,45], por outro lado, descreveram os pirocloros segundo uma estrutura fluorita (CaF_2) deficiente de ânions, conforme a Figura 4. Nesta abordagem, os íons A e B constituem uma rede FCC (do inglês, *Face Centered Cubic*) e os oxigênios inserem-se nos interstícios tetraédricos do arranjo de cátions. Tais cátions são organizados em linhas $[110]$ alternadas a cada dois planos $[001]$ e em linhas $[\bar{1}00]$ alternadas nos planos $[001]$ remanescentes.

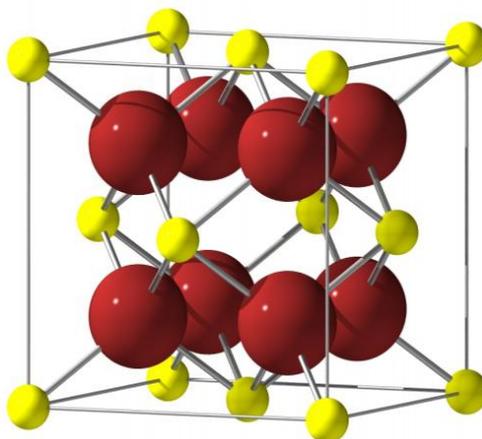


Figura 4 – Célula unitária da estrutura fluorita CaF_2 . As esferas amarelas marcam as posições dos cátions e as vermelhas, dos ânions.

Embora os sítios tetraédricos de uma fluorita sejam cristalograficamente equivalentes, não se pode afirmar o mesmo quando se descreve o pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ segundo tal estrutura. Neste caso, existem três sítios tetraédricos distintos: o do oxigênio O (48f), que tem dois cátions A e dois cátions B como vizinhos mais próximos; o da vacância de oxigênio (8a), que tem quatro cátions B como vizinhos mais próximos; e, do oxigênio O' (8b) possuindo quatro cátions A como vizinhos mais próximos. Essa descrição é dada na Figura 5.

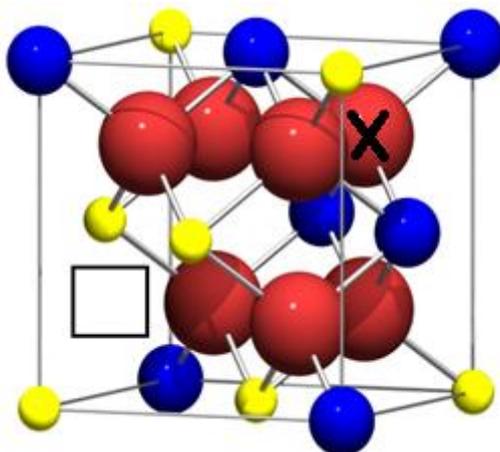


Figura 5 – Célula unitária do pirocloro descrita segundo uma estrutura fluorita. As esferas azuis representam os cátions trivalentes A, as amarelas, os cátions tetravalentes B, e as vermelhas, os ânions divalentes O ou O'. O quadrado no canto inferior esquerdo representa o sítio 8a, da vacância de oxigênio, enquanto que a esfera vermelha marcada com um X representa o oxigênio O'.

Os cátions na primeira vizinhança da vacância de oxigênio são blindados eletrostaticamente entre si devido a um deslocamento dos oxigênios do sítio 48f, em relação ao centro dos

interstícios tetraédricos em que se encontram, na direção dos dois cátions B a que se ligam. Os oxigênios do sítio 48f, inicialmente em $x=0,375$, deslocam-se para a posição $x=0,3125$ possibilitando aos cátions B situarem-se em octaedros regulares que compartilham vértices ao longo da direção [110], como previamente explicado. Ao mesmo tempo o ângulo formado entre os átomos na ligação B – O – B formado ao longo das linhas aumenta de $109,28^\circ$ para 132° , aproximadamente. Os oxigênios do sítio 8b permanecem equidistantes dos quatro cátions A mais próximos. Embora a descrição segundo a estrutura fluorita seja simples, ela é adequada para valores na vizinhança de $x=0,375$, o que ocorre quando os raios dos íons no sítio B são grandes como nos zirconatos ($A_2Zr_2O_6O'$).

Pannetier e Lucas [38] propuseram ainda uma descrição baseada no emaranhamento de duas redes tetragonais. Partindo da rede B_2O_6 eles perceberam que a mesma contém intrinsecamente uma unidade de maior simetria, o tetraedro regular B_4 com centro vacante (sítio 8a). Tal poliedro forma um arranjo tridimensional tal como observado na cristobalita (SiO_2), onde os cátions B ocupam a posição dos oxigênios e o Si está ausente do sítio central do tetraedro SiO_4 . Como dois tetraedros compartilham um mesmo vértice, a fórmula da rede é dada por $B_{4/2}\square O_6$, sendo \square uma vacância, conforme ilustrado na Figura 6. A rede que se emaranha a esta última tem fórmula A_2O' e é similar à estrutura anticristobalita Cu_2O , com os cátions A ocupando os vértices de tetraedros regulares, que também compartilham vértices, e ânions O' (sítio 8b) nos centros dos mesmos. Unidas, as redes $A_{4/2}O'$ e $B_{4/2}\square O_6$ constituem o composto $A_2B_2O_6O'$. Para ir de uma a outra rede é necessário realizar uma translação de $a/2$ em uma das direções [100], [010], [001] da simetria cúbica. Os cátions B encontram-se na intersecção de dois tetraedros e, ao mesmo tempo, no centro de um octaedro distorcido de oxigênios (Figura 6c). Tal distorção depende do parâmetro posicional x do oxigênio, isto é, para $x=0,3125$ o octaedro é regular, e valores maiores ou menores que este, o octaedro é comprimido ou dilatado ao longo do eixo de simetria de ordem 3.

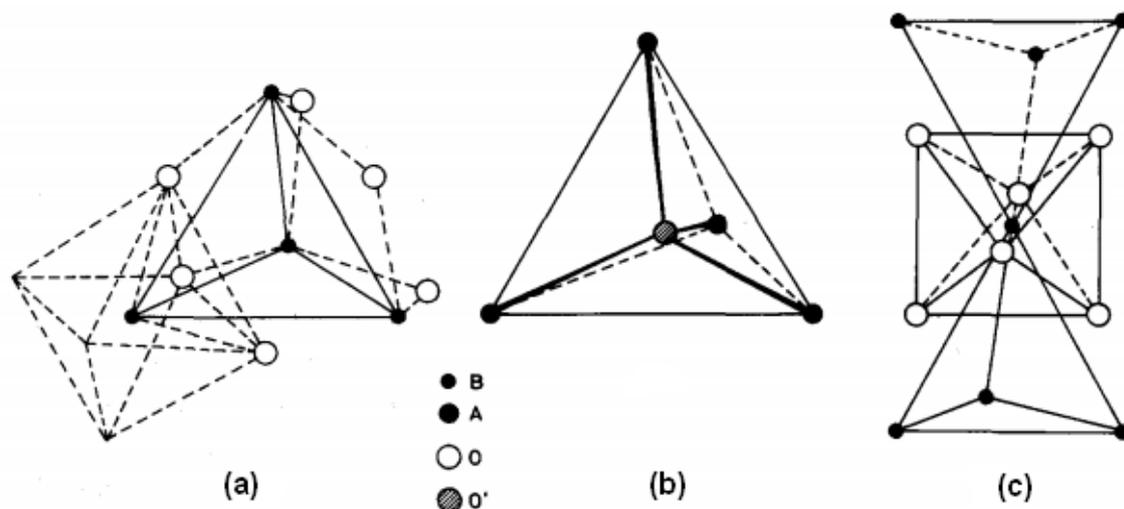


Figura 6 – Descrição da estrutura pirocloro $A_2B_2O_6O'$ baseada no emaranhamento das redes tetraédricas (a) $B_{4/2}O_6$ e (b) $A_{4/2}O'$. (c) O cátion B é compartilhado por dois tetraedros $B_{4/2}O_6$ e situa-se em um ambiente octaédrico de oxigênios.

Na descrição acima, as distâncias das ligações entre os átomos A – A e B – B não dependem da coordenada x do oxigênio no sítio 48f, mas os poliedros de coordenação dos íons A e B dependem. O modelo apresenta algumas vantagens, a saber: o ânion O' sofre hibridização sp^3 , o que é coerente com a descrição tetraédrica A_4O' ; as distorções da estrutura pirocloro em relação à simetria cúbica são semelhantes àsquelas observadas em diversos polimorfos SiO_2 ; a ocupação do sítio 16d com íons de configuração eletrônica d^{10} , que geralmente sofrem hibridização sp^3 , torna a ligação entre os átomos A – O' mais forte que a ligação entre os átomos A – O, aumentando-a e gerando valores menores para x (em alguns casos menores que 0,3125, como acontece no $Cd_2Re_2O_7$ que possui $x=0,309$ [46]). A desvantagem do modelo, no entanto, é que ele não prevê adequadamente a formação de pirocloros com defeitos como o $\square AB_2O_6\square$ e o $A_2B_2O_6O'_{1-x}\square_x$ ($0,0 < x < 1,0$).

O pirocloro com defeito do tipo $A_2B_2O_6O'_{1-x}\square_x$ ($0,0 < x < 1,0$) poderia ser obtido retirando oxigênios dos sítios 8b de um pirocloro estequiométrico, o que levaria à estrutura $A_2B_2O_6$ ou ABO_3 . Contudo, tal remoção colocaria os cátions A muito próximos através das vacâncias nos sítios 8b e a estrutura colapsaria devido à repulsão eletrostática. Isso não acontece com os cátions B expostos através das vacâncias dos sítios 8a, pois os oxigênios dos sítios 48f provocam uma blindagem do efeito ao deslocarem-se por x na direção dos cátions B. Além disso, apesar da maioria dos compostos ABO_3 cristalizar na estrutura perovskita, alguns ado-

tam a estrutura cúbica pirocloro. Algumas explicações já foram elaboradas para justificar a estabilidade dos pirocloros ABO_3 . De acordo com Longo *et al.* [44,45] os níveis virtuais de energia das vacâncias são comparáveis ao níveis 6s e 6p dos cátions A. Híbridos e misturados com os níveis virtuais das vacâncias, estes níveis promovem a ligação entre cátions A e vacâncias 8b, o que os autores denominaram de “ligação mediada por armadilha”. Isso provoca uma polarização dos cátions A pelas vacâncias e, por sua vez, a estabilização das ligações entre os átomos A – A. Nesse sentido, as vacâncias 8b devem exibir uma densidade eletrônica expressiva e isto foi demonstrado no caso do $Pb_2Ru_2O_6$ [44,45]. A estabilidade dos pirocloros ABO_3 também poderia ser justificada observando o modelo de rede da estrutura pirocloro ideal. Nesta estrutura, a rede básica é constituída de $B_{4/2}\square O_6$, e a secundária de $A_{4/2}O'$, que apesar de emaranhada com a primeira, não interage fortemente com ela. Assim, vacâncias nos sítios dos íons A e/ou O' não impedem à estabilização da estrutura $A_2B_2O_6\square'$ ou $A\square B_2O_6\square'$. Sleight [47] ofereceu ainda outra explicação para a existência da estrutura pirocloro ABO_3 frente à estrutura perovskita baseado na eletropositividade dos cátions A e B. Quando os cátions não são muitos eletropositivos, como nos compostos $PbRuO_3$ [44,45], $BiRhO_3$ [48] e $AgSbO_3$ [47], a estrutura pirocloro ocorre porque a ligação metal oxigênio tem caráter mais covalente e, o oxigênio faz quatro ligações do tipo sp^3 com o cátion A. Todavia, se os cátions A e B são razoavelmente eletropositivos, como nos compostos $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $Ag(Nb,Ta)O_3$ [49], a estrutura perovskita ocorre e o oxigênio passa a ter coordenação seis.

O outro grupo de pirocloros com defeitos tem fórmula geral AB_2X_6 ($X=O$ e/ou F) e Babel *et al.* [50,51] foram os primeiros a identificá-lo. O íon A, geralmente um cátion monovalente, quando de pequeno raio iônico, permite a entrada de H_2O na rede, como acontece nos pirocloros $AMWO_6 \cdot H_2O$ ($A=Li, Na, Ag; M=Nb, Ta, Sb$) [52,53], $KOs_2O_6 \cdot nH_2O$ ($0,0 < n < 0,1$) [54]. O íon B pode ser qualquer cátion desde que possua tamanho e estado de oxidação adequado e possa admitir coordenação octaédrica. A estrutura pode ser descrita como uma rede de octaedros B_2O_6 compartilhando os vértices, tal como na estrutura pirocloro ideal, com os íons A ocupando total ou parcialmente os sítios 16d, 8b ou 32a (ou 96g em alguns casos). Situados nos sítios 16d, a fórmula adotada pelo composto é $A\square B_2O_6\square'$; se nos sítios 8b, $\square B_2O_6A'$; e, se nos sítios 32a, $A\square B_2O_5F$. A preferência por um sítio ou outro depende do tamanho, da carga e da polarizabilidade do cátion A.

Os pirocloros II-V, isto é, de fórmula geral $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$, são menores em número comparativamente aos pirocloros III-IV. Isto ocorre porque a disponibilidade de cátions A^{2+} e B^{5+} é

menor que a de cátions A^{3+} e B^{4+} para formar pirocloros cúbicos. Na Figura 7 é apresentado um panorama de possíveis substituições nos sítios dos cátions e também dos ânions nos pirocloros II-V. O íon vanádio V^{5+} , sob condições normais, raramente assume coordenação maior que cinco em óxidos e, por isso, técnicas de alta pressão são usadas para estabilizá-lo em coordenação sêxtupla nos pirocloros II-V. Quando o sítio B é ocupado por um metal precioso, fases não estequiométricas ($A_2B_2O_{7.6}$) são obtidas. Em compostos de estanho, além dos íons Sn^{2+} nos sítios A podem-se encontrar íons Sn^{4+} nos sítios B. O raio iônico relativo ou a razão R do raio iônico entre os cátions A^{2+} e B^{5+} , $R = r_A^{2+}/r_B^{5+}$, nos pirocloros II-V não é tão bem definido quanto nos pirocloros III-IV, mas se pode dizer que ele está entre 1,40 e 2,20 [2].

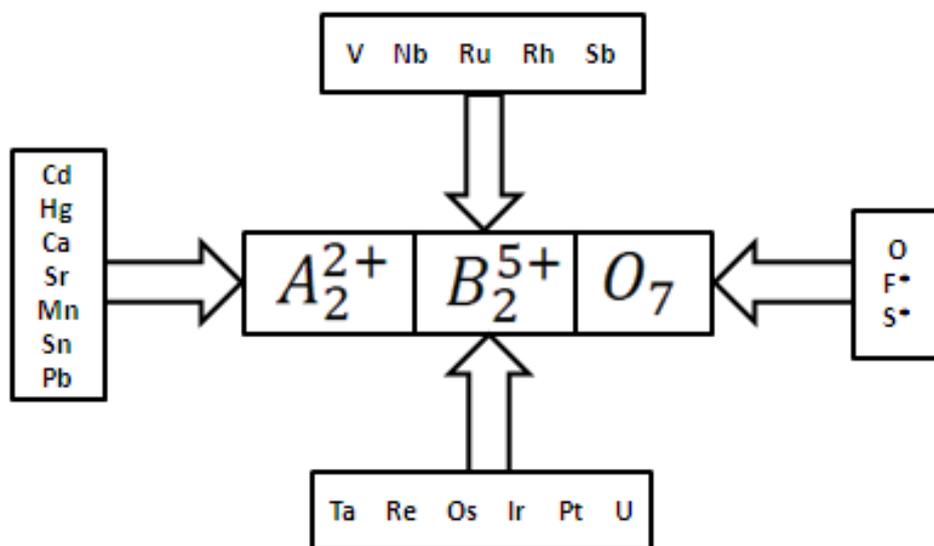


Figura 7 – Substituições possíveis nos sítios A e B dos pirocloros $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$. Para *, a substituição é apenas parcial.

Desde a descoberta da ferroeletricidade no niobato de cádmio ($Cd_2Nb_2O_7$) por Cook & Jaffe [24,55], este tem sido o composto mais estudado dentre os pirocloros II-V. No estado ferroelétrico, o referido óxido exibe uma curva de histerese no gráfico da polarização vs. campo elétrico, geração de segundo harmônico e perda do centro de inversão. Como os íons A e B estão presentes no $Cd_2Nb_2O_7$ em seus maiores estados de oxidação possíveis, espera-se que o mesmo seja diamagnético, isolante e dielétrico [2]. A constante dielétrica exibe ainda comportamento tipo Curie-Weiss. Além disso, alguns autores [56,57] concordam que o $Cd_2Nb_2O_7$ tenha duas ou três transições de fase no intervalo de 183 K a 200 K.

A maioria dos pirocloros é do tipo III-IV ($A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$), o que se deve ao fato de que a disponibilidade de cátions A^{3+} e B^{4+} com raios iônicos adequados é maior para formar este tipo

de pirocloro. A Figura 8 apresenta, de maneira sucinta, as possíveis substituições nos sítios ocupados pelos íons A^{3+} e B^{4+} deste tipo de pirocloros.

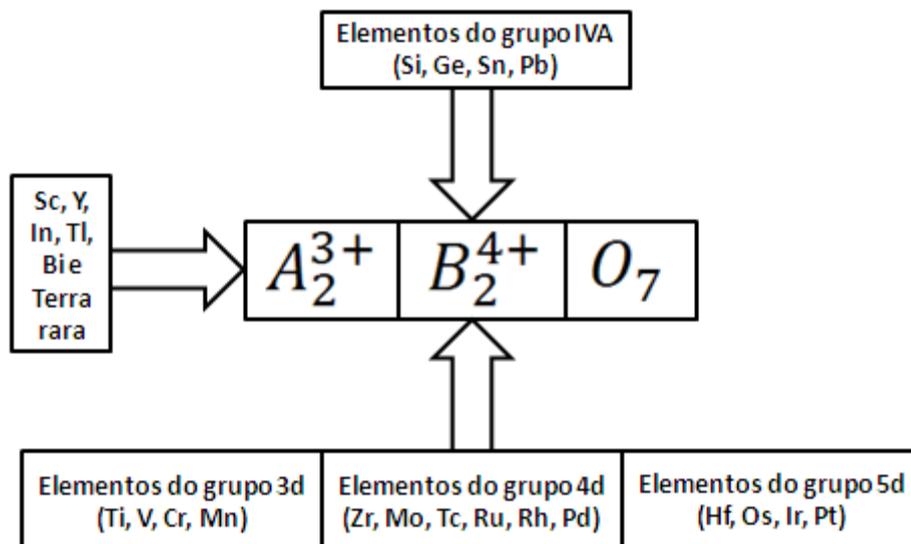


Figura 8 – Substituições possíveis nos sítios A e B dos pirocloros do tipo III-IV [2].

O raio iônico relativo dos cátions A^{3+} e B^{4+} , $R = r_A^{3+}/r_B^{4+}$, a coordenada do oxigênio no sítio 48f (x) e a neutralidade de cargas são variáveis que controlam a estabilidade e a formação desses pirocloros. À pressão atmosférica, os pirocloros III-IV são formados desde que $1,46 (r_{Ga}/r_{Zr}) \leq R \leq 1,80 (r_{Sm}/r_{Ti})$, mas alguns autores [58-61] propõem que este valor pode ser estendido até 2,30, em condições especiais de temperatura. Scheuneman & Muller-Buschbaum [62] sugerem o intervalo de $1,97 \leq R \leq 2,24$ a uma estrutura denominada pseudo-pirocloro. Os diferentes intervalos para a razão do raio iônico sugeridos pela literatura não são coincidentes e se deve à tabela de raios iônicos adotada em cada caso. Os dados aqui expostos para os valores admissíveis de R na estrutura pirocloro são reproduzidos do artigo do Subramanian *et al.* [2], o qual se baseia no trabalho de Shannon [63]. A Figura 9 apresenta um diagrama do campo de estabilidade dos pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, considerando os raios iônicos dos cátions A^{3+} e B^{4+} . Deve-se observar que a síntese de alguns pirocloros III-IV só acontece sob altas pressões, mesmo que a variável R esteja dentro do intervalo supracitado.

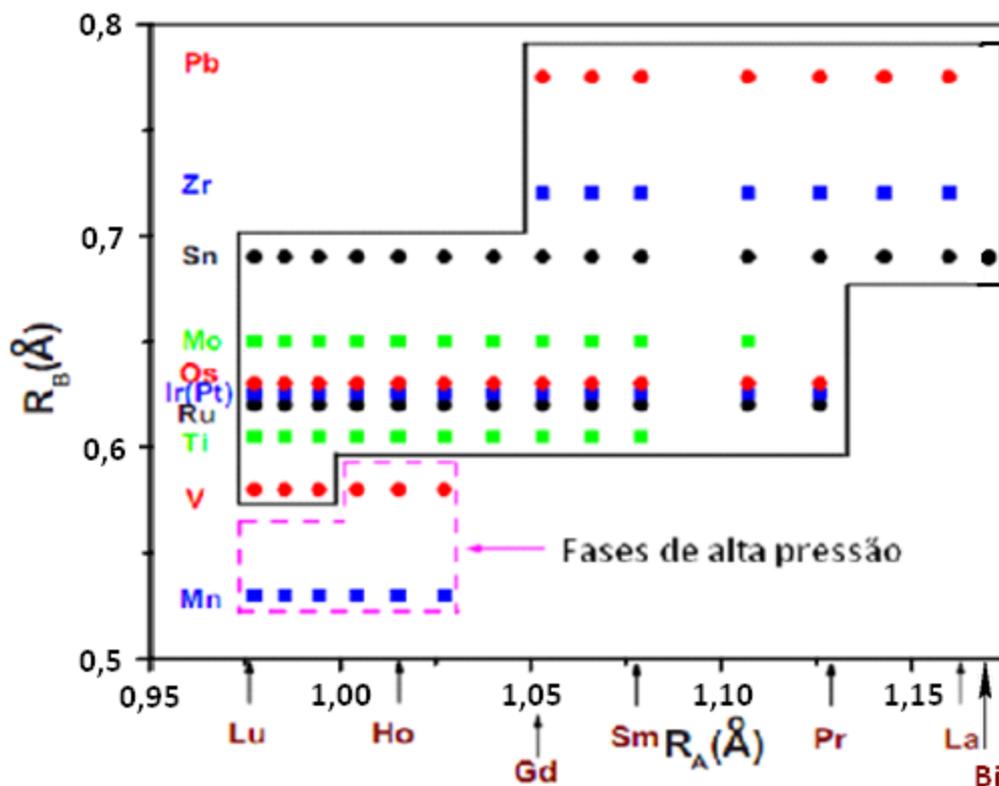


Figura 9 – Campo de estabilidade dos pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Os compostos formados à pressão ambiente são destacados na parte superior e aqueles formados sob pressão maior que um 1 atm, inferiormente [64]. A série de compostos com $B = Pt, Pb$ também é formada com sob alta pressão, exceto o $La_2Pb_2O_7$ que é sintetizado sob condições normais.

A coordenada independente do oxigênio no sítio 48f, x , como já foi explicado anteriormente, encontra-se no intervalo geométrico $0,3125 \leq x \leq 0,375$, e desvios encontrados na literatura em relação a estes valores devem-se à escolha do íon como origem do sistema cristalino (ver Tabela I) ou à adoção de valores experimentais para estabelecer os limites do intervalo. Contudo, devido às limitações de simetria do grupo espacial $Fd\bar{3}m$ em que os pirocloros cristalizam, os valores extremos do intervalo geométrico de x nunca podem ser atingidos [65].

Como observado na Figura 8 apenas quatro elementos dentre os elementos de transição de configuração eletrônica 3d podem formar compostos de pirocloros III-IV quando situados no sítio do cátion B^{4+} , a saber: Ti, V, Cr, Mn. A síntese de pirocloros com Ti e V acontece à pressão ambiente, enquanto a dos últimos exige pressão elevada. Os pirocloros de titânio e lantanídeos (Ln^{3+}), $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln=Sm-Yb$ e Y), foram primeiramente reportados por Roth [66] e estudados em detalhe por Brixner [67] e Knop *et al.* [40,68]. Os parâmetros de rede do $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln=Sm-Lu$ e Y) decrescem à medida que o raio do cátion Ln^{3+} decresce [2,69]. Compostos do tipo $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln=La-Nd$) não cristalizam na estrutura pirocloro ideal, o que é espe-

rado uma vez que os mesmos têm valores de R , entre 1,83 e 1,92, fora, portanto, do intervalo de estabilidade dos pirocloros. De fato, trabalhos recentes na literatura afirmam que esses últimos compostos têm estrutura monoclinica [70,71] e são também ferroelétricos [72]. Além disso, o $\text{Sc}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [73], analisado por difração de nêutrons, tem estrutura fluorita com defeito, enquanto que o $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ assume a fase pirocloro sob condições especiais de temperatura [74]. Uma tentativa de sintetizar $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, onde $\text{A}=\text{In}$, Cr e Mn , já foi realizada [68] sem sucesso, e outros trabalhos nesse sentido não são conhecidos.

Pirocloros com titânio são substâncias refratárias com elevados pontos de fusão (1560°C-2000°C) e, como o cátion Ti^{4+} não apresenta elétrons no subnível d e o cátion Ln^{3+} apresenta elétrons no subnível f , mas internamente, não é esperado que os compostos apresentem condutividade eletrônica em temperaturas ordinárias [2]. De fato, eles são isolantes e têm resistividade a 300 K aproximadamente igual a $10 \text{ G}\Omega$ [2]. Apesar de exibirem elevadas constantes dielétricas (60-70 a 300 K), nenhuma evidência de ferroeletricidade foi encontrada nos espécimes com Sm e Er no intervalo de temperaturas entre 4,2 K e 300 K [67,68]. Estudos mostram ainda que o $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com $\text{Ln} = \text{Dy}$, Ho , Er e Yb ordenam antiferromagneticamente com $T_N = 1,4$, $1,3$, $1,25$ e $0,21$ K, respectivamente [75-79].

O espectro de transmissão no infravermelho (IR), na região de $1600\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$, do $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ já foi reportado por muitos trabalhos [68,80,81] e, a característica marcante é a presença de sete bandas bem resolvidas na maioria dos casos. Um panorama similar é apresentado por outros pirocloros III-IV, com $\text{B}^{4+} = \text{Ti}$, Zr , Hf , Sn ou Pt ; mas, os melhores espectros, dentre os compostos $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, são obtidos para platinatos e estanatos. Além disso, na série $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ as terras raras mais leves têm espectros mais bem definidos que as terras raras mais pesadas. Basicamente três fatores influenciam a localização dos máximos das bandas, a saber: o raio do cátion A^{3+} , a massa do elemento A e a ocorrência do mesmo no grupo IIIA ou IIIB (lantânídeos). A associação detalhada das sete bandas com suas respectivas vibrações da rede já foi efetuada por alguns autores [82,83] e, do maior para o menor número de onda representam, respectivamente, o estiramento da ligação entre os átomos B-O , o estiramento da ligação entre os átomos $\text{A-O}'$, o estiramento da ligação entre os átomos A-O , o dobramento da ligação entre os átomos O-B-O , o estiramento da ligação entre os átomos A-BO_6 , o dobramento de O-A-O e o dobramento de $\text{O}'\text{-A-O}'$.

Entre os pirocloros vanadatos, o primeiro composto identificado foi o $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [84,85] e, posteriormente, foram estabelecidas condições de formação para a série $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tm}$, Yb e Lu) bem como as propriedades físicas relevantes [86-90]. Fases com $\text{Ln} = \text{Dy-Er}$ e Y foram

obtidas, mais tarde, sob elevadas pressão e temperatura [91-93], mas não são conhecidos espécimes com Ln = La-Tb. Pelo critério de estabilidade da razão do raio (R), a existência de pirocloros vanadatos com Ln = Dy-Lu e Y é perfeitamente compatível [88], mas para os da série com Ln = La-Tb não.

Estudos de condutividade e de efeito Seebeck [88] no $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$, com Ln = Tm, Yb e Lu, de 77 K a 300 K mostraram que estes materiais são semicondutores. Além disso, estes materiais exibem possivelmente uma mudança no comportamento semicondutor (de caráter extrínseco para intrínseco) a 273 K e energia de ativação a altas temperaturas igual a 0,42 eV. Os membros da série $\text{Ln}_2\text{V}_2\text{O}_7$, com Ln = Tm, Yb e Lu, são semicondutores ferromagnéticos com temperatura de Curie variando de 70 K a 75 K [84,88,94].

Fujinaka *et al.* sintetizaram os pirocloros $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, com A = Tl, Y e B = Cr, Mn [95], sob alta pressão de oxigênio e elevada temperatura. No entanto, só o $\text{Y}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foi obtido na forma pura. Mais tarde, várias fases de $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, com A = Sc, Y, In, Tl e Tb – Lu, foram obtidas sob elevadas temperatura e pressão [96,97]. Medidas elétricas [80] mostram ainda que o $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ são isolantes, enquanto o $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ é semicondutor com energia de ativação igual a 0,09 eV. Medidas magnéticas [95] indicam que o $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ e $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ são paramagnéticos. O $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ é também ferromagnético com temperatura de Curie igual a 117 K [80] e apresenta magnetorresistência gigante (MRG) [98-100].

De acordo com a Figura 8, os elementos (de transição 4d) Zr, Mo, Tc, Ru, Rh e Pd originam pirocloros III-IV. Dentre estes pirocloros, os compostos à base de ródio ou paládio são obtidos sob elevadas pressões e temperaturas.

Os pirocloros de zircônio $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La-Gd) têm a estrutura cúbica pirocloro, mas esta é estável em temperaturas ordinárias, pois em temperaturas $> 1500^\circ\text{C}$ eles sofrem uma transição de ordem-desordem assumindo a estrutura fluorita com defeito [101]. É sabido ainda que os pirocloros zirconatos, em especial o $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, são extremamente estáveis sob ambientes radioativos de alta e baixa energia [102]. Isto acontece porque a estrutura destes materiais consegue reter quantidades consideráveis de actínídeos e lantanídeos [103,104]. Essa qualidade é importante para a construção de reservatórios seguros para o descarte de lixo nuclear. O $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, por outro lado, é importante porque tem grande solubilidade de elementos transurânicos que, junto com os produtos da fissão nuclear, são os principais constituintes do lixo nuclear de alta atividade radioativa; e, possui grande durabilidade química em água [105]. Estudos de irradiação de feixe de íons no pirocloro $(\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0,1, 0,2, 1,0$)

mostraram que o composto é suscetível à amorfização e que a estabilidade do composto aumenta com a dopagem de íons Ce^{4+} no sítio do cátion A^{3+} [106].

Como tais compostos não possuem elétrons no subnível d espera-se que os mesmos sejam isolantes, mas condução iônica (de oxigênio) em altas temperaturas já foi observada no $Ln_2Zr_2O_7$, com $Ln = Sm$, e com $Ln = Nd$ e Gd [107-109]. A aplicação da técnica de espectroscopia de impedância nos pirocloros $Gd_2(Zr_{1-x}Nb_x)_2O_{7+x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [110], $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ ($0,2 < x < 1,0$) [111] e $(Sm_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$ ($0 < x < 0,3$) [112] revelou que a condutividade elétrica em altas temperaturas (≥ 623 K) obedece a equação de Arrhenius e que ela cresce com a temperatura. A mesma técnica constatou que a condutividade do $Gd_2(Zr_{1-x}Nb_x)_2O_{7+x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) sob atmosfera de hidrogênio é maior que aquela sob ar, mostrando que a dopagem de Zr^{4+} por Nb^{5+} eleva a condução protônica frente à condução iônica de oxigênio. A condução nos pirocloros $(Gd_{1-x}Eu_x)_2Zr_2O_7$ ($0,2 < x < 1,0$) e $(Sm_{1-x}Y_x)_2Zr_2O_7$ ($0 < x < 0,3$) é, por outro lado, iônica (de oxigênio) e tem uma parcela desprezível de condução eletrônica. Um trabalho de modelagem computacional usando o código CASCADE corrobora a análise anterior ao afirmar que a condução em pirocloros $A_2B_2O_7$ ($A = Gd, Y; B = Zr, Ti$) acontece pelo mecanismo de saltos de vacâncias entre os sítios 48f [113].

A técnica de fotoluminescência também já foi realizada em uma série de zirconatos nanocristalinos $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Eu$ e Y) e revelou ser satisfatória para estimar, entre outras propriedades, o grau de desordem na estrutura $A_2B_2O_7$ (da estrutura pirocloro para a estrutura fluorita) [114].

Observa-se ainda que os picos nos espectros IR [80,115] e Raman [115-117] ($600\text{ cm}^{-1} - 50\text{ cm}^{-1}$) alargam-se ou desaparecem, se as bandas são fracas, à medida que o íon terra-rara muda de La até Gd. Isto é uma consequência direta da diminuição da estabilidade dos compostos na fase pirocloro no sentido $La \rightarrow Gd$ (a razão entre os raios iônicos do Gd^{3+} e Zr^{4+} tem valor igual a 1,46 e, portanto, encontra-se no extremo inferior do intervalo para a estabilidade dos pirocloros III-IV). As três bandas mais fortes no espectro Raman do $Ln_2Zr_2O_7$, na região $395\text{ cm}^{-1} - 525\text{ cm}^{-1}$, foram associadas ao estiramento das ligações entre os átomos $Ln - O$ e $Zr - O$, enquanto o pico mais agudo e de menor frequência (300 cm^{-1}), ao dobramento da ligação entre os átomos $O' - Zr - O'$. Estas quatro bandas são os modos $4F_{2g}$ facilmente distinguidos no espectro Raman, em oposição aos modos ópticos A_{1g} ($\sim 750\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$) e E_g ($\sim 590\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$) que têm geralmente baixa intensidade.

Shin-ike *et al.* [88] sintetizaram e estudaram algumas propriedades físicas do $Ln_2Nb_2O_7$ ($Ln = Tm, Yb$ e Lu). Eles constataram que estes pirocloros são semicondutores do tipo N e pa-

ramagnetos no intervalo de temperaturas investigado (90 K – 300 K). Os pirocloros niobatos $\text{Ln}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Ln = Er, Tm e Lu) também foram obtidos através da técnica de fusão a arco dos óxidos Ln_2O_3 e NbO_2 [2]. Entretanto, o LnNbO_4 esteve presente em grandes quantidades como fase secundária. Mais tarde, Troyanchuk [91] sintetizou e estudou as propriedades físicas do $\text{Ln}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Ln = Dy – Er e Y), sendo esta a última referência da literatura que se conhece sobre pirocloros de nióbio.

Os compostos $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Ln = Eu e Sm) foram sintetizados primeiramente por McCarthy [118] e, posteriormente, Hubert [119-121] e Subramanian *et al.* [122] sintetizaram e estudaram as propriedades físicas do $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, com Ln = Sm – Lu e Y. Não se conhecem fases $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, com Ln = La – Pr e Pm, e os compostos existentes são estáveis quando expostos ao ar e à umidade, mas se decompõem em temperaturas elevadas ($\geq 500^\circ\text{C}$).

A susceptibilidade magnética do $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ foi examinada da temperatura ambiente a 1060 K e mostrou que o material tem comportamento tipo Curie-Weiss [119-121]. Estudos de resistividade elétrica e do coeficiente de Seebeck [119-122] no intervalo de temperaturas de 77 K a 600 K mostraram que os pirocloros $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, com Ln = Eu – Yb e Y, são semicondutores do tipo N com baixas energias de ativação. As propriedades elétricas e magnéticas do $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ foram explicadas pelo diagrama de bandas energéticas unieletrônicas proposto por Sleight & Bouchard [123] e Subramanian *et al.* [122]. Segundo este modelo empírico, a energia de ativação, representando a largura do *gap* entre as bandas de condução e de valência, aumenta com as dimensões da célula unitária e diminui com a distância da ligação entre os átomos Ln – Mo no $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, com Ln = Eu – Yb. É provável que o *gap* não exista para Ln = Sm e Nd, o que originaria o comportamento metálico ou semi-metálico desses materiais. Alguns autores [124-126] afirmam, por outro lado, que para Ln = Sm, Nd e Gd os compostos são metálicos e ferromagnéticos (com $T_C \sim 90$ K), em contradição às Refs. [119,120,122] no que diz respeito ao Ln = Gd. Essa contradição é entendida levando-se em conta que o modelo utilizado por Subramanian *et al.* [122] para explicar o caráter semicondutor do $\text{Ln}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$ é um modelo puramente empírico, e que analisa as propriedades físicas dos pirocloros de forma muito qualitativa. Mas, as observações descritas na Ref. [125], em especial, são quantitativas, pois relatam uma mudança no sinal da constante de Weiss, θ_C , ao longo da série $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd-Yb e Y, Ln \neq Eu) de + 115 K (Ln=Nd) a – 25 K (Ln=Yb). Isso representa uma mudança do sinal da interação de troca líquida nesses compostos, isto é, eles passam de ferromagnéticos a antiferromagnéticos ao longo da série. E, tal mudança, correlacionada às propriedades elétricas, mostra que os membros ferromagnéticos (Ln=Nd, Sm, Gd) são metais, enquanto que os demais (Ln=Tb-Yb e Y) são semicondutores.

Os compostos $\text{Ln}_2\text{Tc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$) foram sintetizados por Muller *et al.* [127] e, desde então novos trabalhos acerca de outras possíveis fases ou sobre as propriedades físicas da família são desconhecidos.

Recentemente, a fase $\text{Bi}_2\text{Tc}_2\text{O}_{6,86}$ foi identificada com a estrutura pirocloro e cálculos de estrutura eletrônica mostraram que o óxido possui condutividade metálica e, comparativamente aos óxidos $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ [128], deve também exibir paramagnetismo de Pauli [129].

Os compostos de rutênio $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Bi}$ e Tl) assumem a estrutura pirocloro e podem ser obtidos em condições normais de temperatura e pressão [130-132]. Embora os compostos $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ e algumas soluções sólidas destes mesmos sejam estequiométricos, o mesmo não acontece quando $\text{Ln} = \text{Bi}$ e Tl [133-135]. Além disso, observou-se que no pirocloro $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, o parâmetro de rede a da célula unitária é maior quanto maior for δ .

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura do composto estequiométrico $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\delta = 0$) evidenciou uma transição metal-semicondutor (de primeira ordem) em torno de 120 K [123,135]. Mais tarde, notou-se que a transição de fase metal-semicondutor é concomitante a uma transição de fase estrutural de primeira ordem (sistema cúbico para sistema ortorrômbico) [136]. O pirocloro $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Pr} - \text{Lu}$ e Y), com $0 \leq x \leq 2,0$, exibe por outro lado uma transição metal-semicondutor, quando x encontra-se entre 1,2 e 1,4 [137,138]. Alguns compostos da família $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ e Lu) têm comportamento semicondutor [123,135,139], enquanto outros ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$) são metais [128]. Notou-se também que a condutividade metálica nesses compostos acontece quando o ângulo na ligação entre os átomos $\text{Ru} - \text{O} - \text{Ru}$ é maior que $132,5^\circ$; caso contrário o óxido tem comportamento semicondutor [139,140]. Estudos de calor específico no $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ a baixas temperaturas (2 K – 18 K) também foram realizados e mostraram que os dados ajustam-se à equação de Debye $C_p = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5$, e que a contribuição eletrônica é elevada devido à grande densidade de estados (elétrons $4d^4$) do íon Ru^{4+} [141]. O espectro IR do $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Lu}$ e Y) de $700 \text{ cm}^{-1} - 50 \text{ cm}^{-1}$ apresentou, em alguns casos, nove bandas, ao invés das sete exibidas pela maioria dos pirocloros $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ e Sn) [142]. Estas duas novas bandas foram atribuídas a uma distorção no poliedro de oxigênios em torno do íon A^{3+} , haja vista tenham se originado das bandas de absorção associadas aos dobramentos $\text{O} - \text{A} - \text{O}$ e $\text{O}' - \text{A} - \text{O}'$.

Os pirocloros de ródio são obtidos sob condições de temperatura e pressão altas e, algumas vezes utilizando atmosfera oxidante [130,131,143]. Estes compostos têm baixa resistividade e esta varia muito pouco com a temperatura, indicando um comportamento metálico.

Longo *et al.* [48] conseguiram, no entanto, sintetizar o $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$ à pressão atmosférica, mas sob temperaturas elevadas, e observaram que o material exibe paramagnetismo de Pauli. Assim como os pirocloros de ródio, os pirocloros de paládio são obtidos apenas em condições de elevadas temperatura e pressão. Os compostos $\text{Ln}_2\text{Pd}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Yb}, \text{Y}, \text{Sc}$ e In) já foram sintetizados e caracterizados [130,131,144]. Propriedades físicas detalhadas acerca destes materiais são desconhecidas, mas sabe-se que o $\text{Sm}_2\text{Pd}_2\text{O}_7$ é semicondutor [130,131].

Conforme a Figura 8 apenas quatro dos elementos de transição 5d formam pirocloros III-IV. As tentativas de sintetizar $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, com $\text{B} = \text{W}$ e Re , não lograram êxito [2]. Alguns autores [80,145,146] afirmam que os compostos $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, com $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$, têm estrutura pirocloro ordenada, mas, com $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$ e Y , a estrutura é fluorita desordenada. Por outro lado, Collong [147], usando uma regra aditiva ao parâmetro da iônicos (R), considera que é o $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, e não o $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, o composto extremo da série de pirocloros $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Mais tarde, Mandal *et al.* [148], após sintetizar e caracterizar a série $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ e Y), afirmaram que a fronteira de estabilidade entre pirocloros e fluoritas é realmente aquela prevista por Collong.

Os pirocloros de háfnio têm melhores propriedades refratárias que os pirocloros de titânio, pois apresentam pontos de fusão maiores (entre 2287°C e 2517°C) [149]. Estudos *ab initio* mostram ainda que a coordenada independente do oxigênio do sítio 48f (x) decresce à medida que o raio iônico do Ln^{3+} destes materiais aumenta [150]. Estudos de difração de raios X e espectroscopia Raman no $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ sob alta pressão estabeleceram que o composto decompõe-se em seus óxidos constituintes depois de 18 GPa [151].

Dentre os compostos $\text{A}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tl}$ e Bi) reportados na literatura [130,131,143,152] apenas o $\text{Tl}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ não é obtido à pressão ambiente. As medidas elétricas, entre 195 K e 393 K, mostraram também que os referidos óxidos são metálicos e têm baixa resistividade.

Os pirocloros de irídio $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Bi}$ e Tl) existem e podem ser obtidos em condições normais de pressão [123,130,131,143,153,154]. Alguns autores [153,155] afirmam que os compostos com $\text{Ln} = \text{Bi}$ e Tl são metálicos e têm baixa resistividade, enquanto o restante tem propriedades semicondutoras e valores baixos de resistividade e energia de ativação. Por outro lado, estudos posteriores [156,157] contradizem estes resultados ao dizer que a série de compostos $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}$ e Y) apresenta transição metal-isolante com o decréscimo do raio iônico (na fronteira entre $\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) ou da temperatura (para um mesmo pirocloro de irídio). Contudo, observando a ordem de grandeza das resistividades destes óxidos de

irídio, a transição metal-isolante parece ser, na verdade, metal-semicondutor. Estudos de calor específico sob temperaturas baixas (2 K – 20 K) nos compostos de irídio, com Ln = Eu e Lu, mostraram que os dados ajustam-se à equação de Debye e, que a contribuição eletrônica é considerável e praticamente igual em ambos os óxidos [158].

Os compostos $A_2Pt_2O_7$ (A = Pr – Lu, Y, Sc, In, Tl e Bi) são obtidos sob condições elevadas de temperatura e pressão e, na presença de atmosfera oxidante [82,123,144,159,160]. O parâmetro de rede da célula cúbica, a , desses pirocloros de platina aumenta à medida que o raio do íon Ln^{3+} aumenta. Estes óxidos apresentam colorações diversas e são estáveis no ar até temperaturas de aproximadamente 1000°C, como revelado por medidas calorimétricas [82]. Além disso, medidas elétricas mostraram que eles são semicondutores [143,159].

Quatro dos elementos do grupo IVA da tabela periódica são adequados para ocupar o sítio B^{4+} de pirocloros III-IV, a saber: Si, Ge, Sn e Pb. Destes, apenas os estannatos de terras raras ($Ln_2Sn_2O_7$; Ln = La – Lu e Y) são obtidos à pressão ambiente, pois os demais são formados sob condições elevadas de pressão e temperatura [2]. Os óxidos de silício $A_2Si_2O_7$ (A = In ou Sc) têm estrutura thortveitita (monoclínica) em condições normais de temperatura e pressão e, podem ser convertidas na estrutura pirocloro sob elevadas pressão e temperatura [59-61]. As tentativas de sintetizar os compostos $Ln_2Si_2O_7$ (Ln = terra rara) com estrutura pirocloro não foram bem sucedidas [161]. Por outro lado, os compostos $A_2Ge_2O_7$ (A = Gd – Lu, Y, Sc, In e Tl) com estrutura pirocloro foram obtidos empregando elevadas pressões no processo de síntese [58]. O $Gd_2Ge_2O_7$ preparado à pressão ambiente, e entre as temperaturas de 1050°C e 1200°C, tem estrutura tetragonal e, sob pressão, sofre três transições de fase antes de assumir a estrutura pirocloro [162]. Esforços para estabilizar a fase $Sm_2Ge_2O_7$ na estrutura pirocloro não tiveram sucesso [163]. Enquanto, estudos de resistividade elétrica mostraram que o $In_2Ge_2O_7$ é um isolante, medidas calorimétricas observaram que os pirocloros de germânio, exceto quando Ln = Sc e Lu, sofrem uma transição de fase, de primeira ordem, acima de 1000°C. O $Tl_2Ge_2O_7$ exibe uma transição semelhante, mas em uma temperatura menor (525°C) [58]. Estudos *ab initio* [164] mostraram ainda que da série $La_2T_2O_7$ (T = Ge, Ti, Sn, Zr e Hf) apenas o composto com T = Ge aproxima-se da estrutura pirocloro sob regime de altas pressões.

O primeiro composto reportado da série $Ln_2Pb_2O_7$ (Ln = terra rara) foi o $La_2Pb_2O_7$, que é obtido sob condições normais de pressão e tem estrutura pirocloro [68]. Outros óxidos de chumbo de estrutura pirocloro, com Ln = La – Gd, também foram sintetizados, mas sob elevadas pressões [165]. As fases com Ln = Tb – Er e Y são formadas, porém assumem estrutura

fluorita desordenada. Estudos acerca das propriedades físicas dos pirocloros plumbatos são pouco conhecidos [2].

Os estannatos $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ou Y) são bem conhecidos e estudados na literatura, constituindo uma das séries mais extensas de óxidos estequiométricos tipo-pirocloro disponível. Fases com $\text{Ln} = \text{Sc}$, In e Tl não existem, enquanto que a fase $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ é formada, mas assume uma estrutura pirocloro distorcida à temperatura ambiente e, que apenas recentemente foi resolvida [166]. Os pirocloros estannatos são obtidos geralmente por reação de estado sólido em temperaturas elevadas ($>1000^\circ\text{C}$), mas foram sintetizados a baixas temperaturas ($\sim 200^\circ\text{C}$) por síntese hidrotérmica [167]. O parâmetro da rede cúbica destes óxidos tem uma dependência linear com o raio iônico dos lantanídeos, mas o mesmo não se pode afirmar quanto ao parâmetro x , que aumenta aleatoriamente de 0,3294 a 0,3397 ao longo da série $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, e à distância da ligação $\text{Sn} - \text{O}$, que cresce de forma irregular, na direção $\text{Lu} \rightarrow \text{La}$ [7].

As propriedades magnéticas e elétricas dos pirocloros estannatos não são conhecidas em detalhe. Sabe-se, porém, que as fases com $\text{Ln} = \text{Gd}$, Dy ou Ho são paramagnéticas, de 2 K a 80 K, e espera-se que o ordenamento magnético continue abaixo de 8 K [75]. A dependência com a temperatura do calor específico à pressão constante mostrou que a fase $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sofre ordenamento magnético em 0,91 K [79]. As constantes dielétricas dos pirocloros de estanho são pequenas, em torno de 25, e nenhuma evidência de ferroeletricidade foi observada de 4,2 K a 300 K para as fases com $\text{Ln} = \text{Pr}$, Er e Lu [34].

O espectro IR (1000 cm^{-1} a 300 cm^{-1}) do $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ é semelhante ao de outros pirocloros $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [34,81]. O espectro Raman nos pirocloros $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Sm , Gd , Yb , Lu e Y) revelou que, em geral, seis bandas estão presentes, das quais apenas três são de forte intensidade [168]. Ao longo da série destes pirocloros lantanídeos algumas características são observadas: (i) apenas a banda em torno de 600 cm^{-1} aumenta em frequência, mas tem intensidade baixa; (ii) a linha em $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$ é apenas uma saliência; e, (iii) a intensidade relativa das bandas em 500 cm^{-1} e 300 cm^{-1} é invertida [169]. A análise das coordenadas normais pelo método da matriz FG de Wilson também foi realizada e permitiu o cálculo de nove constantes de força, fornecendo um bom acordo com o espectro vibracional dos pirocloros estannatos [170].

A resposta à radiação da série de compostos $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$ e Y) foi determinada pela irradiação de íons Kr^+ a 1 MeV combinada com a observação *in situ* de microscopia eletrônica de transmissão nas temperaturas de 293 K a 1000 K [171]. A temperatura de amorfização crítica (T_c) aumenta de ~ 480 K para ~ 1120 K à medida que o raio do cátion Ln^{3+} aumenta, sendo que o $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ apresenta um comportamento anormal em relação à série, pois

apresenta maior T_c (~1120 K). Outro trabalho no mesmo sentido realizou cálculos de primeiros princípios nos pirocloros estanatos $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Lu$ e Y) e verificou que, dentre estes compostos, o $Lu_2Sn_2O_7$ é o composto mais resistente à amorfização, quando submetido à irradiação iônica [172]. Neste mesmo trabalho, cálculos de estrutura eletrônica ainda previram que os óxidos $Ln_2Sn_2O_7$ têm *gaps* de banda direta de 2,64 – 2,95 eV no ponto Γ da zona de Brillouin, o que sugere um caráter semicondutor para estes materiais. Pruneda & Artacho [173] também realizaram cálculos *ab initio* em uma série de pirocloros, incluindo os estanatos, e conseguiram inferir, entre outras propriedades, que a temperatura de Debye dos óxidos de estanho é inversamente proporcional ao raio iônico do cátion no sítio 16d.

Os pirocloros estanatos $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = La, Sm$ e Gd) foram estudados também quanto às suas propriedades catalíticas na combustão do metano [174]. Observou-se que a combustão catalítica deste composto é fortemente influenciada pela presença de vacâncias de oxigênio, comumente presentes nestes óxidos de estanho e, aumentadas em número pela quebra das ligações entre os átomos Sn – O com tratamento térmico. A dopagem com íons Mn^{2+} no sítio do Sn aumenta a atividade catalítica destes pirocloros.

No tocante ao $Bi_2Sn_2O_7$ (BSO), Roth [66] foi o primeiro a identificá-lo, embora um trabalho anterior [175] tenha estudado o material sem conseguir associá-lo à fórmula química conhecida atualmente. Brisse & Knop [34] mostraram que o padrão de raios X do BSO era muito similar ao padrão de difração da estrutura cúbica pirocloro, mas com distorções. Mais tarde, Vetter *et al.* [176] observaram duas fases no estanato de bismuto e estas eram acessíveis termodinamicamente. A fase pirocloro cúbica, evidenciada a partir de 740°C, é estável até 1450°C, a temperatura de decomposição do BSO; enquanto que a fase designada como tetragonal é favorável abaixo de 740°C. Contudo Wang *et al.* [177] determinaram que o limite superior de estabilidade do BSO está em torno de 1365°C, quando ele se decompõe nos óxidos de partida SnO_2 e Bi_2O_3 . Quanto aos possíveis métodos de síntese, o trabalho de Aparnev *et al.* [178] sugerem três processos distintos, a saber: cerâmico, mecanoquímico e hidrolítico (coprecipitação). Na primeira técnica, o uso de reagentes com partículas diminutas acelera a interação de estado sólido e diminui a temperatura de síntese para 600 – 730°C. No processo mecanoquímico, uma mistura de óxidos de bismuto e estanho é moída por cinco minutos em um moinho planetário com uma aceleração de 60g a fim de obter o BSO. E, no processo hidrolítico, o BSO é sintetizado com grande área superficial e ainda possibilita a posterior remoção de metais presentes como impurezas. Ravi *et al.* [179] também sintetizaram o estanato de bismuto pelo processo hidrolítico e destacaram que uma temperatura menor (600 °C) é necessária

para obter a fase desejada, comparativamente ao processo de síntese de estado sólido (1100 °C).

Shannon *et al.* [180], estudando o polimorfismo no $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ sob a forma de cristais de alta pureza, revelaram que este composto assume a fase pirocloro, denominada γ , acima de 680°C. A fase de temperatura ambiente, denominada α , foi determinada como tetragonal e estável até aproximadamente 90°C, pois a partir desta temperatura o $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ assumiria uma estrutura cúbica, a fase β . As medidas elétricas, térmicas e de difração de raios X, realizadas pelos mesmos autores, revelaram, no entanto, que a transição de fase no BSO policristalino acontece por volta de 135°. O mesmo trabalho ainda mostrou que o BSO apresenta GSH (geração de segundo harmônico) e domínios à temperatura ambiente. Como estes domínios desaparecem na transição de fase de primeira ordem $\alpha \rightarrow \beta$, ela é possivelmente ferróica. Além disso, sugere-se que a segunda transição de fase, $\beta \rightarrow \gamma$, é de segunda ordem [2].

Como os íons Bi^{3+} e Sn^{4+} são fortes centros espalhadores comparados aos íons O^{2-} , perde-se sensibilidade nas medidas de raios X. Por isso, medidas de difração de nêutrons foram realizadas de modo a investigar a estrutura da fase γ [37,181]. Nestes trabalhos observou-se que a transição de fase $\beta \rightarrow \gamma$ ocorre por volta de 626°C e é impulsionada principalmente pelo deslocamento dos cátions Bi^{3+} em relação aos seus respectivos sítios. Além disso, ambas as investigações confirmaram que a fase γ tem estrutura cúbica pirocloro pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Uma investigação cuidadosa da estrutura do BSO à temperatura ambiente (fase α), usando as técnicas de difração de nêutrons e raios X combinadas e seguidas por refinamento Rietveld, foi realizada por Evans *et al.* [166]. Este trabalho mostrou que da temperatura ambiente até 137°C, o BSO cristaliza em uma estrutura monoclinica de grupo espacial Pc e com 176 átomos cristalograficamente independentes, o que se mostrou ser uma das estruturas de óxido mais complexas já resolvidas usando técnicas de difração de pó. O mesmo trabalho observou ainda que as duas transições de fase previstas com a variação da temperatura estão associadas com uma diminuição no volume da célula unitária no aquecimento, o oposto da maioria das transições de fase. Além disso, estudando as propriedades eletrônicas através de métodos teórico e experimental combinados (*ab initio* e espectroscopia de fotoemissão de raios X), Walsch *et al.* [182] discerniram um *gap* de 1,98 eV entre as bandas de valência e de condução. Apesar de não haver nenhum estudo acerca do grupo espacial a que pertence a fase β , Kennedy *et al.* [183] usando também técnicas combinadas de difração de nêutrons e de raios X sugeriram que o BSO, na fase β , pertença ao grupo espacial $F\bar{4}3c$.

Sabe-se também que impurezas e substituições intencionais no sítio do Bi sempre resultam na estabilização da fase β do BSO [2]. Ismunandar *et al.* [184] mostraram que a dopagem do estanato de bismuto com íons Y^{3+} , provavelmente levam à estabilização da fase β , mas a substituição comprovadamente acontece no sítio do Bi^{3+} . Shannon *et al.* [180], estudando o polimorfismo do $Bi_2Sn_2O_7$, corroboram a afirmação anterior ao dizer que a substituição do Bi^{3+} por íons multivalentes resultava sempre na estabilização da fase β do BSO. Estes últimos autores também fizeram substituições no sítio do Sn^{4+} e mostraram que, dependendo da quantidade de dopantes e da valência do íon dopante, o material poderia permanecer na fase α ou estabilizar na fase β . Um panorama geral das substituições realizadas por esse estudo é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados experimentais sobre a dopagem do $Bi_2Sn_2O_7$ com íons iso- e aliovalentes.

Composição	Valores de x	Fase do BSO
$Bi_{2-x}Pb_xSn_2O_{7-x/2}$	$0,02 \leq x \leq 0,40$	β
$Bi_{2-x}Cd_xSn_2O_{7-x/2}$	$0,04 \leq x \leq 0,50$	
$Bi_2Sn_{2-x}M_x^{3+}O_{7-x/2}$ M = Ga, Rh, Sc, In	$x = 0,04$	β
$Bi_2Sn_{2-x}Ti_x^{4+}O_7$	$0,05 \leq x \leq 0,25$	α
$Bi_2Sn_{2-x}Ru_x^{4+}O_7$	$0,05 \leq x \leq 0,1$	
	$0,125 \leq x \leq 0,15$	β
$Bi_2Sn_{2-x}M_x^{5+}O_7$ M = Sb, Nb or Ta	$x = 0,04$	α
$Bi_2Sn_{2-x}V_x^{5+}O_7$		β

Além dos pirocloros ternários anteriormente discutidos, existem também aqueles que são obtidos por substituições adequadas dos íons nos sítios A e/ou B dos pirocloros $A_2B_2O_7$. Contudo, a descrição desses compostos não será discutida no presente texto, pois os mesmos diferem quanto às características básicas dos pirocloros III-IV de maior interesse no estudo.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A técnica de espectroscopia de impedância, daqui em diante IS, é uma ferramenta útil na avaliação das propriedades elétricas de um dielétrico. O material a ser estudado é geralmente colocado entre dois eletrodos de modo a formar um capacitor de placas paralelas. Então, depois de aplicar um sinal de entrada (uma voltagem ou uma corrente conhecida), um sinal de resposta (uma corrente ou uma voltagem resultante) é medido. Este último sinal fornece informações necessárias à caracterização da amostra quanto às propriedades físicas da mesma. Tais propriedades são consideradas como independentes do tempo e, a IS propõe-se, além de determiná-las, verificar suas inter-relações e respectivas dependências com variáveis controláveis como temperatura, atmosfera, voltagem, corrente de polarização etc.

Um grande número de processos microscópicos acontece no material quando o mesmo é submetido a um estímulo elétrico e, em conjunto, os mesmos conduzem a uma resposta elétrica global. Dentre estes se podem citar o transporte de elétrons através dos condutores eletrônicos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo-eletrólito para ou a partir de espécies atômicas carregadas ou descarregadas que se originam dos materiais da célula e do seu ambiente atmosférico (reações de oxidação ou de redução) e, o fluxo de átomos carregados ou de aglomerado de átomos via defeitos no eletrólito [185]. Em geral, assume-se que as interfaces eletrodo-eletrólito são perfeitamente lisas e dotadas de uma orientação cristalográfica simples. Mas, na verdade, elas são irregulares, cheias de defeitos estruturais e, frequentemente, contêm uma infinidade de espécies químicas estranhas adsorvidas e confinadas que influenciam o campo elétrico local.

A abordagem mais utilizada em IS é aquela que mede diretamente a impedância pela aplicação de uma voltagem ou de uma corrente de frequência fixa à interface, e colhe o deslocamento de fase e a amplitude, ou a parte real e a imaginária, da corrente naquela mesma frequência.

Engana-se, no entanto, quem pensa que a referida técnica é meramente acadêmica. Ela já saiu desse âmbito para auxiliar as indústrias no controle de qualidade de tintas e emulsões, na galvanização, na tecnologia de filmes finos e na fabricação de materiais, só para citar.

Aplicando um sinal harmônico

$$v(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad (3.1)$$

ao material em estudo, a resposta de saída é a da corrente resultante de estado estacionário

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (3.2)$$

Onde θ é o ângulo de fase entre a voltagem e a corrente, que assume valor nulo quando o comportamento do sistema é puramente resistivo, e V_m e I_m são, respectivamente, a tensão e a corrente máxima. Contudo, a relação entre as propriedades do sistema em estudo e a resposta à corrente ou à voltagem aplicada é muito complexa no domínio temporal. Isso porque, em geral, devem-se resolver sistemas de equações diferenciais. O problema pode ficar de difícil resolução, se, por exemplo, a resposta do sistema for uma simples composição de elementos capacitivos,

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt} \quad (3.3)$$

e indutivos,

$$v(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (3.4)$$

O método da transformada de Fourier surge, então, como ferramenta útil para simplificar o tratamento matemático desse sistema. As Equações (3.3) e (3.4) podem, então, ser transformadas correspondentemente nas Equações (3.5) e (3.6),

$$I_C(\omega) = j\omega CV(\omega) \quad (3.5)$$

$$I_L(\omega) = \frac{V(\omega)}{j\omega L} \quad (3.6)$$

onde se define

$$j = \sqrt{-1} \equiv \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right) \quad (3.7)$$

como o número imaginário, e I_C e I_L como as correntes devido a elementos capacitivos e indutivos, respectivamente. As Equações (3.5) e (3.6) são, como se pode observar, mais simples e estão definidas no espaço das frequências. Nesse domínio, as relações entre a voltagem e a corrente podem ser organizadas de modo semelhante à lei de Ohm para corrente DC, a saber:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.8)$$

Onde, para a capacitância, a grandeza complexa $Z(\omega)$ é definida por

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.9)$$

e, para a indutância, por

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (3.10)$$

Define-se, então, a impedância como o quociente dado pela Equação (3.8), de forma similar como é definida à lei de Ohm para corrente DC. É devido também a essa relação tipo-Ohm entre a corrente e a voltagem complexa, que a impedância de um circuito com múltiplos elementos é calculada facilmente através das mesmas regras de um circuito com múltiplos resistores.

Conceitualmente, essa grandeza física foi cunhada, no final do século XIX, por Olivier Heaviside, um engenheiro elétrico. Mais tarde, ela foi desenvolvida em termos de diagramas e quanto à notação complexa por Arthur E. Kennelly e Carl P. Steinmetz [185]. A impedância não é resistência pura e simplesmente, mas sim um conceito mais elaborado haja vista levar em conta diferenças de fase. Por isso, ela pode também ser definida de forma complexa no plano de Argand-Gauss como um vetor planar cujas componentes ao longo dos eixos ortogonais são a e b , isto é

$$Z(\omega) = a + jb \quad (3.11)$$

onde a e b , são, por definição, as partes real, Z' , e imaginária, Z'' , da impedância, respectivamente. Assim, pode-se reescrevê-la como

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.12)$$

e definir o ângulo de fase e o módulo da impedância, respectivamente, por

$$\theta = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.13)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (3.14)$$

Na Figura 10 é apresentado o plano complexo que permite visualizar a impedância descrita na forma polar

$$Z(\omega) = |Z|\exp(j\theta) \quad (3.15)$$

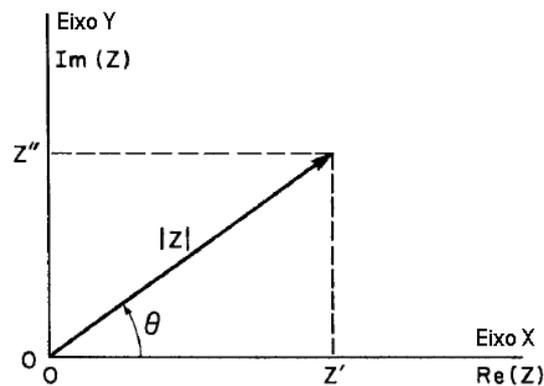


Figura 10 – Plano de Argand-Gauss da impedância.

Os sistemas eletrodo-eletrólito reais são não lineares, porém a IS é válida apenas para regimes em que a resposta do sistema é eletricamente linear. Quando o sinal de entrada nas interfaces é alto, o comportamento não linear é predominante, mas desde que a ddp aplicada, V , seja menor do que a voltagem térmica,

$$V_T \equiv \frac{RT}{F} \equiv \frac{kT}{e} \quad (3.16)$$

(em torno de 25 mV a 25°C), então a resposta do sistema torna-se linear com uma excelente aproximação. Sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e a carga do próton, R a constante dos gases e F a constante de Faraday² [185].

Além da impedância, há três outras grandezas relacionadas que, em conjunto, são denominadas de admitâncias. A admitância é uma delas e é definida como

$$Y \equiv Z^{-1}(\omega) \equiv Y'(\omega) + jY''(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) \quad (3.17)$$

A parte real da admitância, Y' , é a condutância, e a imaginária, Y'' , a susceptância. Quando o ângulo de fase, θ , é nulo, a Equação (3.17) resulta na expressão da condutância elétrica, definida como o inverso da resistência. A unidade da admitância, no SI, é o Siemens, o inverso do ohm (Ω).

Além da admitância, existe a função módulo elétrico

$$M(\omega) \equiv j\omega C_C Z(\omega) \equiv M'(\omega) + jM''(\omega) \quad (3.18)$$

O termo C_C , nessa equação, é definido por

² A constante de Faraday é definida como o produto entre a carga elementar, e , e o número de Avogadro, N_A . Fisicamente, ela representa a carga elétrica carregada por um mol de elétrons, isto é, $9,648 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$.

$$C_C = \frac{\varepsilon_0 A_C}{l} \quad (3.19)$$

e representa a capacitância de célula vazia, com os eletrodos de área A_C separados uma distância l um do outro. E, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e de valor igual a $8,854 \times 10^{-12}$ F/m. O módulo elétrico é uma grandeza adimensional e, portanto, independe dos parâmetros geométricos da amostra.

Define-se ainda a permissividade elétrica

$$\varepsilon(\omega) \equiv M^{-1}(\omega) \equiv \frac{Y}{j\omega C_C} \equiv \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \quad (3.20)$$

No SI, a permissividade ε é medida em Farads por metro (F/m). A permissividade relativa ou constante dielétrica, por sua vez, é a razão entre as permissividades elétricas do material e do vácuo, respectivamente e, assim como o módulo elétrico, é uma grandeza adimensional. A parte real da permissividade elétrica, $\varepsilon'(\omega)$, representa a energia armazenada pela amostra a partir do campo elétrico AC aplicado. Por outro lado, a parte imaginária dessa quantidade, $\varepsilon''(\omega)$, representa a perda de energia para o mesmo campo, via efeito Joule, por exemplo.

A perda dielétrica, $tg\delta$, é outra quantidade analisada na IS e relaciona as partes real e imaginária da constante dielétrica a partir das expressões

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.21)$$

$$\cos\delta = \frac{\varepsilon'}{|\varepsilon|} \quad (3.22)$$

$$\sen\delta = \frac{\varepsilon''}{|\varepsilon|} \quad (3.23)$$

E, utilizando a fórmula de Euler, vem que:

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' = |\varepsilon|(\cos\delta + j\sen\delta) = |\varepsilon|\exp(j\delta) \quad (3.24)$$

Sendo o campo elétrico uma função senoidal então o deslocamento elétrico atrasa o campo elétrico por um ângulo de fase δ , ou seja:

$$D = |\varepsilon|E_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (3.25)$$

Na Tabela 4 é apresentada de maneira sucinta a relação entre as imitâncias.

Tabela 4 – Relação entre as imitâncias. Onde $\mu = j\omega C_C e$, $C_C = \frac{\varepsilon_0 A_C}{l}$.

Imitâncias	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

Depois que os dados de impedância foram experimentalmente a partir de certo sistema eletrodo-material-eletrodo, eles podem ser analisados utilizando um modelo matemático exato, baseado em uma teoria física plausível e que prevê a impedância teórica, $Z_t(\omega)$, ou por um circuito equivalente relativamente empírico cujas previsões de impedância pode ser denotada por $Z_{eq}(\omega)$ [185]. A análise de sistemas reais tem como marco o trabalho dos irmãos Cole [186]. Neste trabalho, os autores obtiveram um gráfico de ε' (parte real da permissividade) versus ε'' (parte imaginária da permissividade) para sistemas dielétricos e, desde então o gráfico da permissividade elétrica descrito no plano complexo é referido na literatura como de Cole-Cole. A expressão modelo de Cole refere-se, por outro lado, especificamente ao diagrama complexo da impedância. Além dos gráficos de Cole e de Cole-Cole, existe o gráfico de Bode, ou seja, o gráfico do logaritmo da magnitude das imitâncias ou do ângulo de fase, θ , versus o logaritmo da frequência, ω .

Pode-se construir um diagrama de fluxo do procedimento geral adotado na técnica de IS, conforme mostrado na Figura 11. Qualquer que seja o caminho adotado para a caracterização do material, os parâmetros podem ser estimados e, posteriormente, confrontados com o que foi previsto.

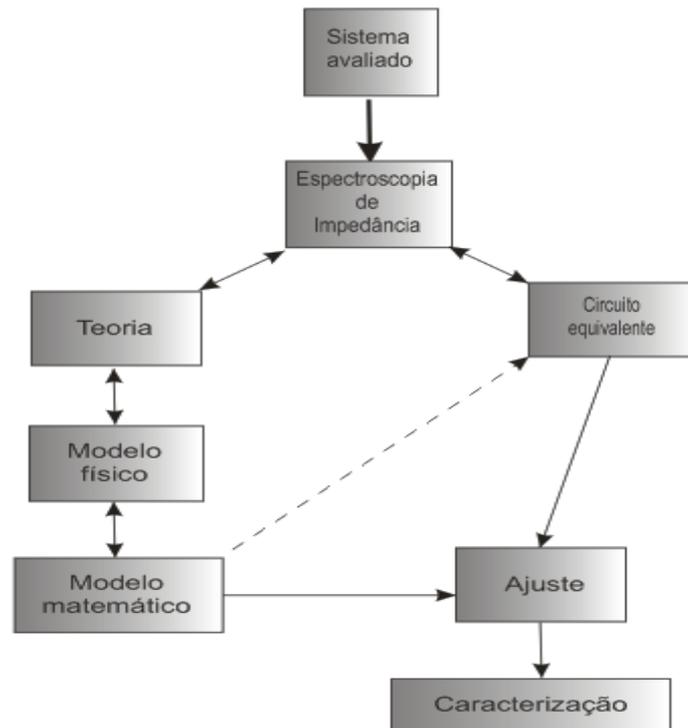


Figura 11 – Procedimento adotado na espectroscopia de impedância.

Dos circuitos equivalentes comumente utilizados para caracterizar as curvas experimentais vale destacar aquele representado por um único circuito com um resistor, R , e um capacitor, C , em paralelo. Tal modelo descreve sistemas com apenas um único tempo de relaxação τ (comportamento de Debye). Na Figura 12, apresenta-se tal circuito e a sua respectiva resposta no plano complexo de Z .

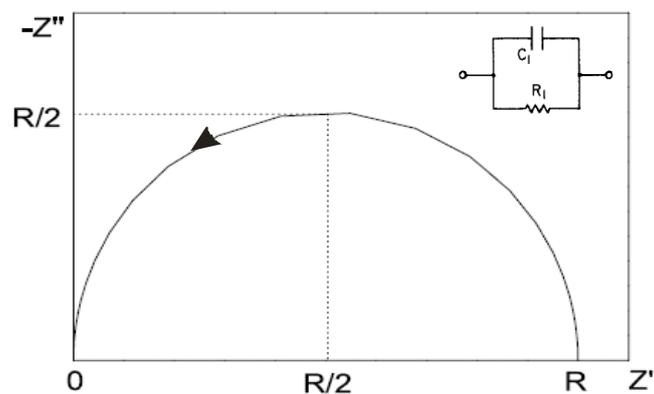


Figura 12 – Impedância para um circuito RC paralelo.

A impedância equivalente será dada, neste caso, pelo inverso da soma dos inversos das impedâncias dos elementos do circuito. Ou seja,

$$Z_{EQ} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \quad (3.26)$$

A parte real, a parte imaginária e o módulo da impedância são dados, respectivamente, por

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.27)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.28)$$

$$|Z| = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)^{1/2}} \quad (3.29)$$

Daí percebe-se que Z' tem valor inicial R , quando a frequência ω é nula, decresce à metade, $R/2$, quando $\omega = 1/\tau$, e tende a zero para altas frequências. Já $-Z''$, assume valor inicial nulo, cresce até o valor máximo (pico) $R/2$, quando $\omega = 1/\tau$, e tende a zero para altas frequências, como mostra a Figura 13. O diagrama complexo da impedância é, portanto, representado por uma circunferência com centro no ponto $(R/2, 0)$, como foi apresentado na Figura 12.

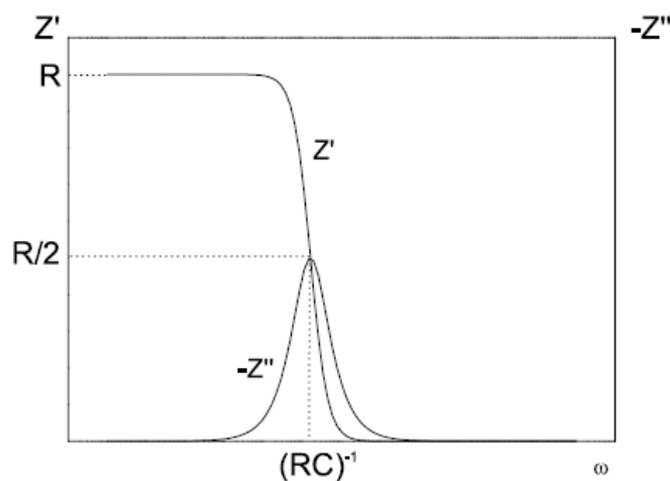


Figura 13 – Dependência com a frequência de Z' e Z'' para um circuito RC paralelo.

Contudo, o modelo apresentado não consegue reproduzir satisfatoriamente a natureza de sistemas reais e, por vezes, a circunferência no diagrama complexo apresenta-se deslocada, não passando pela origem do sistema. Neste caso, pode-se acrescentar à modelagem do

circuito anterior um resistor em série, que acompanha esse efeito experimental. O circuito, bem como o seu respectivo gráfico no plano complexo da impedância é apresentado na Figura 14.

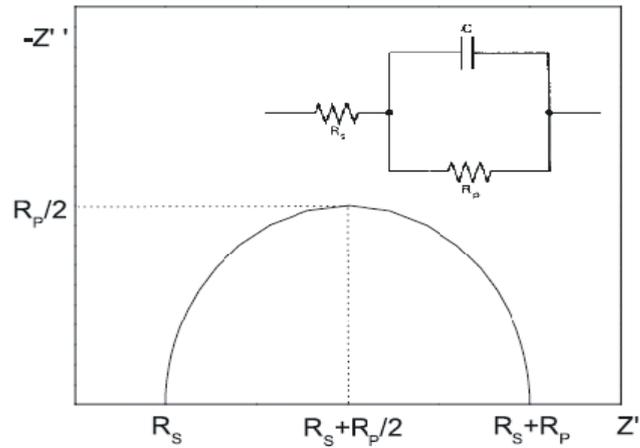


Figura 14 – Impedância para um circuito RPCP paralelo associado em série com um resistor, R_S .

Neste caso,

$$Z' = \frac{R_S + R_P + \omega^2 R_S R_P^2 C^2}{1 + \omega^2 R_P^2 C^2} \quad (3.30)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R_P^2 C}{1 + \omega^2 R_P^2 C^2} \quad (3.31)$$

$$|Z| = \left[\frac{(R_S + R_P)^2 + \omega^2 R_S^2 R_P^2 C^2}{1 + \omega^2 R_P^2 C^2} \right]^{1/2} \quad (3.32)$$

onde R_S e R_P dizem respeito à resistência em série e paralelo, respectivamente.

Na Figura 15 observa-se a dependência de Z' e Z'' com ω para o novo circuito.

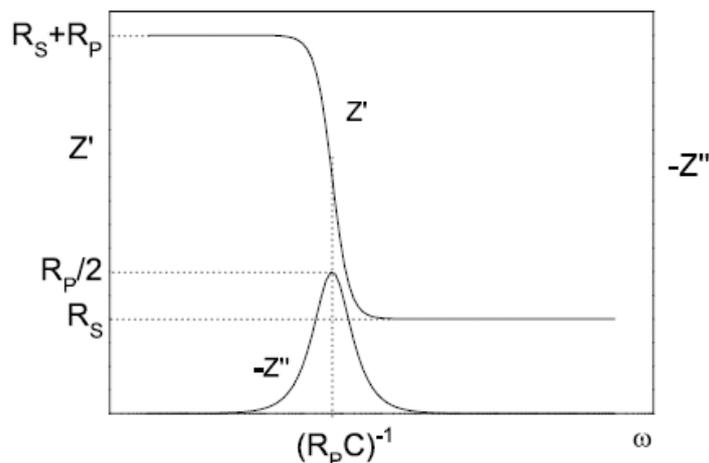


Figura 15 – Dependência de Z' e Z'' com ω para um circuito $R_p C_p$ paralelo associado em série com um resistor, R_s .

As Figuras 12 e 14 permitem estimar os parâmetros R e C e, por extensão, determinar a condutividade, taxas de reação faradáica³, tempos de relaxação e capacitância interfacial (capacitância que não depende das propriedades de *bulk* e nem da espessura do material) [185].

A popularidade dos modelos apresentados deve-se à compacta notação complexa e à formulação matemática simples e elegante, mas a aplicabilidade dos mesmos é restrita. Na prática, os dados experimentais não resultam em um semicírculo completo, com o centro no eixo real do plano complexo. E isso decorre de três tipos de perturbação do sistema, pelo menos: (i) a existência de outros arcos em baixas frequências devido a outros processos, (ii) a presença de elementos distribuídos⁴ no sistema, que dão origem a um ângulo de depressão, θ , do semicírculo abaixo do eixo real e relacionado à largura da distribuição do tempo de relaxação, τ , e, (iii) outras relaxações cujas constantes de tempo médio têm duas ou menos ordens de grandeza do que o arco em consideração [185].

³ Taxa de reação ou velocidade de reação faradáica é a rapidez com que uma reação eletroquímica efetua-se nos eletrodos, gerando transferência de carga através de uma interface eletrificada.

⁴ Há pelo menos dois tipos de distribuição que são essenciais para entender e interpretar a maioria dos espectros de impedância. Ambos estão relacionados, mas de formas distintas, à extensão espacial finita de qualquer sistema real. O primeiro é associado com processos não locais, tais como a difusão, que podem ocorrer mesmo em materiais homogêneos. O outro tipo, exemplificado por um Elemento de Fase Constante (CPE), ocorre porque as propriedades microscópicas do material são também distribuídas. Uma interface eletrodo/eletrólito sólido, por exemplo, não é uma superfície completamente lisa e uniforme a nível microscópico.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS POLICRISTALINOS (CERÂMICAS) ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Alguns materiais apresentam, como já foi dito, no espectro de impedância, mais de um tempo de relaxação e, para eles um modelo de Debye estendido, em que processos internos ao sistema geram esta propriedade, faz-se necessário. Observa-se frequentemente, especialmente em materiais desordenados (vidros e filmes finos amorfos, por exemplo), que o pico de Debye⁵ é consideravelmente mais largo do que o valor teórico de $\log\left(\frac{2+\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}}\right)$ décadas (cerca de 11,4). Sugere-se que a abordagem de elementos distribuídos nesses materiais desordenados levou à introdução do CPE (do inglês, *Constant Phase Element*), que surge como um elemento de circuito conveniente para contabilizar a distribuição de constantes de tempo do sistema em estudo [185]. O termo é aplicado a um elemento de circuito qualquer que apresenta um ângulo de fase constante. Portanto, o resistor, o capacitor e o indutor podem ser considerados elementos de fase constante. Esse elemento tem por característica uma impedância dada por

$$Z_{CPE}^{-1} = T(j\omega)^P \equiv T\omega^P \exp\left(\frac{\pi}{2}jP\right) \quad (3.33)$$

O parâmetro P encontra-se no intervalo $0 \leq P \leq 1$, mas a literatura já estendeu esse limite para $-1 \leq P \leq 1$, tornando o CPE um elemento de ajuste extremamente flexível. Por outro lado, T é um parâmetro que assume o valor numérico da admitância quando $\omega = 1 \text{ rad/s}$ e $P = 1$, e tem dimensão $\Omega^{-1}s^P$. Uma consequência simples da Equação (3.33) é que o ângulo de fase da impedância do CPE independe da frequência e assume um valor de $-\frac{\pi}{2}P$ graus. Quando $P = 1$, a equação assume o valor de uma impedância capacitiva, desde que $T = C$:

$$Z_{CPE}^{-1} = j\omega T \equiv j\omega C \quad (3.34)$$

Quando P está próximo da unidade, o CPE assemelha-se a um capacitor, mas o ângulo de fase não é reto. Ele é sim um ângulo agudo para todas as frequências. Nesse sentido, o CPE também pode substituir um capacitor, mas para compensar inhomogeneidades (superfícies

⁵ Largura a meia altura de um pico no gráfico de Bode da constante dielétrica imaginária (ϵ'') e, que também pode ser estimado a partir da dependência com as frequências (normalizadas em relação à frequência máxima) das partes imaginárias (normalizadas em relação aos respectivos máximos) do módulo elétrico (M'') e da impedância (Z'').

rugosas ou porosas que geram capacitância de dupla camada, por exemplo) no material. O diagrama complexo da impedância para um circuito com um resistor e um CPE em paralelo, com $0 \leq P \leq 1$, é mostrado na Figura 16. Nele, o ângulo de depressão do centro do semicírculo é $\alpha = (1 - P) \cdot 90^\circ$.

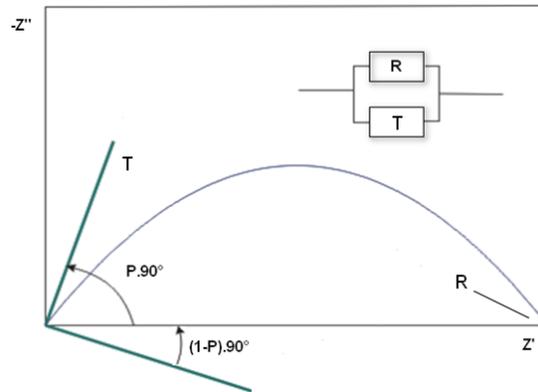


Figura 16 – Diagrama da impedância para um CPE e um resistor em série.

Um CPE sozinho, simbolizado por T, é apenas uma linha reta que forma um ângulo de $\frac{\pi}{2}P$ com o eixo Z' , como mostrado em verde na Figura 16. Enquanto que, associado em paralelo com um resistor R , gera um semicírculo cujo centro está situado abaixo do eixo Z' em um ângulo de $(1 - P)\frac{\pi}{2}$. A impedância equivalente dessa configuração em paralelo é dada por

$$Z_{EQ} = \frac{1}{\frac{1}{T(j\omega)^P} + \frac{1}{R}} \quad (3.35)$$

Enquanto que a parte real e a parte imaginária dessa impedância são dadas, respectivamente, por

$$Z' = RT \frac{R \cos(\pi P/2) - T}{R^2 + 2RT\omega^P \cos(\pi P/2) + T^2} \quad (3.36)$$

$$Z'' = jRT \frac{R \sin(\pi P/2)}{R^2 + 2RT\omega^P \cos(\pi P/2) + T^2} \quad (3.37)$$

Um CPE cujo $P = 0,5$ pode ser usado para produzir um elemento de Warburg de Comprimento Infinito. Um elemento de Warburg ocorre quando portadores de carga difundem-se pelo material. No regime de baixas frequências, esta difusão é mais profunda. Se o material é

fino⁶ o bastante, a onda de portadores, no regime de baixas frequências, penetra todo o comprimento criando um elemento de Warburg de Comprimento Finito. Sendo o material espesso o suficiente, de modo que os portadores, no regime das menores frequências, não consigam difundir-se ao longo da extensão do eletrólito, ele deve ser interpretado como infinito [187].

Por fim, um CPE cujo $P = 0$ equivale a uma resistência pura, desde que o parâmetro T seja igual a $1/R$, enquanto que para $P = -1$ tem-se um indutor, desde que $T = \frac{1}{L}$.

Quando se trata de um sólido iônico condutor, isotrópico e homogêneo o modelo de Debye, com um capacitor e um resistor em paralelo, é adequado. Mas, tal modelo não prevê polarização do eletrodo e processos de relaxação dentro do cristal, que necessitam de outros ramos em paralelo no circuito equivalente. Um modelo que leva em conta elementos distribuídos do sistema é útil, por exemplo, quando do estudo de sólidos policristalinos, que geralmente têm densidade de massa menor do que a prevista teoricamente e grãos desorientados. Em relação a um cristal de única fase, tais sólidos apresentariam reduções puramente geométricas da condutividade. Além disso, impurezas presentes na região intergranular foram interpretadas como uma segunda fase no material.

Sólidos policristalinos (cerâmicas) geralmente consistem de um grande número de grãos orientados aleatoriamente e separados por contornos de grãos, daqui em diante CGs. Cada um desses grãos é um cristal isolado e pode conter muitos defeitos associados, tais como vacâncias e interstícios. Por outro lado, um CG é uma superfície entre quaisquer dois grãos que compartilham a mesma estrutura cristalina e a mesma composição química.

Os CGs estão em toda a parte das cerâmicas, eles são o produto inicial do processo de sinterização e é o movimento dos mesmos que favorece o crescimento dos grãos. Os grãos, por sua vez, estão relacionados entre si por um eixo de rotação e encontram-se em um plano, que pode ser curvo. O eixo de rotação é fixado apenas para uma dada fronteira e não é único, mesmo para aquela fronteira; pois existem diferentes formas de construir o mesmo CG. Existem pelo menos quatro de tipos de CGs, baseado na operação de simetria utilizada para criá-los: torção, inclinação, misto e geminado. As três primeiras designações são realmente úteis apenas quando o ângulo de desorientação⁷ é pequeno, i.e, $\theta < 10^\circ$, evento em que os CGs são denominados CGs de baixo ângulo [188]. Caso contrário, eles são denominados de CGs de alto

⁶ A noção de fino ou espesso, nessa parte, está relacionada à extensão com que os portadores difundem-se ao longo da amostra. Se, a partir de um eletrodo, a onda desses portadores penetra o material e atinge o eletrodo oposto, então a largura da amostra é fina. Caso contrário, a amostra é espessa.

⁷ Ângulo de desorientação é o ângulo de diferença na orientação cristalográfica entre dois cristalitos em um material policristalino.

ângulo. Tal descrição é baseada no local em que se situa o eixo de rotação, se ele é normal ao plano dos grãos, o CG é do tipo torção, se ele é paralelo a este plano, o CG é do tipo inclinação, e se existe um espelho ao longo do CG, ele é dito geminado [188].

Os CGs são intrínsecos aos materiais cerâmicos e as propriedades destes dependem diretamente da geometria e da composição daqueles. Assim, é de grande valia enfatizar o que é realmente importante acerca dos CGs nas cerâmicas:

- As cerâmicas têm carga localizada ou ligações covalentes e os CGs têm ligações por fazer;
- Como a ligação é iônica, covalente ou uma mistura das duas anteriores, podem existir mudanças locais grandes na densidade da interface, o que é justificado considerando-se que os CGs cerâmicos têm uma carga espacial;
- Haja vista que as células unitárias de quase todos os compostos binários mais simples sejam grandes, é provável que um CG sob um ângulo de desorientação e um plano de interface fixados provavelmente exista em mais de uma configuração estável;
- Muitas cerâmicas são processadas na presença de uma segunda ou terceira fase fora das condições de equilíbrio termodinâmico, e um resto dessa fase pode permanecer no CG mesmo não sendo ela a configuração de menor energia;
- Há o problema de preparação dos materiais cerâmicos para a análise das interfaces, pois, em geral, não se pode prepará-los sem alterar os CGs de alguma forma [188].

Por materiais cerâmicos, entende-se globalmente como materiais de caráter não metálico e não orgânico. Fisicamente, a distinção entre metais e cerâmicas passa pelo tipo de ligação – as cerâmicas não possuem ligações metálicas, mas possuem ligações que resultam em camadas eletrônicas mais externas completamente preenchidas. Além disso, nos metais a densidade atômica é uniforme devido à natureza do gás de elétrons, enquanto que nas cerâmicas, a densidade atômica nos CGs pode ser muito diferente daquela do *bulk*.

As cerâmicas podem ser elementares, i.e., consistir de apenas um elemento, como é o caso do carbono diamante e do carbono grafite, ou elas podem ser compostos constituídos de diversos elementos. Dentre estas últimas podem-se citar aquelas de grande importância técnica, como as cerâmicas silicatas, sendo as mulitas e as porcelanas suas principais representantes; as cerâmicas oxidas, tais como o Al_2O_3 , o ZrO_2 e o MgO ; e as cerâmicas não oxidas, tais como o carbetos e o nitreto de silício [189].

Materiais cerâmicos apresentam, na sua grande maioria, propriedades mecânicas e elétricas que têm grande potencial de aplicação tanto na indústria elétrica quanto na indústria eletrônica. Propriedades tais como rigidez dielétrica, constante dielétrica, fator de dissipação e condutividades térmica e elétrica estão intimamente ligadas à microestrutura, bem como à composição e ao processamento. As cerâmicas óxidas, por outro lado, são caracterizadas pela inércia química, resistência a oxidação, propriedades refratárias e de resistividade elevadas, e por possuírem expansões térmicas, condutividades térmicas e densidades diminutas [190].

Muitos trabalhos já foram elaborados no intuito de descrever a física por trás das cerâmicas e, a IS mostrou ser uma ferramenta útil neste sentido. Bauerle [191] foi quem provavelmente lidou com o problema pela primeira vez quando aplicou a técnica de impedância a eletrólitos sólidos. Ele analisou tanto o espectro da zircônia policristalina de alta pureza quanto de uma amostra não tão pura. Bauerle observou uma segunda fase no CG desta última e sugeriu a introdução de uma segunda constante de tempo no circuito equivalente. Contudo, esta impedância adicional estava ausente no material de alta pureza. Beekmans & Heyne [192] encontraram um comportamento similar em outro material, a zircônia estabilizada com cálcio, e sugeriu uma distribuição de constantes de tempo para o CG, ao invés de uma única constante de tempo como proposto por Bauerle. Hooper [193], por outro lado, analisando a relação entre a β -alumina policristalina e a cristalina mostrou que era possível obter verdadeiros valores de *bulk* da região intragranular da primeira. E, constatou ainda que a condutividade nesta região tem a mesma energia de ativação que a do cristal de única fase; mas, o valor absoluto da condutividade era ligeiramente diferente, provavelmente por conta da anisotropia do material e da orientação preferencial das amostras prensadas. Ele observou também que a condutividade da região exterior ao grão tem uma grande energia de ativação, mas que diminuía para altas temperaturas.

Ho *et al.* [194] trabalhou com estruturas LISICON (do inglês, *Lithium Superionic Conductor*) e variou a densidade de massa de amostras policristalinas desse material desde um valor próximo à densidade de massa prevista teoricamente até 60% do valor desta. Ele notou que apenas um único arco nos gráficos de impedância era visto para altas densidades, mas dois arcos ficavam aparentes quando da redução da densidade. Os estudos de Ho *et al.* [194] e de Raistrick *et al.* [195] (deste último em silicatos de alumínio policristalinos) constataram que, à exceção de alguns materiais muito densos, a energia de ativação de amostras policristalinas têm dispersão com a frequência. O elemento de fase constante (CPE) foi, então, sugerido para ajustar os dados experimentais. Assim, cada um dos arcos encontrados em materiais policristalinos pode ser modelado com o circuito equivalente mostrado na Figura 17. A policristalinidade

de uma amostra parece introduzir dispersão de frequência no comportamento de *bulk* da impedância antes que outra contribuição da região intergrão torne-se evidente.

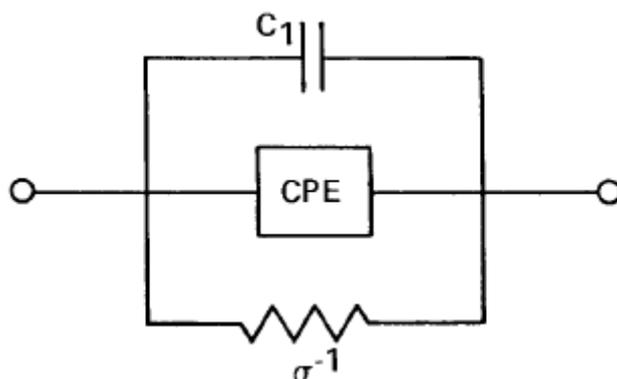


Figura 17 – Circuito equivalente para a resposta elétrica de sólidos policristalinos [185].

4 MONTAGEM EXPERIMENTAL

As amostras do BSO puro e do BSO dopado com manganês, BSO:Mn, foram cedidas por colaboradores da *University of North Florida* e foram sintetizadas via método de estado sólido a partir de quantidades estequiométricas de 99,975% de Bi_2O_3 , 99,997% de MnO_2 e 99,9% de SnO_2 (base catiônica, Alfa Aesar Chemical Company, EUA). Antes de cada ciclo de aquecimento, as amostras foram moídas com acetona em um almofariz de ágata por 10 a 15 minutos. As amostras foram aquecidas em cadinhos de alumina de alta conformação. Os espécimes foram aquecidos inicialmente a 750°C por 12 a 24 horas, e então moídos e reaquecidos três vezes. A pureza da fase foi verificada, após cada ciclo de aquecimento, a partir dos dados coletados, à temperatura ambiente, da difração de raios X do pó usando radiação Cu Ka e um difratômetro Rigaku Ultima III equipado com um monocromador de grafite e um detector de cintilação. O equilíbrio foi assumido quando outras mudanças na intensidade relativa dos picos não foram mais evidentes. O pacote de programas Jade (Materials Data, Inc., Livermore, CA) foi usado na análise da fase.

As medidas de espectroscopia de impedância no BSO e no BSO:Mn foram obtidas usando um FRA (do inglês, Frequency Response Analyser) Solartron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica da Solartron modelo 1296. O experimento foi realizado na faixa de frequências de 1 Hz a 1 MHz com um sinal AC de 100 mV. As pastilhas do BSO e do BSO:Mn tiveram as faces pintadas com tinta prata coloidal de modo a formar capacitores planos de placas paralelas. As espessuras das amostras eram pequenas o suficiente para evitar efeitos de borda nos capacitores. A estes capacitores soldou-se ainda, com tinta prata, o par de fios de níquel-cromo da parte anterior do porta-amostras apresentado na Figura 18. Tal porta-amostras foi especialmente confeccionado para efetuar as medidas dielétricas com variação de temperatura e pode ser observado completamente na Figura 19.



Figura 18 – Parte anterior do porta-amostras mostrando no detalhe os fios de níquel-cromo, o termopar, o local da amostra e as conexões BNC.



Figura 19 – Porta-amostras completo. Depois de soldada a amostra com tinta prata coloidal, a parte posterior do aparato é encaixada na anterior por meio de parafusos e porcas.

O porta-amostras foi, então, levado a um forno EDG10P – S, conforme a Figura 20, e ligado por conexões BNC ao FRA, de modo a proceder com as medidas dielétricas. A temperatura da amostra foi lida utilizando um controlador de temperaturas NOVUS modelo N2000. Adotou-se um programa de temperaturas em que, a partir da temperatura ambiente, o sistema

era avaliado por medidas de espectroscopia de impedância a cada 25°C que a temperatura aumentava. De modo a permitir que o sistema entrasse em equilíbrio após atingir a temperatura de medida, aguardou-se cerca de cinco minutos antes de efetuar a medida. Além disso, utilizou-se atmosfera de gás inerte, de N₂ neste caso, no interior do porta-amostras.

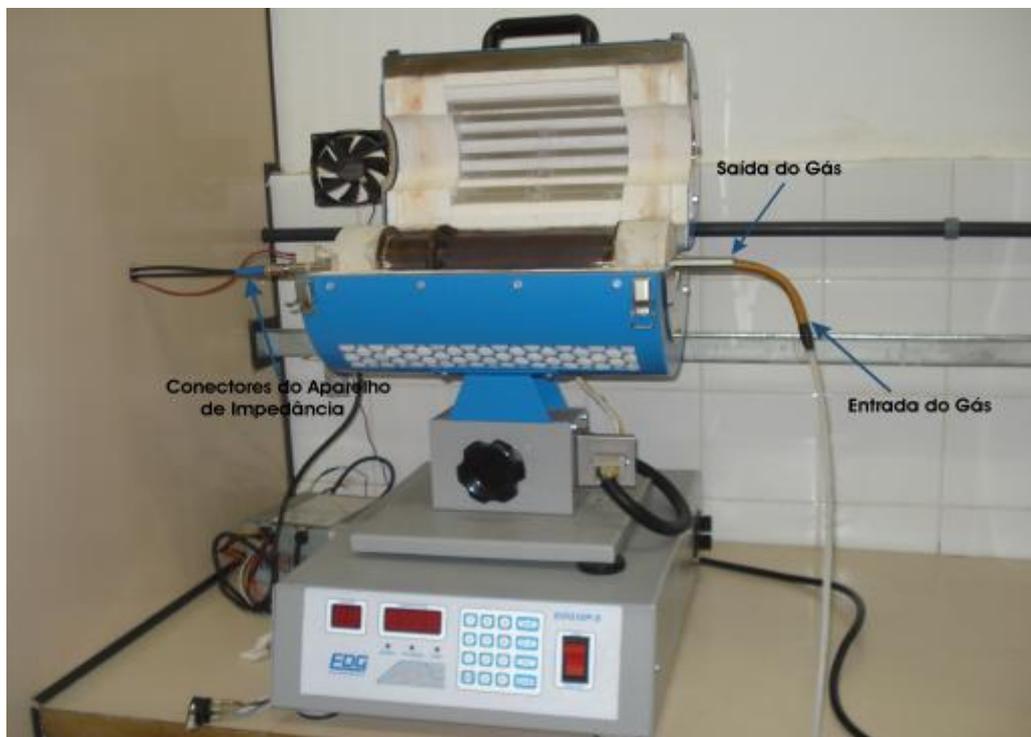


Figura 20 – Porta-amostras posicionado na cavidade do forno onde se vê a ligação entre as conexões BNC e o FRA, de um lado, e a entrada e a saída de gás inerte, N₂, de outro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo introduzem-se os principais resultados e as discussões geradas através deles acerca das medidas de espectroscopia de impedância realizadas no BSO e no BSO:Mn.

5.1 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ PURO

O plano complexo da impedância (gráfico de Nyquist) do BSO para as diversas temperaturas é apresentado na Figura 21. Conforme se pode observar os arcos são distorcidos devido às contribuições do grão e do contorno de grão. Tal comportamento é mais evidente em temperaturas mais elevadas quando as respostas do grão e do contorno invertem-se. As duas parcelas podem ser mais bem estudadas no gráfico de Bode da parte imaginária da impedância, dadas na Figura 22. A presença de um pico assimétrico é claramente observada, a qual é acentuada com o aumento da temperatura, indicando as duas contribuições.

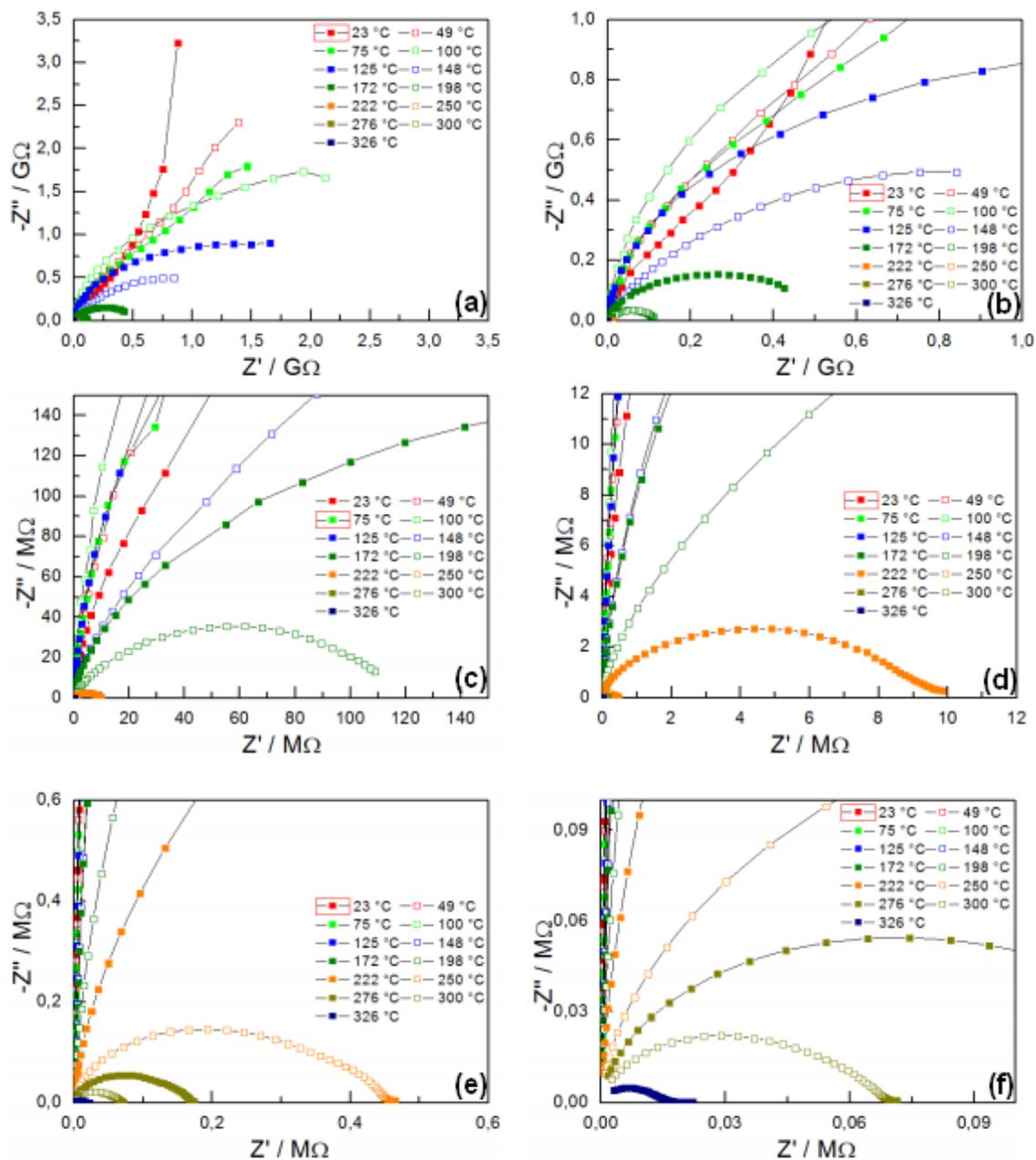


Figura 21 – Gráficos de Nyquist para a impedância do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, para as diversas temperaturas investigadas. (a) Todos os espectros. (b) a (f) ampliação das figuras para melhor visualização de tendência da impedância.

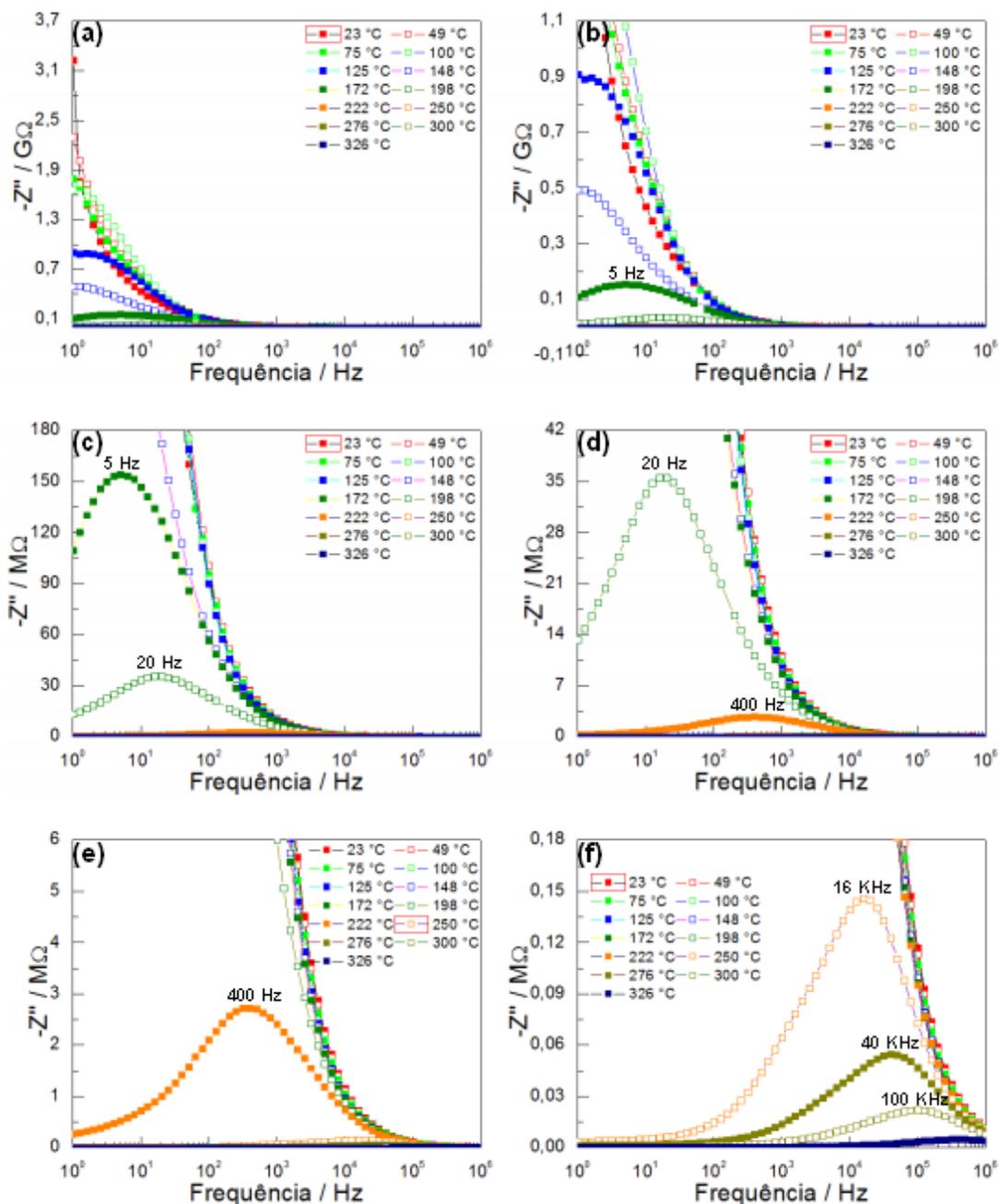


Figura 22 – Gráficos de Bode da parte imaginária da impedância (Z'') obtidas para o BSO para as diversas temperaturas investigadas. (a) Todos os espectros e de (b) a (f) os gráficos são ampliados para melhor visualização.

A dependência da parte real da impedância (Z') com a frequência é apresentada na Figura 23. Imediatamente antes de 100 Hz observa-se que ao atingir a temperatura de 149°C há uma inversão do comportamento de Z' ao longo da linha formada pelos gráficos de temperaturas menores que 149°C (Figura 23a). Após este evento, a frequência onde ocorre a inversão aumenta com a temperatura, conforme observado na Figura 23b. Esse comportamento deve-

se ao fato de que o período da modulação da ddp aplicada, $\nu(t)$, é maior do que o tempo de relaxação do sistema.

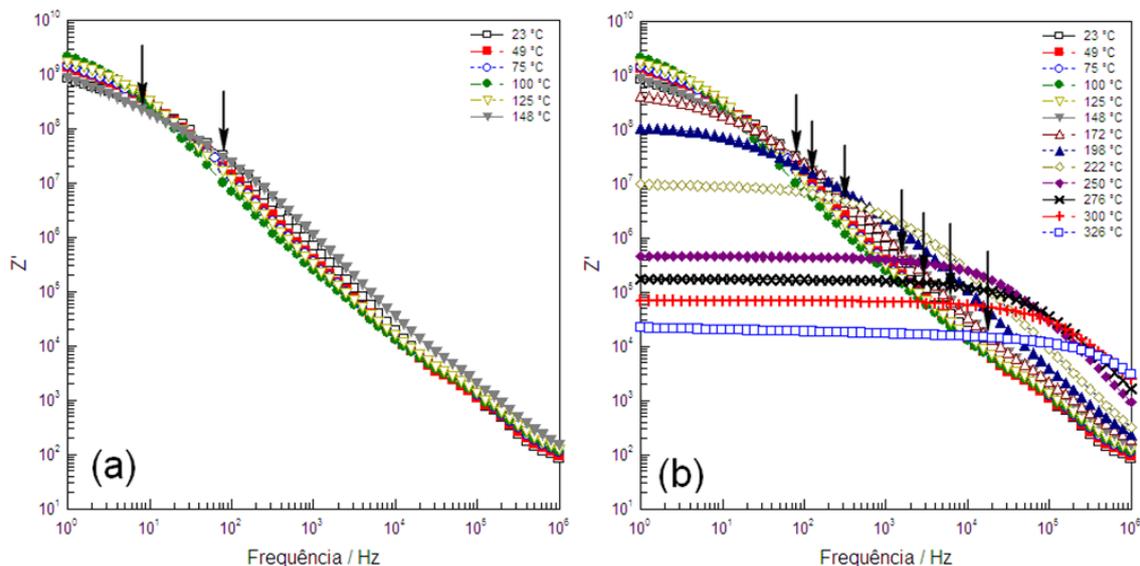


Figura 23 – Gráfico de Bode da parte real da impedância (Z') para as diversas temperaturas investigadas. Em (a) as setas indicam o início e o fim da inversão do comportamento de Z' com a frequência. Em (b) as setas indicam as “frequências de inversão” (para maiores detalhes, consultar o texto).

O comportamento de “inversão” pode ser mais bem observado com o gráfico da dependência da resistência com a temperatura, dado na Figura 24. Constata-se que a resistência do BSO aumenta com a temperatura, em altas frequências, um comportamento típico de metais e justificado, nestes materiais, pelo aumento das colisões entre os elétrons e os átomos devido à maior agitação térmica. Este efeito apresentado pelo BSO é conhecido na literatura como PTCR (da sigla inglesa *Positive Temperature Coefficient of Resistivity*) e é observado em compostos tecnologicamente importantes como o titanato de bário (BaTiO_3) [196].

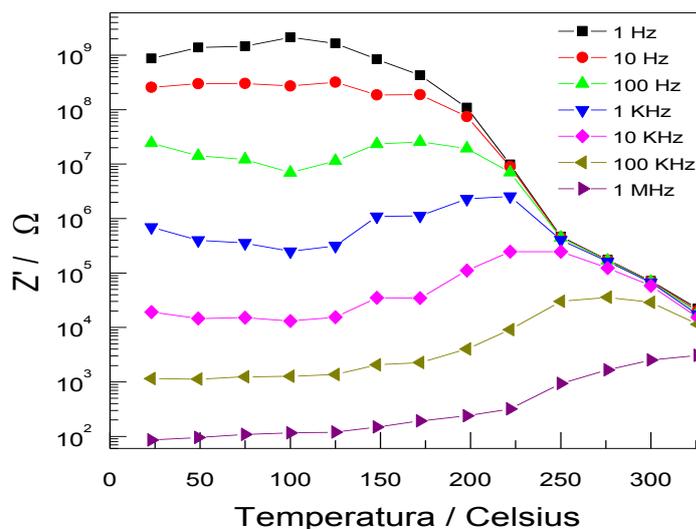


Figura 24 – Dependência da parte real da impedância (associada à resistência) com a temperatura para as diversas frequências investigadas.

Contudo, esse efeito pode estar relacionado à contribuição do eletrodo e, a fim de provar o contrário, utilizou-se um circuito R-CPE paralelo em série com outro circuito idêntico para modelar o gráfico de Nyquist da impedância e estimar as resistências de grão e de contorno de grão, como observado na Figura 23. O CPE foi adotado ao invés do capacitor, porque o sistema analisado apresenta elementos distribuídos conforme se constata ao estimar o pico de Debye nos gráficos de Bode de Z'' (Figura 22), que divergem do valor citado na seção FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

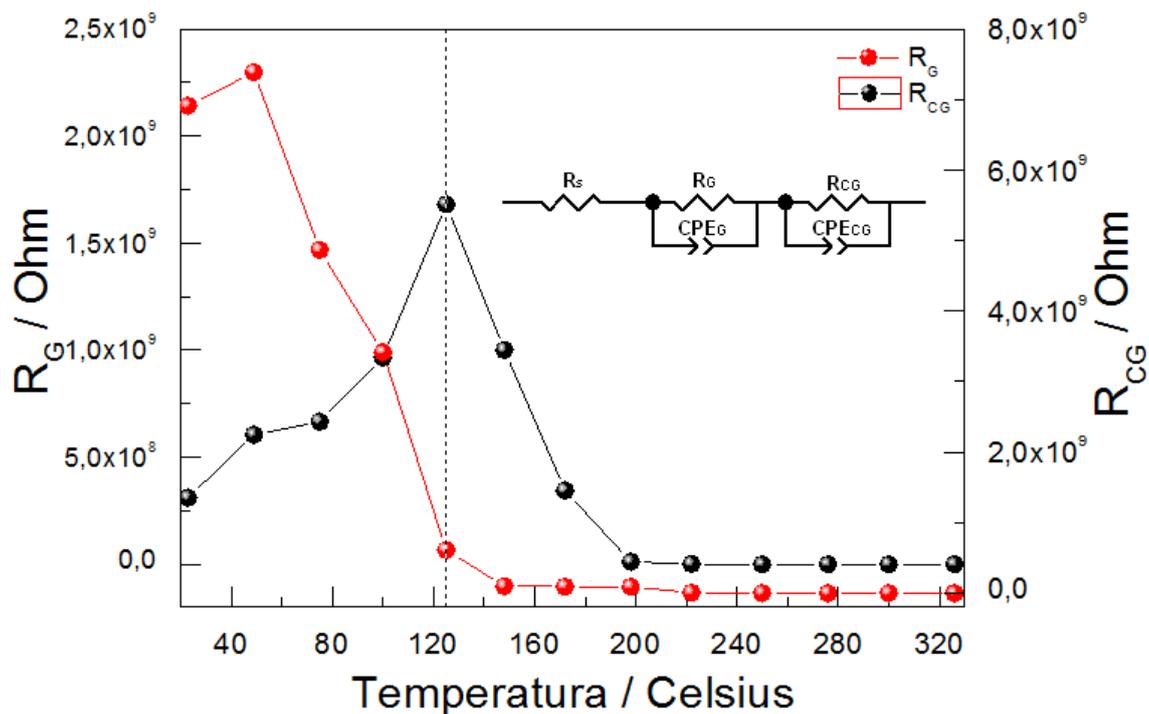


Figura 25 – Dependência com a temperatura da resistência do grão (R_G) e do contorno de grão (R_{CG}). O circuito utilizado para modelar os gráficos de Nyquist de Z' é mostrado também no detalhe.

O plano complexo do módulo elétrico apresenta claramente uma separação entre os arcos de baixas temperaturas (Figura 26a) e altas temperaturas (Figura 26b), representando respostas de dois processos distintos.

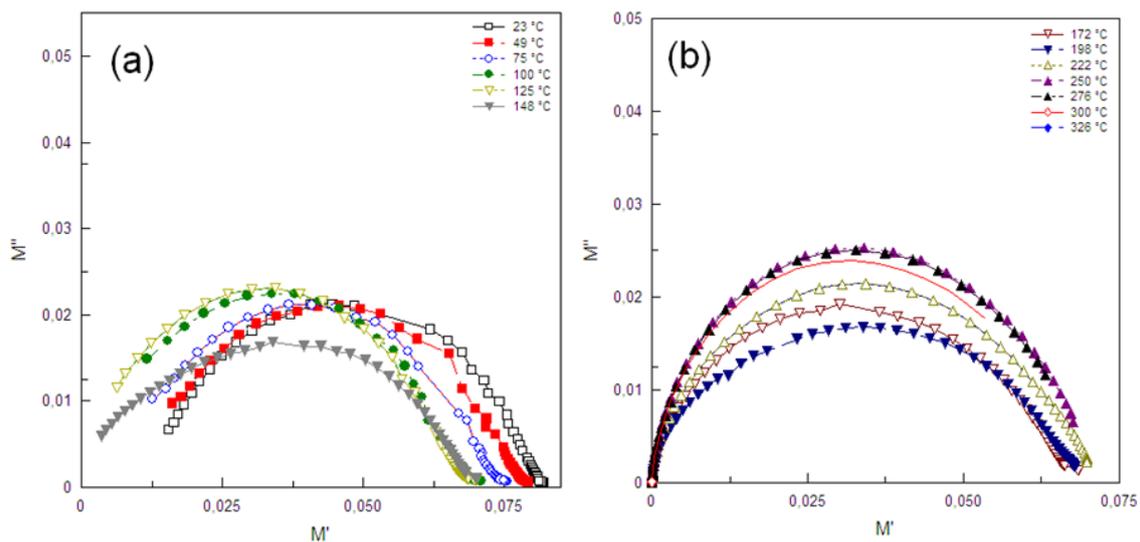


Figura 26 - Plano complexo do módulo elétrico para (a) o intervalo de temperaturas de 23°C a 148°C; e, para (b) o intervalo 172°C $\leq T \leq$ 326°C.

Características típicas desta quantidade são (i) um aspecto sigmoidal na parte real (Figura 27) e (ii) um pico largo e assimétrico na parte imaginária (M''), como observado na Figura 28. Além disso, é importante ressaltar que a parte imaginária da constante dielétrica não apresenta nenhum pico de relaxação conforme será visto adiante, o que indica que os picos de relaxação de M'' estão associados com o mecanismo de condução [197]. No intervalo de temperaturas investigadas, a parte imaginária do módulo elétrico do BSO exibiu ainda um comportamento anômalo. Antes de 100°C, os máximos dos picos movem-se para a região de baixas frequências e, depois de 100°C, eles se deslocam para a região de altas frequências. Isto, como será explicado mais adiante, é uma evidência da transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ que deve ocorrer no material entre 100°C e 125°C.

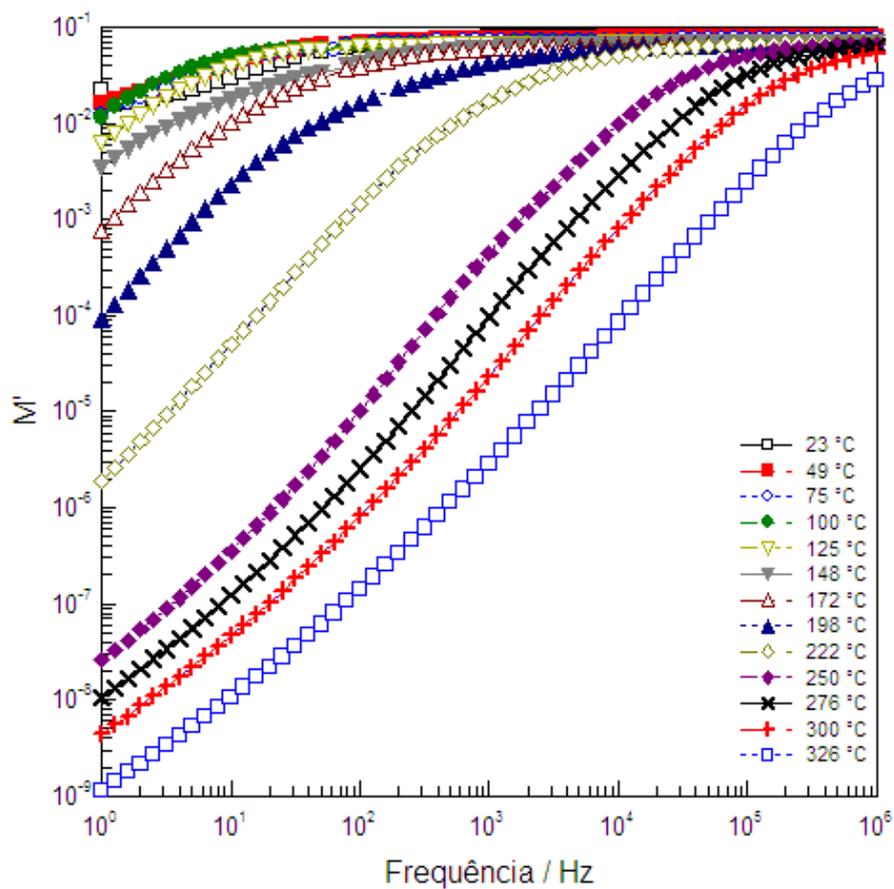


Figura 27 – Dependência com a frequência da parte real do módulo elétrico para as diversas temperaturas investigadas.

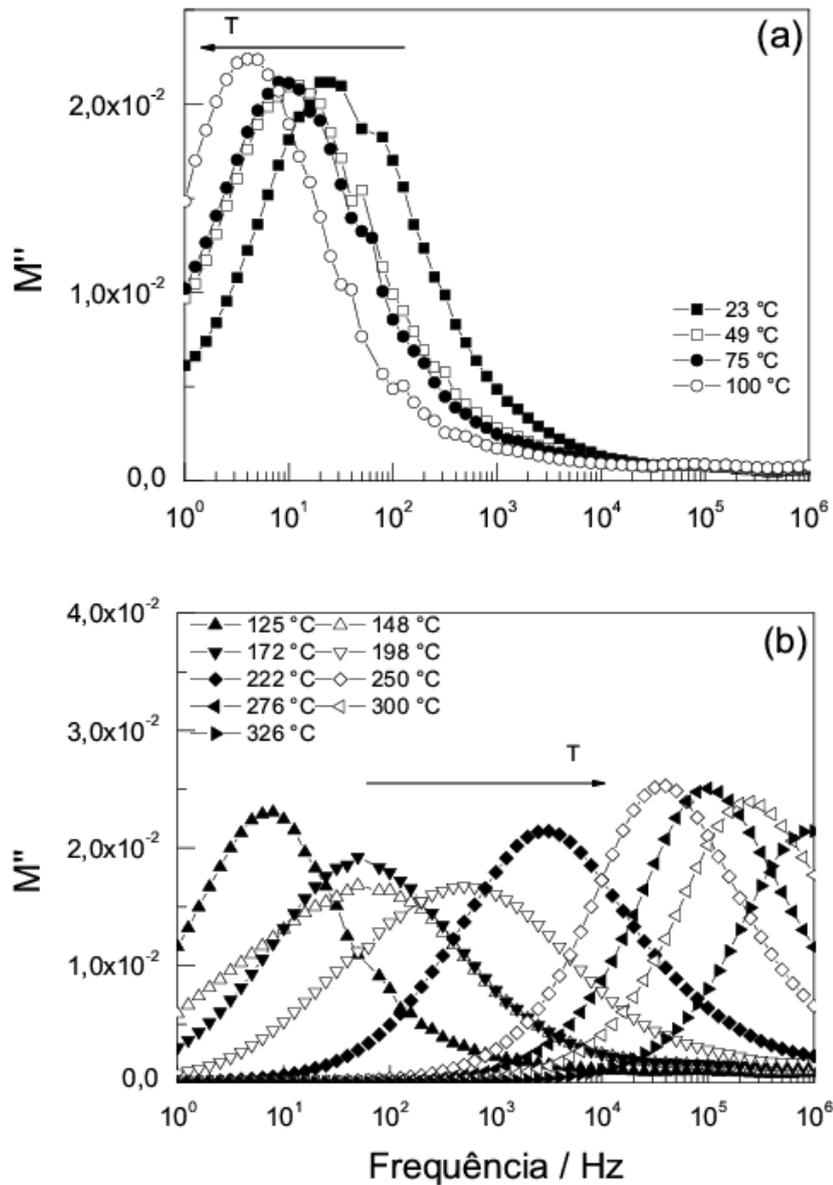


Figura 28 – Dependência com a frequência da parte imaginária do módulo.

Além das características citadas para o módulo elétrico do BSO, adiciona-se, em particular, o aumento da altura do pico de M'' com o aumento da temperatura (de 23°C a 100°C) e, conseqüentemente, da capacitância dos grãos, próximo à transição conforme se verifica na Figura 29, e que é justificado pela equação

$$M''(\omega) \equiv \frac{\varepsilon_0}{C} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (5.1)$$

onde C e R são, respectivamente, a capacitância e a resistência da amostra, ω é a frequência angular e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Isso indica que a transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$ é possivelmente ferróica. Neste evento, o material deixaria a fase ferroelétrica e assu-

miria a fase paraelétrica com o crescimento da temperatura, experimentando também um aumento considerável em sua capacitância, obedecendo à equação de Curie. Esse aumento expressivo da capacitância não foi observado, pois a contribuição condutiva no material deve ser relativamente alta.

A ausência de mais pontos no gráfico da capacitância *versus* temperatura (obtido pelo ajuste matemático do plano complexo da impedância com dois circuitos R-CPE paralelos), o fato da amostra não ter sofrido *poling* e, além disso, não ter apresentado T_c igual ao da transição de fase estrutural impedem uma confirmação de que a transição de fase seja ferrítica. Contudo, a presença da ferroeletricidade no BSO é reforçada pelo grupo espacial $F\bar{4}3c$ supostamente apresentado pela fase β , que admitiria as espécies ferroelétricas $\bar{4}3m'1Fm$ ou $\bar{4}3m'1Fm'$ conforme a notação de Aizu [198], considerando que a simetria da fase à temperatura ambiente é Pc .

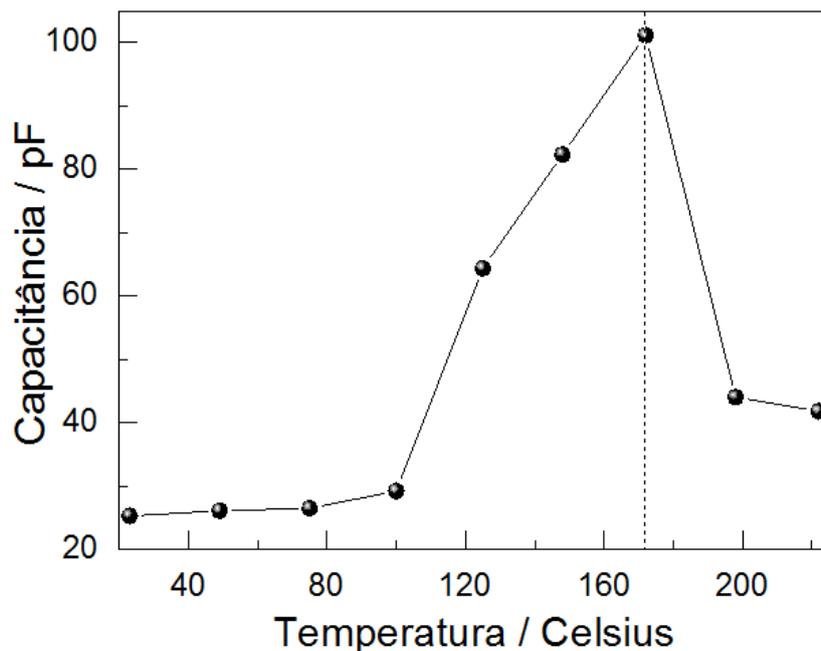


Figura 29 – Dependência com a temperatura da capacitância dos grãos do BSO.

Dois processos de relaxação acontecem neste sistema, a saber: um que ocorre antes da transição de fase estrutural e outro após esta transição. A fim de analisar a termodinâmica destes dois processos plotou-se, na Figura 30, a dependência com a temperatura recíproca das frequências para as quais M'' têm máximos. Estes processos exibem tempos de relaxação com dependência exponencial da temperatura, conforme o gráfico de Arrhenius da Figura 30. A intersecção das curvas de ajuste acontece no ponto cuja temperatura é 121,5°C, indicando que

esta é a temperatura em que a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ acontece. Tal valor está próximo do valor de 137°C, reportado na literatura, e que foi obtido por medidas de difração de raios X no BSO policristalino [166]. O processo que acontece antes da transição de fase e tem energia de ativação negativa deve-se possivelmente ao efeito PTCR anteriormente discutido. Um processo desse tipo já foi observado por Sinclair & West [196] em um trabalho que discorre sobre a aplicação da técnica de espectroscopia de impedância no BaTiO₃ em função da temperatura. Nesse artigo, os autores observaram uma dinâmica semelhante nos picos de M'' como função da frequência, mas desprezaram os dados relacionados ao processo com energia de ativação negativa. O BaTiO₃ também apresentou o efeito PTCR no intervalo de temperaturas investigadas e, comportamento tipo Curie na transição de fase. Por isso, acredita-se que a transição de fase ferrítica esteja associada ao efeito PTCR, tanto no BaTiO₃ quanto no BSO.

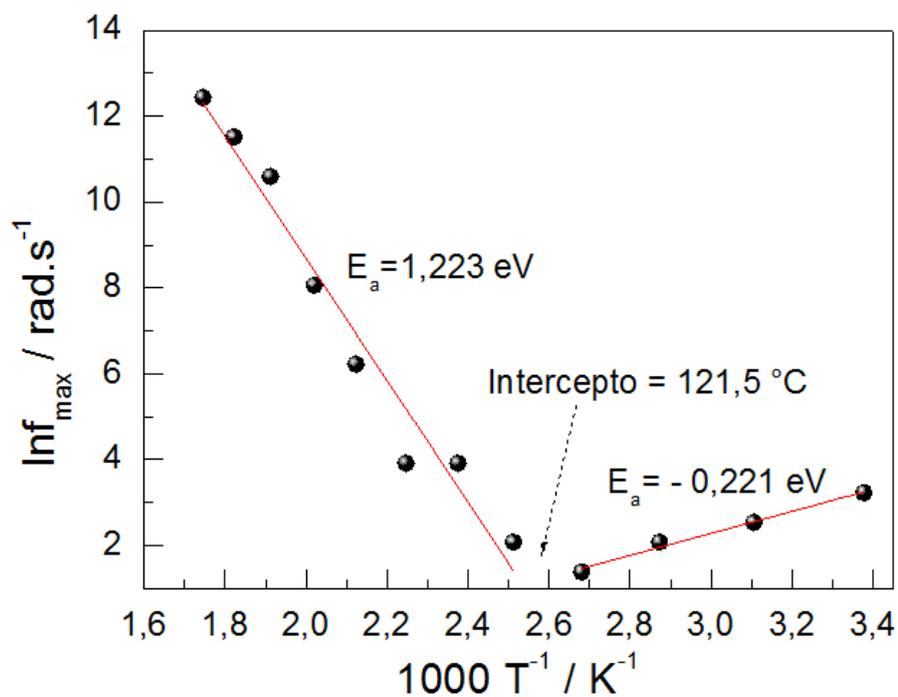


Figura 30 - Dependência termodinâmica das frequências para as quais M'' têm máximos.

A dependência com a frequência normalizada (com a frequência máxima) da parte imaginária do módulo elétrico normalizado (com o valor de pico de M'') é apresentada na Figura 31. Esse gráfico permite compreender o mecanismo envolvido nos processos dielétricos que ocorrem no material à medida que a temperatura varia. O valor da largura a meia altura do módulo imaginário normalizado, quando comparado àquele de um pico de Debye (igual a 11,4), pode sugerir a presença de fenômenos de relaxação que não são do tipo Debye, isto é, quando há uma distribuição de tempos de relaxação no sistema [199]. A largura a meia altura

dos picos da Figura 31 variam no intervalo de 6,2 a 15,8 com a temperatura, mas sem atingir o valor ideal de Debye, o que indica uma distribuição de tempos de relaxação no sistema.

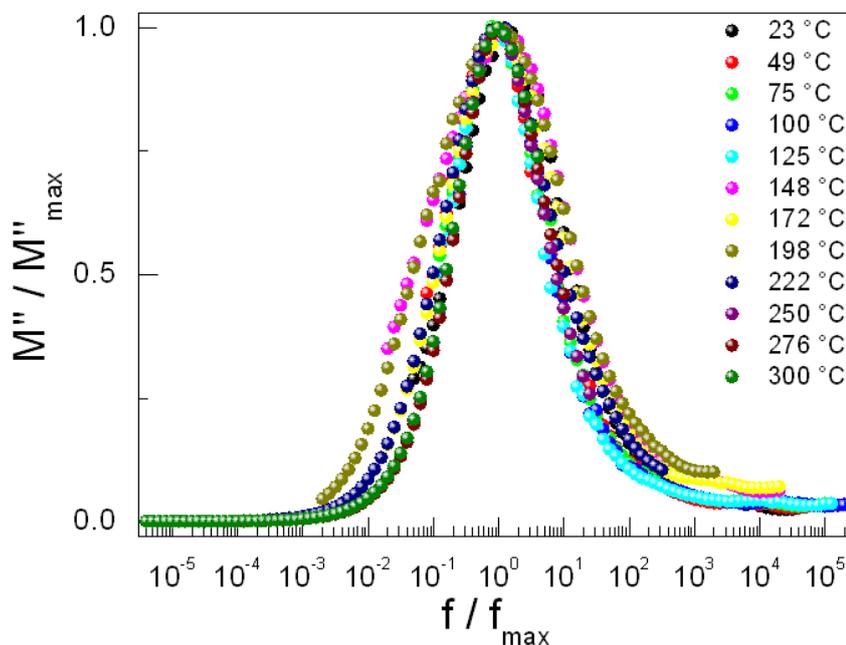


Figura 31 – Gráfico do módulo normalizado em função da frequência normalizada.

O gráfico da constante dielétrica real (ϵ') versus frequência, dado na Figura 32, mostra que, no intervalo de temperaturas investigadas, o BSO comporta-se como um dielétrico convencional após a transição de fase. Além disso, nenhum processo de relaxação acontece no intervalo de frequências de 1 Hz a 1 MHz. O comportamento de ϵ' pode ser analisado quanto à sua dependência com a temperatura conforme é apresentado na Figura 33. Neste gráfico, observa-se também outra evidência da transição de fase que ocorre por volta de 125°C, quando surge um degrau suave a partir do qual a constante dielétrica real aumenta monotonicamente.

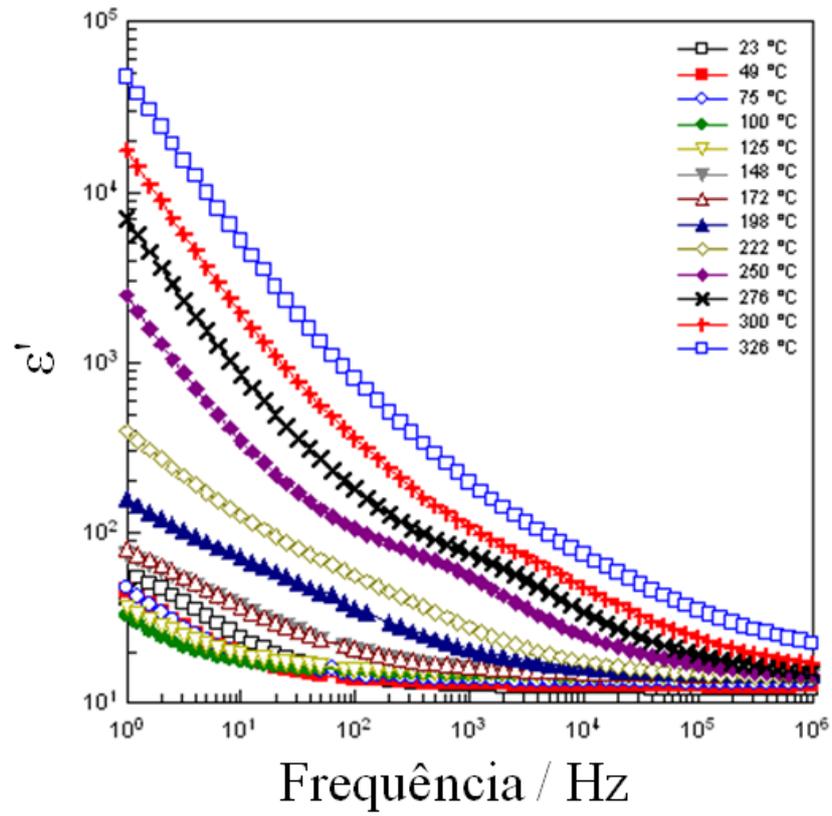


Figura 32 – Gráfico de Bode da permissividade real para as diversas temperaturas investigadas.

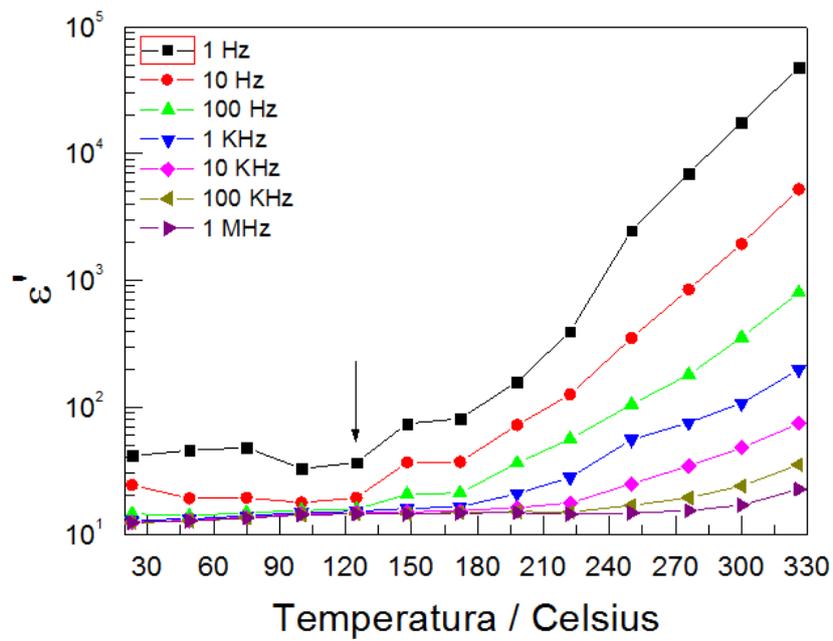


Figura 33 – Dependência com a temperatura da permissividade real (ϵ').

Como ressaltado anteriormente, a dependência com a frequência da constante dielétrica imaginária não apresenta qualquer relaxação no intervalo de frequências investigadas. Por outro lado, o gráfico de Bode da tangente de perda ($tg\delta$) apresenta um pico de relaxação que tem a mesma dinâmica do pico de M'' (move-se para a esquerda antes da transição de fase estrutural e, após a transição, no sentido oposto), conforme apresenta a Figura 35.

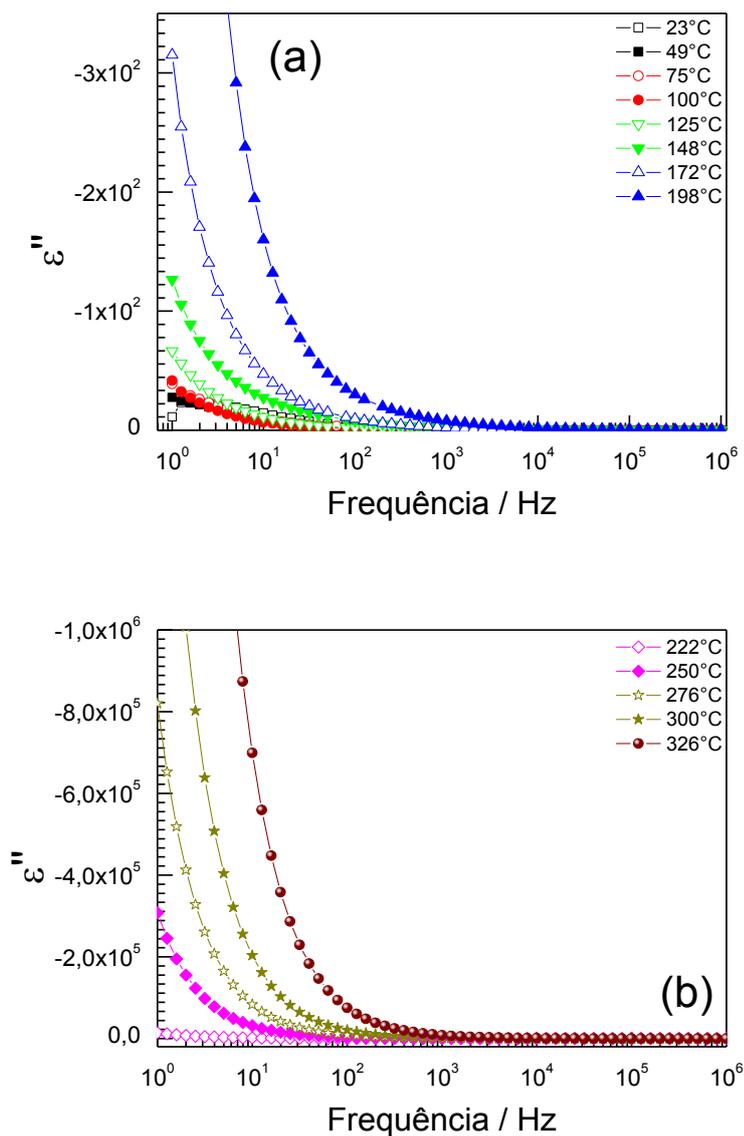


Figura 34 – Gráfico de Bode da parte imaginária da permissividade (ϵ''). (a) Espectros de ϵ'' do BSO em baixas temperaturas. (b) Espectros de ϵ'' para altas temperaturas.

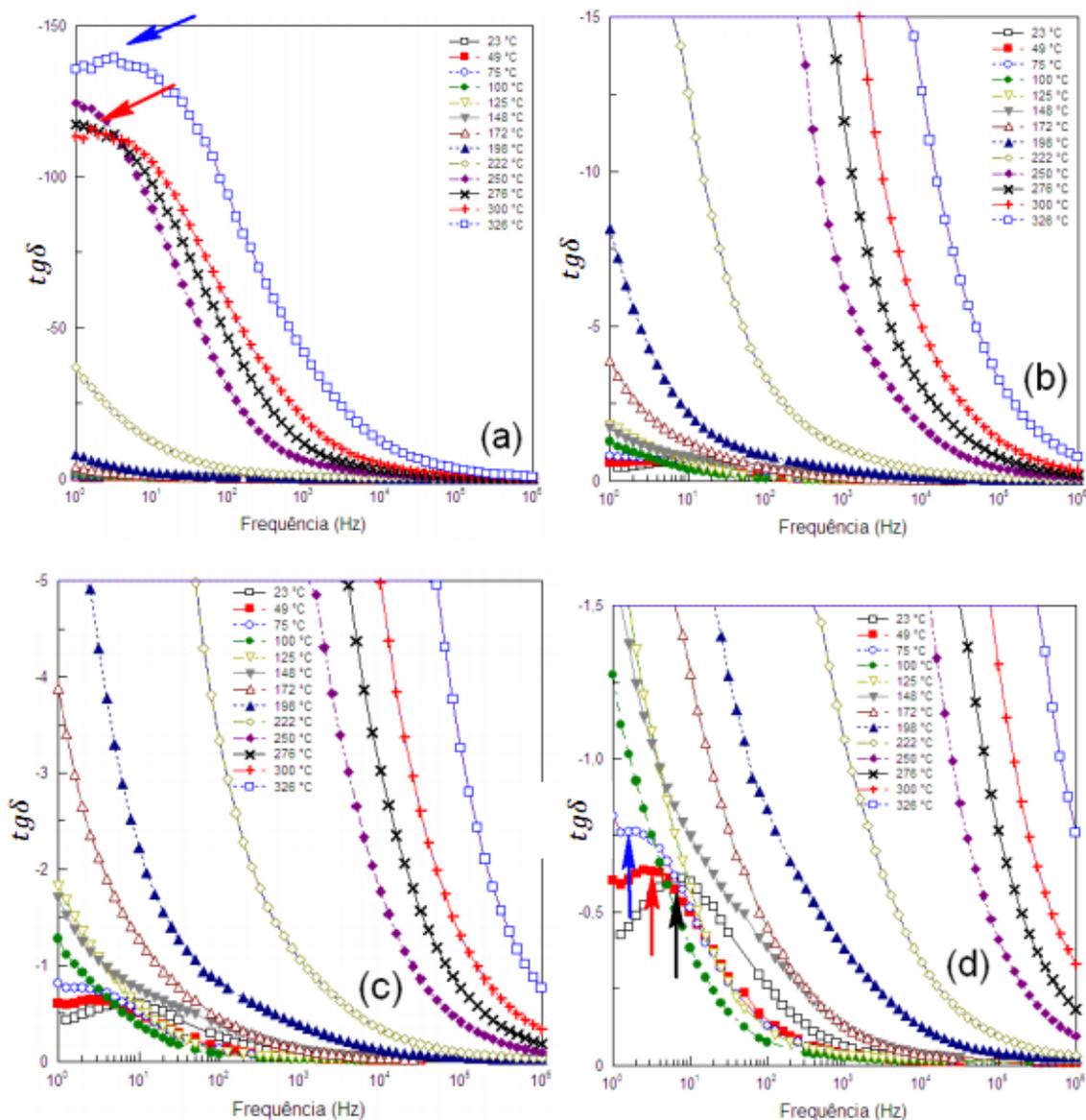


Figura 35 – Gráfico de Bode da perda dielétrica, $tg\delta$. (a) Todos os espectros e de (b) a (d) o plano foi ampliado para evidenciar os gráficos de temperaturas mais baixas. As setas nas Figuras (a) e (d) marcam a posição dos máximos da perda dielétrica.

O gráfico de Bode da parte real da admitância, Y' , (grandeza proporcional à condutividade), apresentado na Figura 36, mostra que no intervalo de frequências investigadas essa quantidade aumenta três ordens de grandeza para temperaturas menores ou iguais a 222 °C. Todavia, para temperaturas maiores do que esta, Y' quase não exibe dispersão, o que é resultado de um aumento na condutividade DC. O comportamento do espectro de Y' pode ser analisado quantitativamente modelando o comportamento da condutividade usando a equação

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^{S_1} + B\omega^{S_2} \quad (5.2)$$

onde $A(T)$ e $B(T)$ são constantes dependente da temperatura, s_1 e s_2 são parâmetros que praticamente independem da temperatura e são tais que $0 \leq s_1, s_2 \leq 1$, e σ_0 é a condutividade DC. Essa lei de dispersão recebeu a designação de Resposta Dielétrica Universal (UDR) e modela satisfatoriamente o espectro de Y' no regime de altas temperaturas ($T \geq 172^\circ\text{C}$), para as quais a fase paraelétrica do BSO já está bem estabelecida, conforme o gráfico da dependência da capacitância com a temperatura apresentado na Figura 29. Em baixas temperaturas observa-se ainda no espectro de Y' uma anomalia por volta de 100 KHz, que dificulta a aplicação do modelo UDR. Este efeito pode estar relacionado à presença de piezoelectricidade no BSO, já que o mesmo, à temperatura ambiente, é provavelmente ferroelétrico. Por outro lado, o espectro da parte real da constante dielétrica não exibe essa anomalia, possivelmente porque a amostra não foi submetida ao processo de *poling* durante a síntese. Portanto, o modelo descrito pela Eq. (5.2) só pode ser aplicado à resposta do material em altas temperaturas.

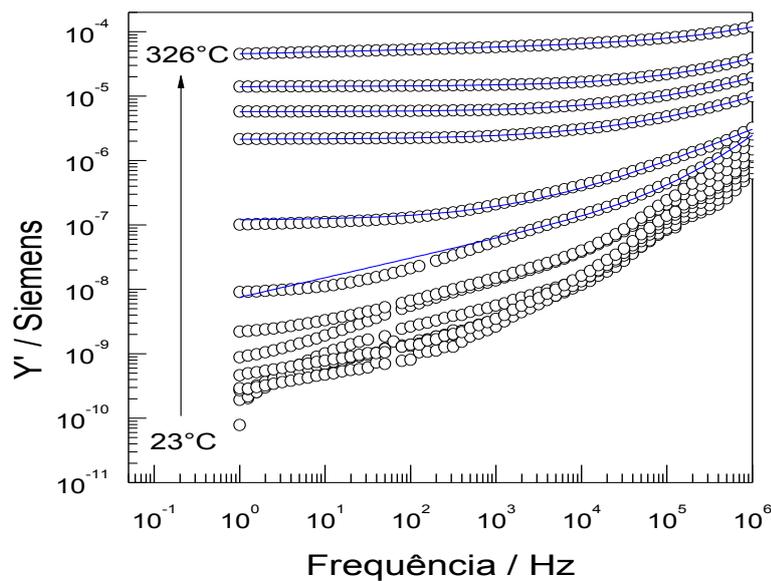


Figura 36 – Gráfico de Bode da parte real da admitância (Y') para as diversas temperaturas investigadas.

A dependência da condutividade com a temperatura recíproca é apresentada na Figura 37. No intervalo de temperaturas investigadas, a condutividade tem um comportamento que é próprio de materiais dielétricos, isto é, exibe uma linha de base para cada frequência em baixas temperaturas e uma convergência para um único valor em altas temperaturas. Além disso, a ordem de grandeza desta quantidade encontra-se em um intervalo típico para classificar o BSO como semicondutor. Como o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução é

igual a 1,98 eV, como já foi dito anteriormente, isto reforçaria a teoria que o BSO é semicondutor.

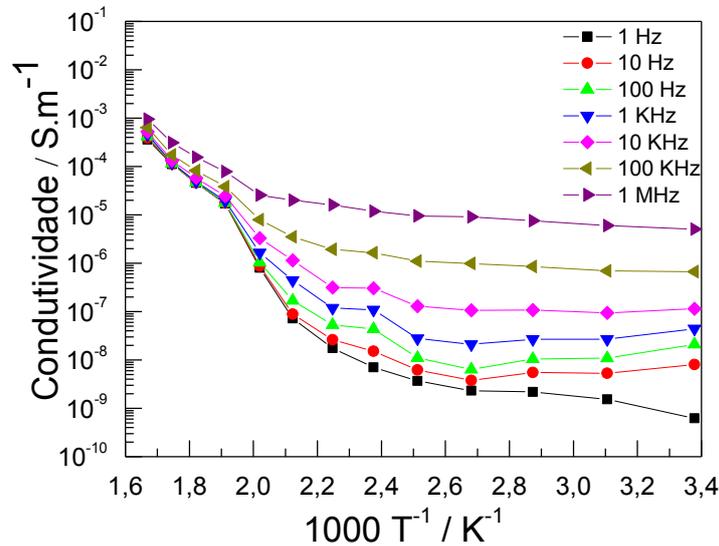


Figura 37 - Dependência termodinâmica da condutividade para algumas das frequências investigadas.

Além disso, a condutividade tem comportamento tipo Arrhenius, pois obedece a equação

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.3)$$

onde E_a é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann. A partir do gráfico da condutividade contra temperatura recíproca, dado na Figura 37, obtém-se uma energia de ativação na região de altas temperaturas, e em 1 KHz, igual a 1,26 eV, que é muito similar àquela determinada pelo gráfico do módulo elétrico (Figura 30). Tal energia tem magnitude da ordem do movimento das vacâncias de oxigênio, como observado nos sistemas análogos $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ (1,14 eV) [200] e $\text{SrFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (1,26 eV) [201].

5.2 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ DOPADO COM MANGANÊS

A Figura 38 representa o plano complexo da impedância do BSO:Mn para diversas temperaturas investigadas. Tal como na amostra do BSO puro, o que se observa é um arco distorcido devido às contribuições de grão e contorno de grão do material. Esta distorção é visivelmente aparente para os gráficos no regime de altas temperaturas, como se observa a partir de 76°C na Figura 37b. Isto acontece provavelmente devido à maior contribuição de resistência do eletrodo de prata, porque ela acontece apenas no regime de altas temperaturas e baixas frequências. Isto pode ser visualizado também nos gráficos de Bode da impedância, na Figura 39, quando um pico sutil começa a surgir na região de baixas frequências, conforme indicado pela linha pontilhada mais à esquerda nas Figuras 38b a 39f. A outra linha pontilhada, situada mais à direita, marca os máximos do espectro de Z' .

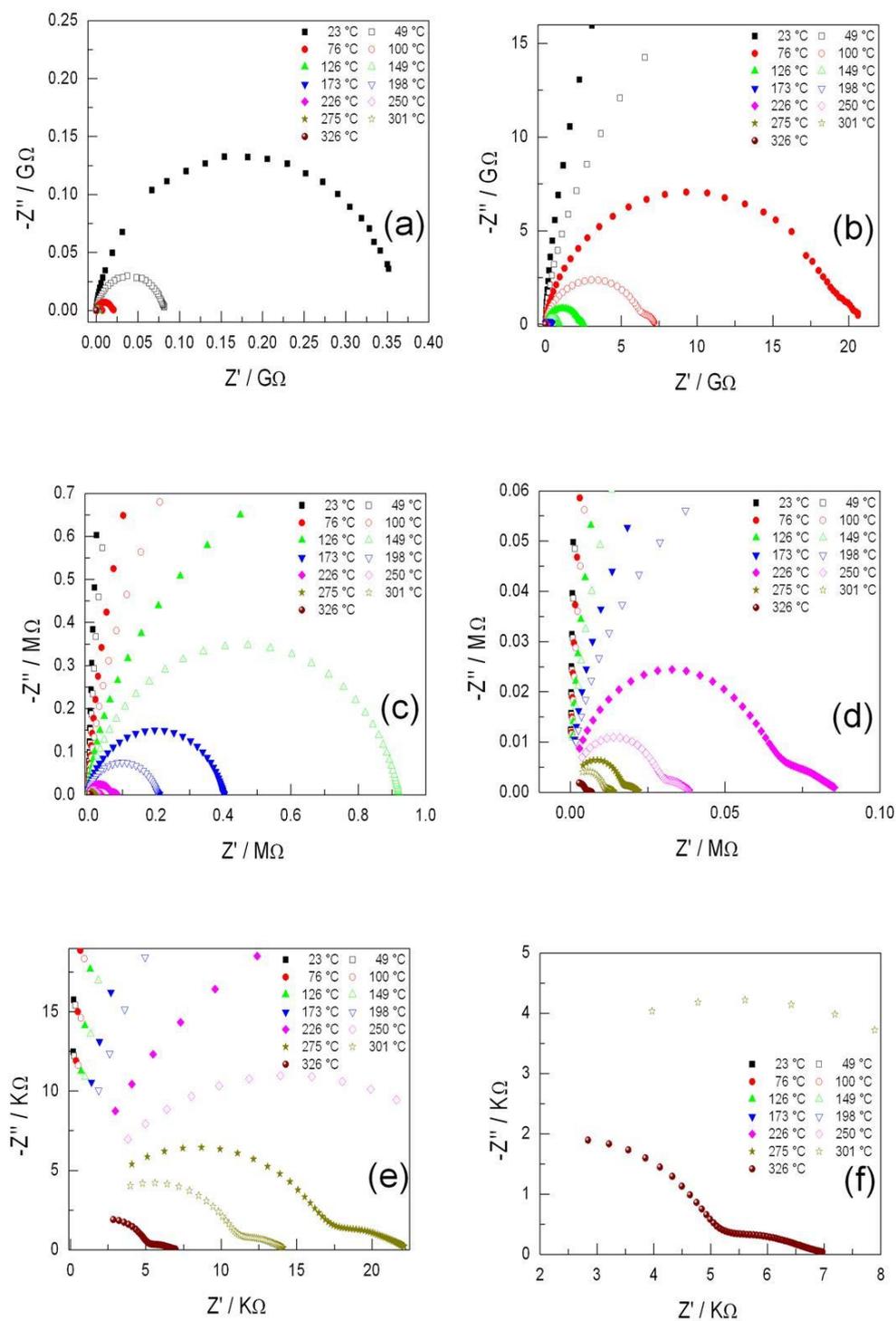


Figura 38 – Plano de Nyquist da impedância do BSO:Mn para vários valores de temperatura. (a) Todos os espectros e de (b) para (f) o plano é ampliado para melhor visualização dos gráficos no regime de altas temperaturas.

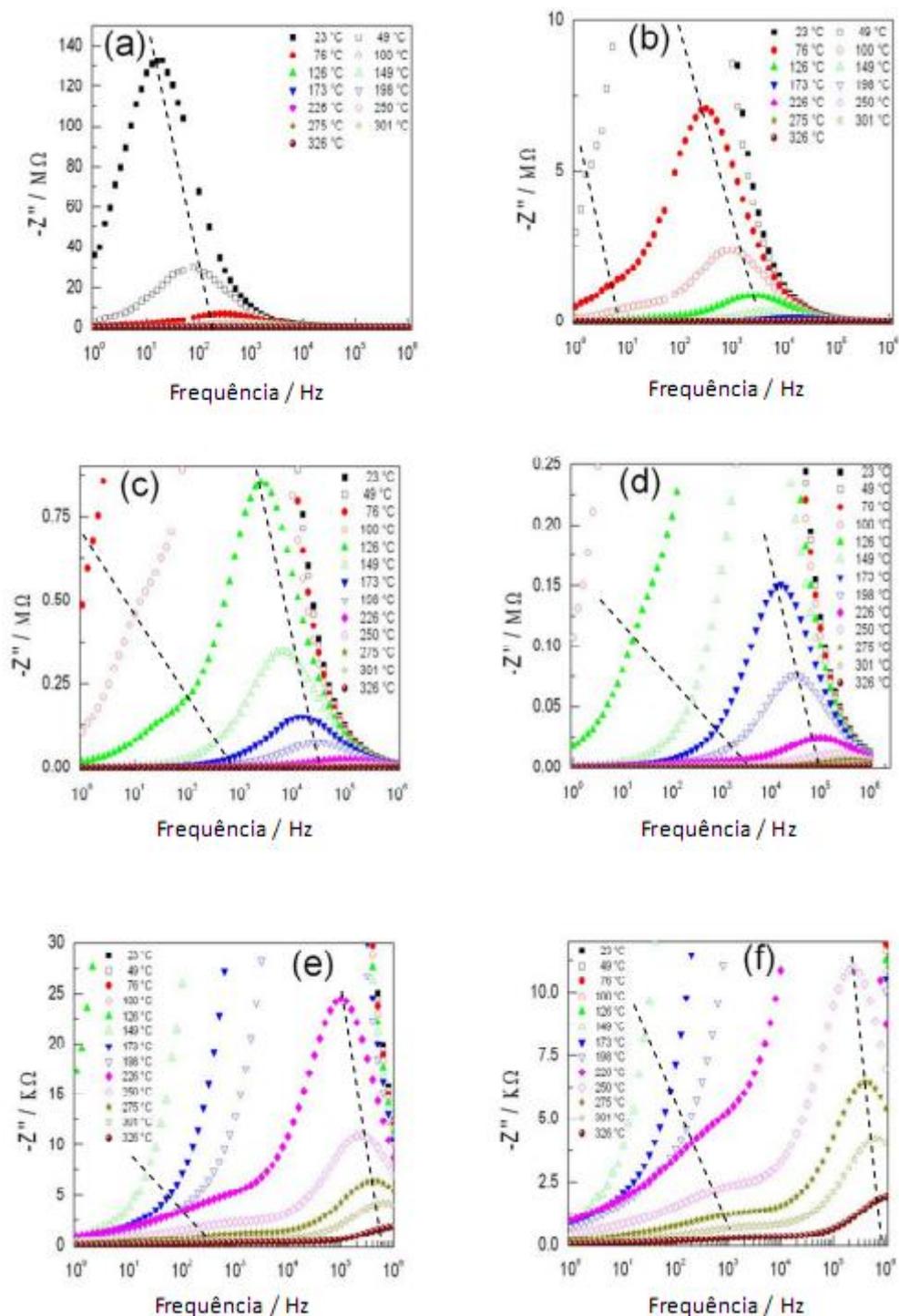


Figura 39 – Gráficos de Bode da reatância (Z'') do BSO:Mn. (a) Todos os espectros e de (b) para (f) o plano é ampliado a fim de visualizar os máximos de Z'' em temperaturas elevadas.

A dependência com a frequência da resistência (Z') do BSO:Mn é apresentada na Figura 40. Observa-se que, no intervalo de 1 Hz a 1 MHz, os pontos de Z' interceptam-se com os pontos da medida de 23°C, como acontece com resistência do BSO puro, apresentada na Fig-

ra 23. A frequência onde ocorre o intercepto dos dados aumenta com o crescimento da temperatura, conforme se observa na Figura 40. Percebe-se que, antes desse intercepto, a resistência diminui com a temperatura, o que é esperado na maioria dos dielétricos, mas após o cruzamento a resistência aumenta. Com o aumento da temperatura, mais portadores de carga são disponibilizados para o processo de condução e, conseqüentemente, o tempo de relaxação, τ , aumenta e $\omega\tau = 1$ desloca-se para altas freqüências. Esta dinâmica dos dados experimentais devia-se, no BSO puro, ao efeito PTCR; e, como o BSO dopado com manganês segue a mesma tendência, conforme se verifica na Figura 41, que mostra a dependência de Z' com a temperatura, poder-se-ia constatar que o efeito também ocorre no material. Mas, a Figura 42, que mostra a dependência com a temperatura das resistências do grão e do contorno de grão, obtidas a partir do ajuste das curvas de Nyquist da impedância com dois circuitos R-CPE paralelos, leva a concluir que o fenômeno PTCR inexistente no BSO dopado. Além disso, a resistência associada ao eletrodo, R_s , aumentou quase duas ordens de grandeza no intervalo de temperaturas investigadas, o que confirma que o aumento no valor de Z' com a temperatura está associado ao eletrodo de prata.

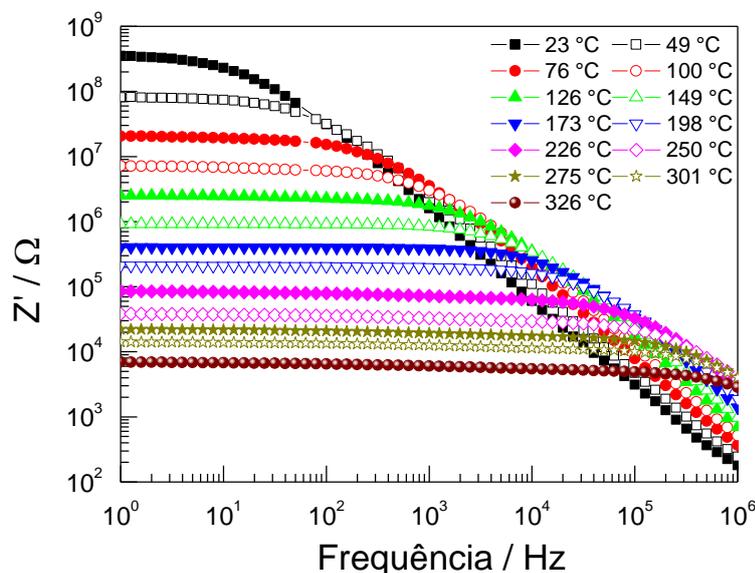


Figura 40 – Dependência com a frequência da parte real da impedância (Z') para as diversas temperaturas investigadas.

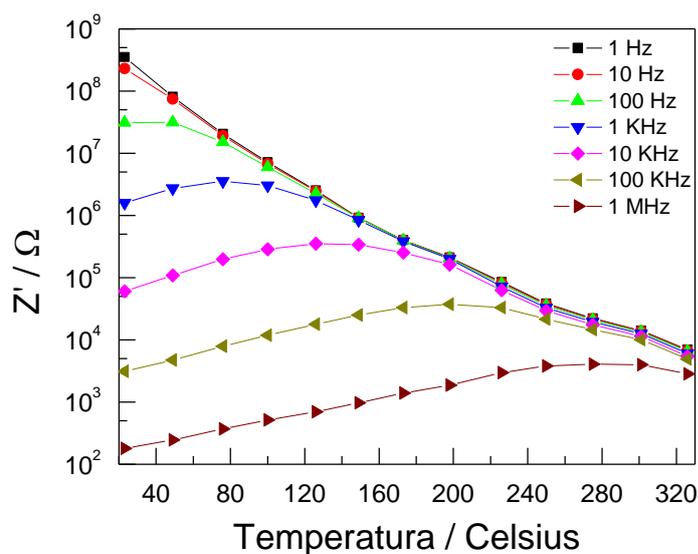


Figura 41 – Dependência com a temperatura da parte real da impedância (Z') para as diversas temperaturas investigadas.

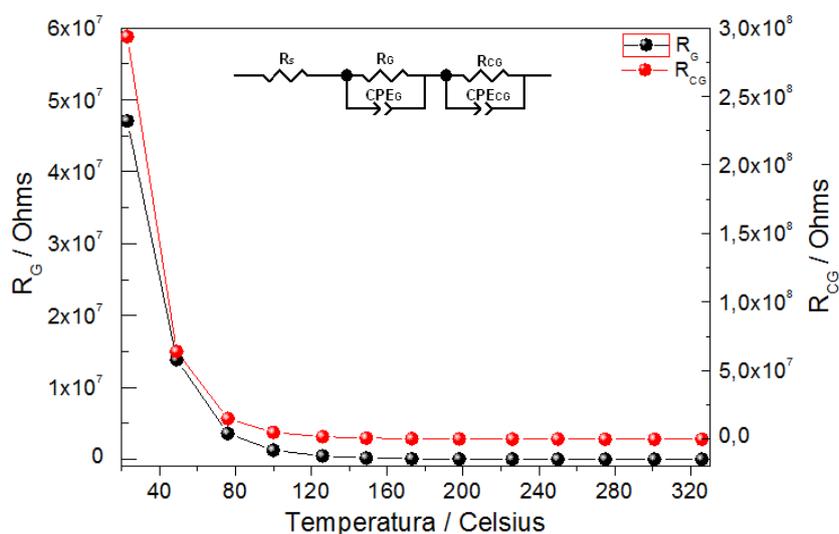


Figura 42 – Dependência com a temperatura das resistências de grão (R_G) e de contorno de grão (R_{CG}) do BSO dopado com manganês. No detalhe é mostrado o circuito utilizado para modelar as curvas de Nyquist da impedância e obter os valores de resistência apresentados.

A dependência com a frequência da parte real do módulo elétrico, mostrada na Figura 43, exibe um perfil sigmoidal típico. É observado também uma relaxação ao longo desse perfil nos gráficos das temperaturas de 226°C até 326°C, em torno da frequência de 10 KHz. Esse fenômeno repete-se nos espectros de $tg\delta$ no mesmo intervalo de temperaturas, conforme a

Figura 51, mas o mecanismo envolvido nesse processo ainda é desconhecido Além disso, na região de baixas frequências do espectro de M' (Figura 43), ocorre uma sobreposição dos gráficos das temperaturas de 149°C a 226°C que não foi observado no espectro correspondente do BSO puro, conforme a Figura 27. O gráfico da dependência com a temperatura de M' , apresentado na Figura 44, exibe um ligeiro pico a partir de 126°C, que pode sugerir a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$, mesmo após a dopagem do BSO com manganês. Entretanto, essa anomalia desaparece para frequências maiores que 10 KHz e, não permite uma confirmação mais precisa desse fenômeno.

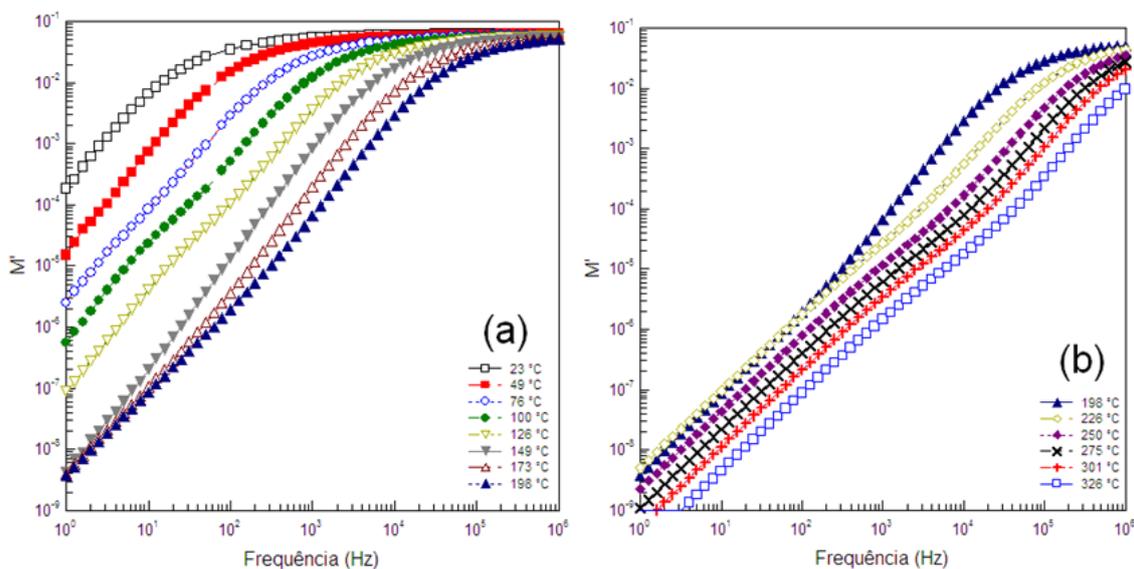


Figura 43 – Gráfico de Bode da parte real do módulo elétrico. (a) Gráficos do intervalo de temperaturas $23^{\circ}\text{C} \leq T \leq 198^{\circ}\text{C}$, mostrando o início da sobreposição dos gráficos em baixas frequências. (b) Gráficos do intervalo de temperaturas $198^{\circ}\text{C} \leq T \leq 326^{\circ}\text{C}$.

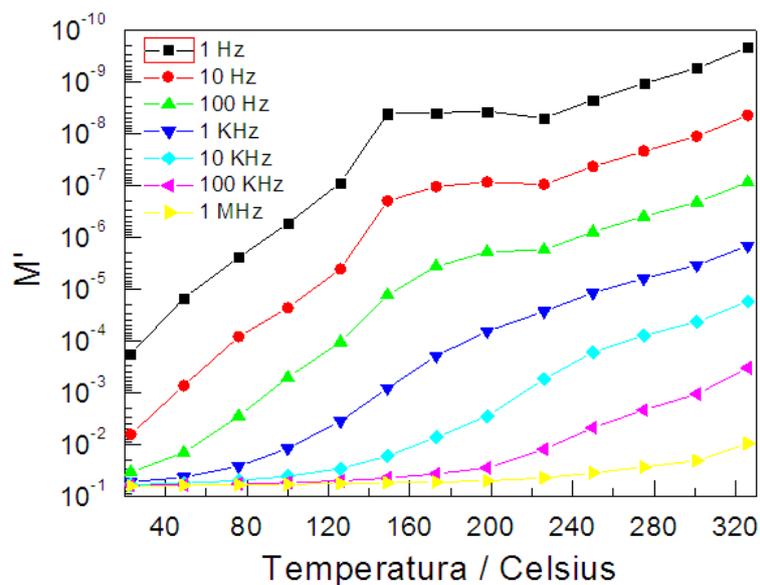


Figura 44 – Dependência com a temperatura da parte real do módulo elétrico (M').

O gráfico de Bode da parte imaginária do módulo elétrico (M'') é apresentado na Figura 45. Vê-se que a altura dos picos de M'' é praticamente constante até 198°C, mas a partir daí eles experimentam um crescimento moderado. Este aumento de altura com o regime termodinâmico adotado representa um maior valor de capacitância para o material, conforme já foi mostrado através da Eq. (5.1).

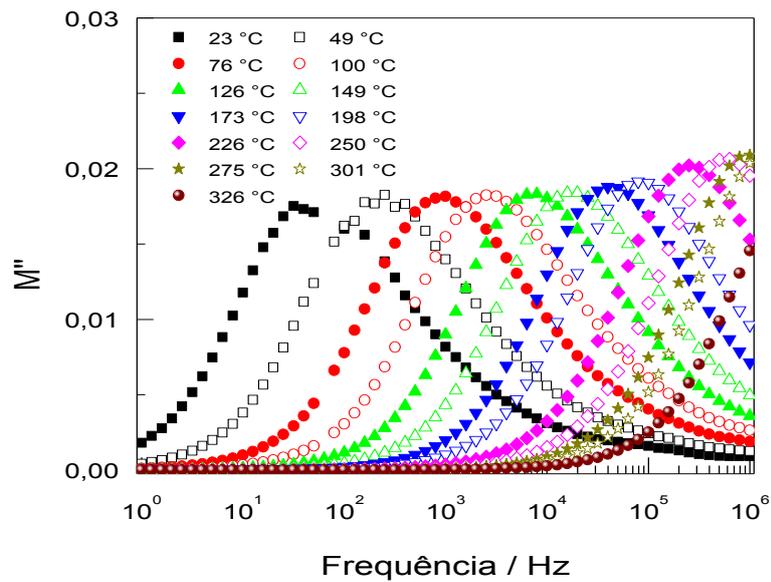


Figura 45 – Gráficos de Bode da parte imaginária do módulo elétrico (M'') do BSO:Mn para as diversas temperaturas investigadas.

A dependência com a temperatura das frequências para as quais as partes imaginárias do módulo elétrico e da impedância apresentam máximos é plotada na Figura 46. Como se observa, os processos de relaxação são termicamente ativados e têm comportamento de Arrhenius. As energias de ativação obtidas pelo ajuste linear são praticamente idênticas e positivas, o que indica que o mecanismo envolvido nos processos de relaxação é o mesmo. Percebe-se que a magnitude dessa energia de ativação desse processo é metade daquela observada em um gráfico correspondente (Figura 31) do BSO puro. Isso significa que a dopagem diminuiu a barreira de potencial ao modificar de alguma forma a condução envolvida no processo, além de ter inibido o processo com energia de ativação negativa.

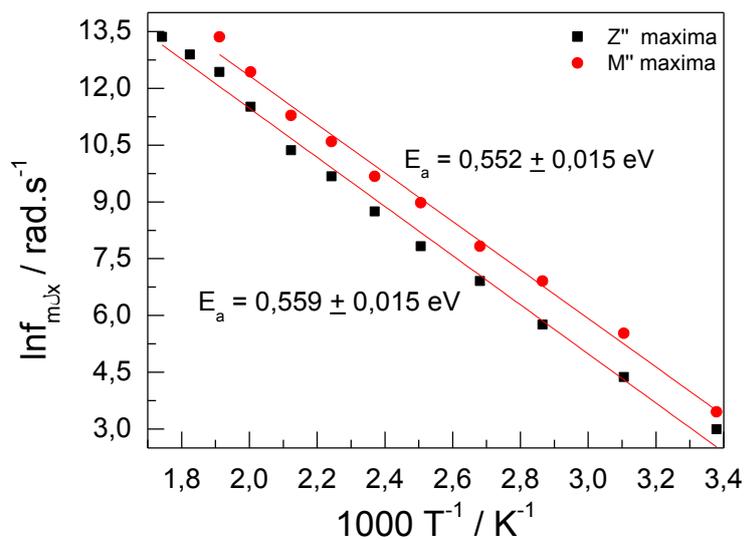


Figura 46 – Dependência termodinâmica das frequências para as quais Z'' e M'' apresentam máximos.

Ademais, o ajuste matemático da região de altas temperaturas do gráfico da condutividade contra temperatura recíproca, plotado na Figura 47, fornece uma energia de ativação, em 1 KHz, de 0,612 eV.

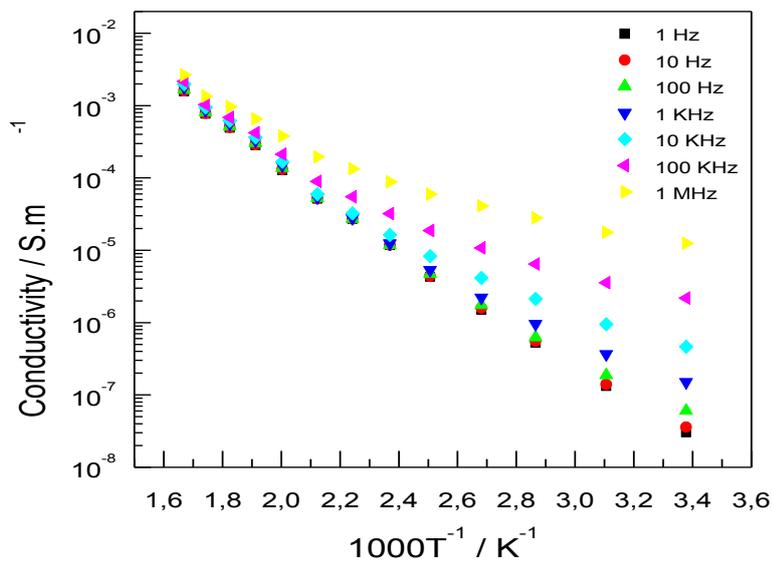


Figura 47 – Dependência com a temperatura recíproca da condutividade do BSO:Mn.

Assim, duas hipóteses são prováveis quanto à substituição do íon manganês na estrutura do BSO. Em ambas, sugere-se que o estado de oxidação do Mn é 2+, apesar desse elemento assumir diversos estados de oxidação. A primeira é que o íon Mn deve substituir o íon no sítio do íon Sn^{4+} e, a segunda é que ele o faça no sítio do íon Bi^{3+} .

A partir da energia de ativação do processo condutivo e considerando que o BSO:Mn é não estequiométrico, isto é, nem todos os sítios do ânion O^{2-} estão ocupados, o mecanismo de condução deve ocorrer por meio de vacâncias de oxigênio. A referida energia é ainda quase metade daquela obtida para o processo condutivo do BSO puro, ou seja, a dopagem do BSO com íons de manganês facilitou o mecanismo de condução. Isto pode ser explicado se o mecanismo de compensação de cargas envolvido, na substituição de íons Sn^{4+} por íons Mn^{2+} , exige a criação de vacâncias de oxigênio. Se, no BSO:Mn, a transição de fase estrutural $\alpha \rightarrow \beta$ ainda acontecer, como sugerido pelos gráficos nas Figuras 54 e 55, que mostram uma anomalia por volta de 120 °C, próximo, portanto, da temperatura de transição de fase do BSO, é provável que o íon manganês entre na estrutura do BSO como dopante substitucional, substituindo o íon de estanho e assumindo um estado de oxidação igual a 2+. Isso porque substituições intencionais ou a presença de impurezas, mesmo que em pequenas quantidades, no sítio do cátion Bi^{3+} leva o BSO estabilizar na fase β [2]. Por outro lado, substituições no sítio do cátion Sn^{4+} por íons tetravalentes não gera vacâncias de oxigênio, mas as substituições por cátions divalentes ou trivalentes sim e, neste último caso, levam o BSO a estabilizar na fase β [180] (ver discussão na Tabela III do Capítulo 3). A substituição no sítio do cátion Sn^{4+} por Mn^{5+} é desconsiderada porque o íon de manganês, neste estado de oxidação, só assume coordenação IV, enquanto o íon de estanho tem coordenação VI. Assim, apesar de usar o composto MnO_2 , com íon Mn^{2+} , como óxido de partida e, este reduzir-se a Mn_2O_3 , com íon Mn^{3+} , sob aquecimento a 750°C no processo de síntese, sugerimos, na primeira hipótese, que o íon de manganês entre no sítio do cátion Sn^{4+} do BSO com estado de oxidação 2+.

A segunda hipótese é que o íon Mn^{2+} substitua o íon Bi^{3+} . Neste caso, é necessário confirmar que o BSO:Mn assuma a fase β à temperatura ambiente, pois, como já foi dito, impurezas e substituições, mesmo pequenas, no sítio do íon bismuto levam o BSO a estabilizar na fase β . Outro fato que corrobora essa hipótese é que a dependência com a temperatura das frequências de máximo de M'' do BSO:Mn, apresentada na Figura 46, não mostra uma evidência clara da transição $\alpha \rightarrow \beta$, como foi exibido em um gráfico correspondente do BSO.

De modo a confirmar uma das hipóteses, cálculos de simulação estática de defeitos no BSO poderiam fornecer uma pista sobre o estado de oxidação que o íon de manganês assume

e o sítio onde a substituição ocorre. Além disso, a aplicação da técnica de espectroscopia de absorvância no UV – VIS poderia verificar a força do efeito Jahn – Teller, o que permitiria dizer que estado de oxidação o íon de manganês assume. Se o Mn^{2+} estiver presente o efeito Jahn – Teller é forte, caso contrário ele é fraco, no caso do íon Mn^{3+} , ou ausente, para o íon Mn^{4+} .

A Figura 48 mostra o gráfico da constante dielétrica real, ϵ' , contra frequência. Percebe-se que, no intervalo de frequências investigadas, ϵ' aumenta da temperatura ambiente até 126°C, quando sofre, então, uma ligeira queda antes de voltar a crescer.

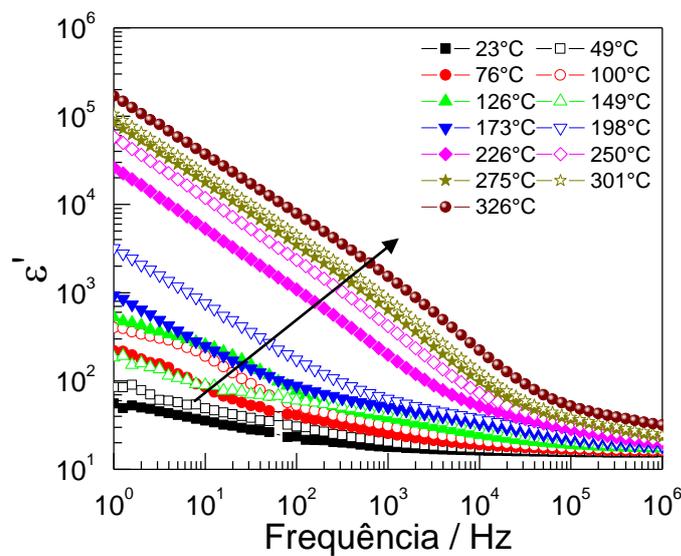


Figura 48 – Gráfico de Bode da parte real da permissividade para as diversas temperaturas investigadas.

Esse comportamento do espectro de ϵ' é mais bem compreendido quando se observa a dependência dessa quantidade com a temperatura, conforme a Figura 49. Uma anomalia apresenta-se a partir de $\sim 120^\circ C$, em frequências $f \leq 100 Hz$. Essa depressão no perfil de ϵ' poderia estar associada à transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$, mas, a ausência de dados, impede uma confirmação mais precisa.

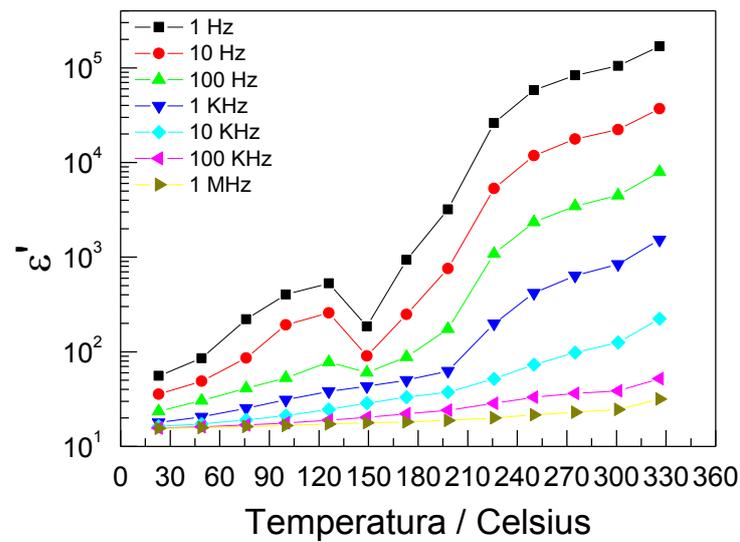


Figura 49 – Dependência com a temperatura da parte real da constante dielétrica com a temperatura.

A parte imaginária da permissividade não apresenta nenhum pico, conforme se observa no gráfico de Bode da Figura 50. De forma análoga àquela discutida para o BSO puro, a inexistência de picos no gráfico de Bode de ϵ'' e a presença dos mesmos no respectivo gráfico de M'' , como visto na Figura 45, caracteriza o processo envolvido na relaxação como de condução.

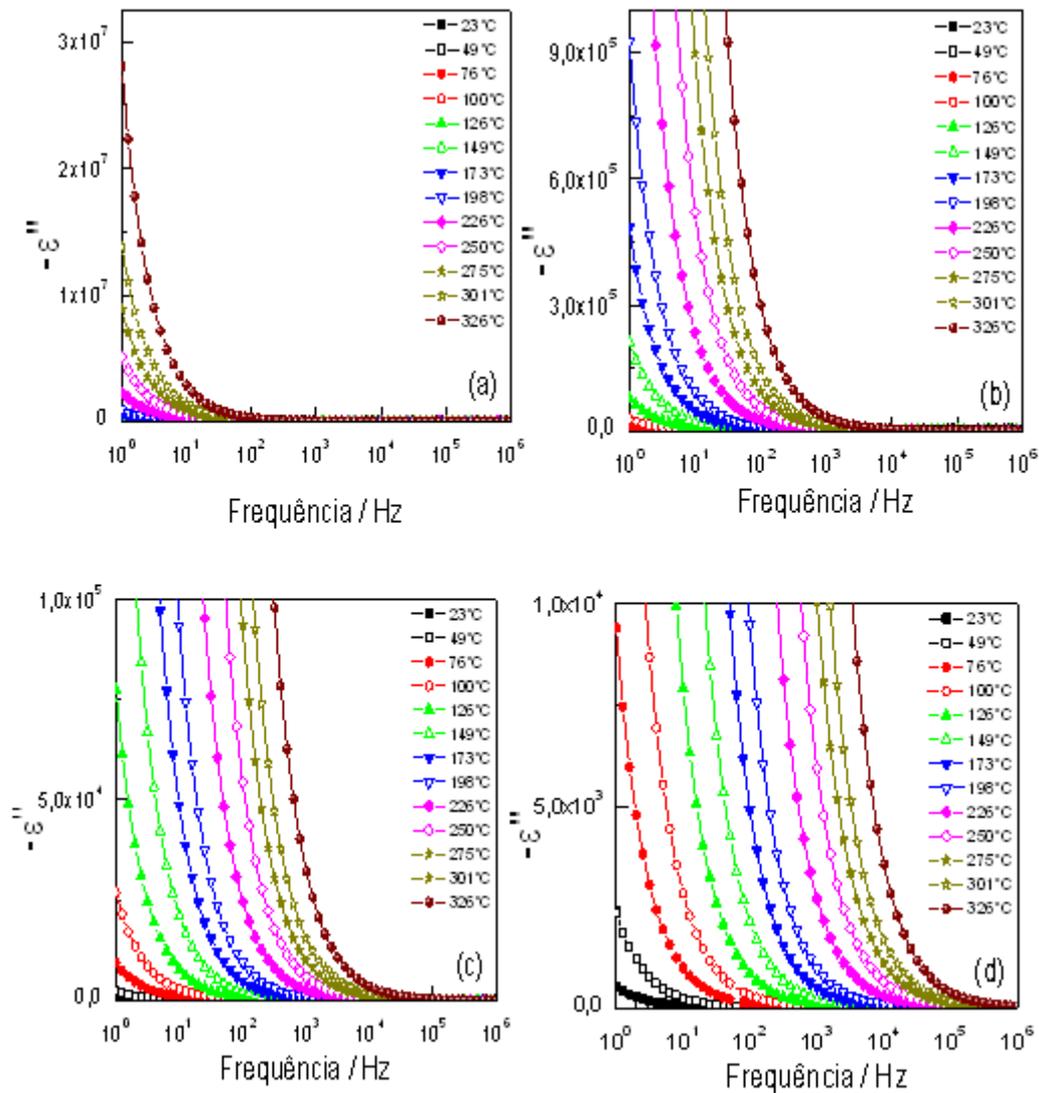


Figura 50 – Gráficos de Bode da parte imaginária da permissividade (ϵ'').

Na Figura 51, é apresentado o espectro da tangente de perda dielétrica. Vê-se que existem relaxações em torno da frequência de 10 KHz nos gráficos de temperaturas de 226° C até 326°C, como acontecem nos gráficos de Bode de M' (Fig. 43). O gráfico da perda dielétrica à temperatura de 149°C apresenta o menor valor em baixas frequências (< 10 Hz).

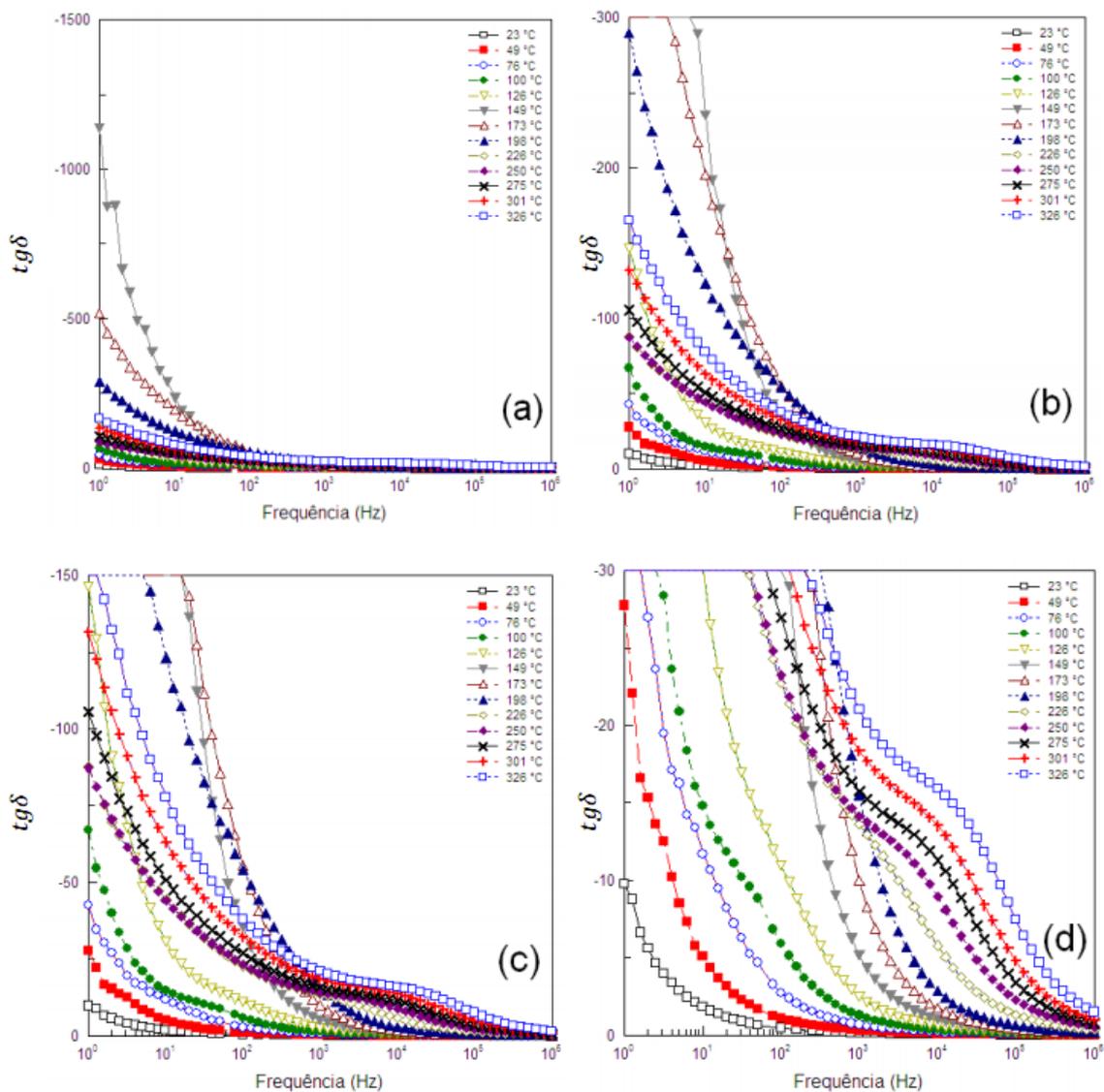


Figura 51 – Gráficos de Bode da perda dielétrica ($tg\delta$) para as temperaturas investigadas. (a) Todos os espectros e de (b) a (d) o plano é ampliado para melhor visualização dos gráficos de baixas temperaturas.

A dependência da perda dielétrica com a temperatura, mostrada na Figura 52, indica também que se a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ no BSO:Mn ocorrer, ela tem início por volta de 126°C.

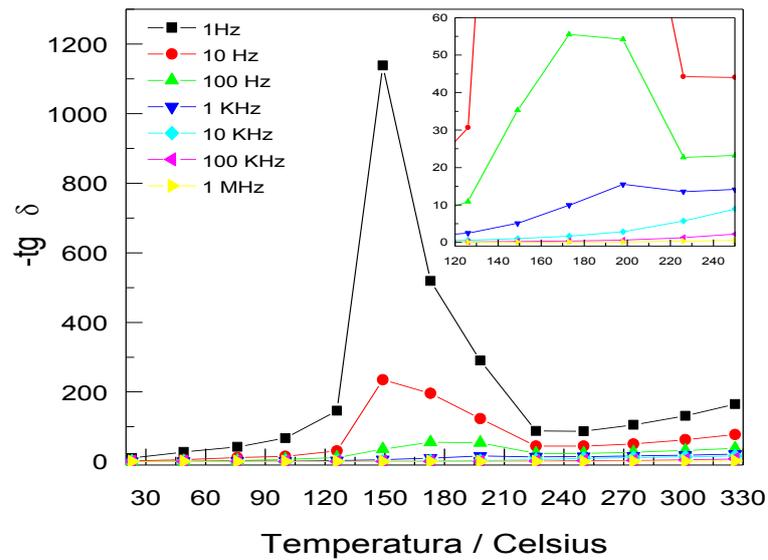


Figura 52 – Dependência da perda dielétrica, $tg\delta$, com a temperatura.

A Figura 53 mostra o gráfico de Bode da admitância real do BSO:Mn para várias temperaturas medidas. Observa-se que para altas temperaturas, a admitância é praticamente constante no intervalo de frequências investigadas, isto é, ela não exibe dispersão. Por outro lado, ela apresenta um aumento de cinco ordens de magnitude no intervalo de temperaturas estudadas. Como já foi dito, a admitância difere da condutividade por um fator geométrico e, portanto, estas quantidades apresentam comportamentos análogos. O perfil do gráfico na Figura 53 segue o modelo descrito pela Equação (5.2) conforme se verifica no bom acordo entre os dados experimentais e os ajustes matemáticos.

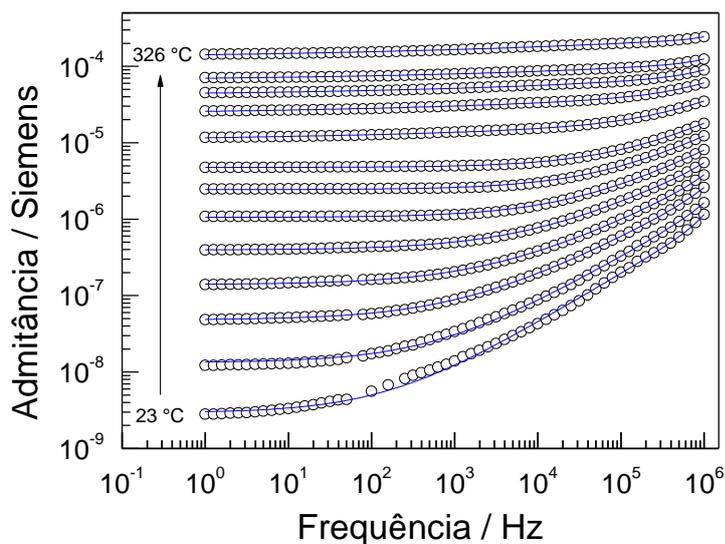


Figura 53 – Gráficos de Bode da parte real da admitância do BSO:Mn para diversas temperaturas investigadas.

Na Figura 54 é mostrado o gráfico dos coeficientes $A(T)$ e $B(T)$, da Eq. (5.2), contra a temperatura. Vê-se que o primeiro destes coeficientes exibe uma anomalia por volta de 125°C, já evidenciada em outros gráficos do BSO:Mn, que pode representar a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e, portanto, à resposta de *bulk*. A dependência de $B(T)$ (parâmetro associado ao contorno de grão) com a temperatura mostra um ligeiro aumento a partir de 23°C até 198°C, quando então se cruza com o perfil do outro parâmetro antes de diminuir. No cruzamento dos perfis dos parâmetros, ocorre um crescimento da contribuição do contorno de grão frente à do grão e, que já foi observada anteriormente no gráfico de Nyquist da impedância, representado na Figura 38.

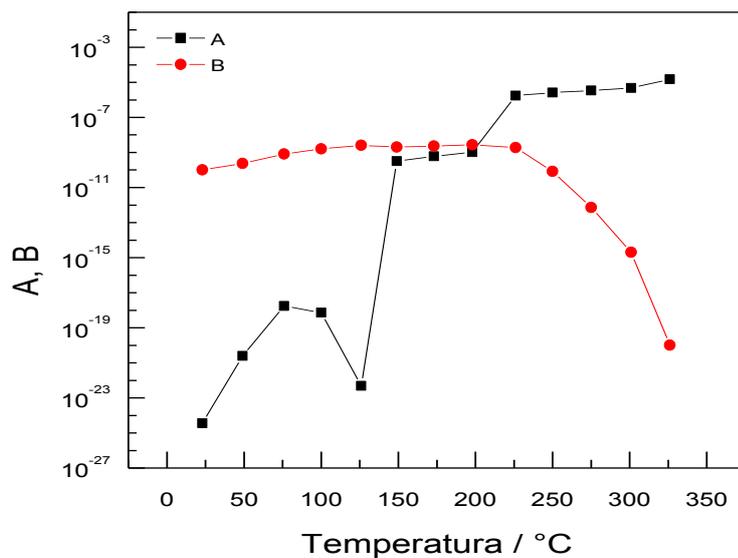


Figura 54 – Dependência com a temperatura dos parâmetros pré-exponenciais do modelo de Jonscher.

A dependência com a temperatura dos parâmetros s_1 e s_2 é mostrada na Figura 55. Estes parâmetros têm valores maiores que a unidade e, portanto, fora do intervalo $0 \leq s_1, s_2 \leq 1$ previsto pelo modelo dado pela Eq. (5.2).

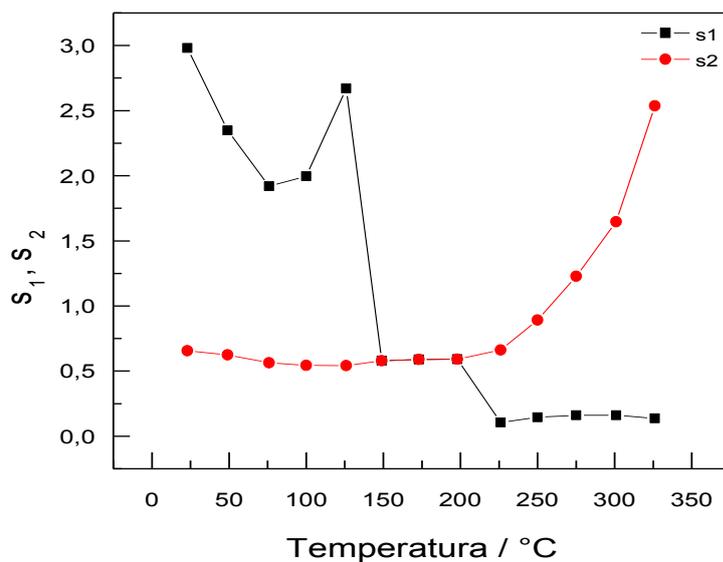


Figura 55 – Dependência com a temperatura dos parâmetros exponenciais do modelo de Jonscher.

Pike [202] considera que essa divergência no valor de s_1 e s_2 é possível no regime de altas temperaturas ou baixas frequências, quando a dependência da condutividade AC com a frequência é proporcional ao quadrado da frequência. Neste caso, existiria ainda um pico na perda dielétrica em algum ponto próximo da frequência de

$$\omega = \omega_m \sim \tau_{max}^{-1} \propto e^{-W_m/kT} \quad (5.4)$$

onde W_m é a diferença de energia entre o estado fundamental do poço potencial e o estado ionizado e, é diferente da energia de ativação do movimento dos portadores, W . Esta última é considerada como a altura da barreira da energia potencial, medida a partir do estado fundamental, separando os sítios, como representado na Figura 56.

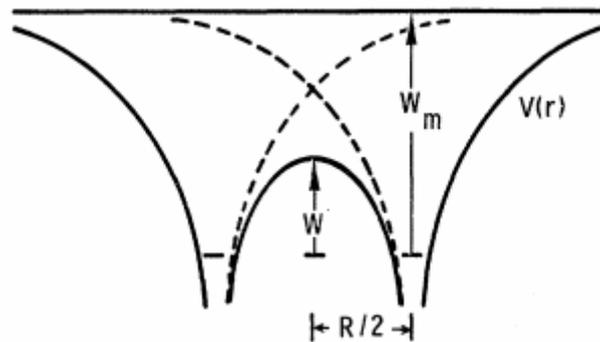


Figura 56 – Modelo de potenciais sobrepostos tipo-Coulomb $V(r)$. O estado fundamental é W_m , a barreira potencial separando os sítios é W e os centros dos potenciais estão separados por uma distância R .

Se o potencial adotado para o sítio for do tipo Coulomb, próximo de uma impureza ionizada ou fora de uma vacância, a altura da barreira W será, então, relacionada à separação R por

$$W_m - W = \frac{4e^2}{\epsilon R} \quad (5.5)$$

onde ϵ é a constante dielétrica efetiva.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância em amostras cerâmicas do $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ puro (BSO) e dopado com manganês (BSO:Mn). Essas medidas foram efetuadas entre as temperaturas de 23°C e 326°C e revelaram algumas das propriedades dielétricas e iônicas desses sistemas. No BSO, a dependência com a frequência do módulo elétrico apresenta dois processos de relaxação devido a mecanismos de condução distintos. Esses processos ocorrem antes e depois da transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$, e a partir deles foi possível identificar a temperatura crítica da mudança de estrutura espacial com o valor de 121,5°C. O primeiro deles mostrou uma energia de ativação negativa e igual a -0,221 eV, indicando a presença do efeito PTCR; enquanto o segundo, de energia de ativação positiva e igual a 1,223 eV, sugere um mecanismo de condução por vacâncias de oxigênio. O comportamento da capacitância associada ao *bulk* indica que a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ é ferrítica. E, a dependência com a temperatura da constante dielétrica evidencia apenas ligeiramente essa transição no BSO. Da análise do gráfico de condutividade em função da temperatura é possível extrair um valor de energia de ativação de 1,26 eV, que é muito similar àquele inferido pelas medidas do módulo elétrico. Isso sugere que os mecanismos de condução envolvidos devem ser parecidos.

Por outro lado, a dopagem do BSO com íons de manganês parece não ter estabilizado o BSO:Mn na fase β , como acontece na dopagem com outros íons metálicos, mas faltam dados para uma informação mais precisa. Analisando a dependência com a temperatura das quantidades perda dielétrica e constante dielétrica, observa-se uma anomalia que tem início por volta de 120°C e que pode estar vinculada à transição $\alpha \rightarrow \beta$. O processo condutivo com energia de ativação negativa é inibido nessa amostra, mas a razão pela qual isso ocorre ainda é desconhecida. Contudo, o processo de energia de ativação positiva do BSO:Mn tem uma energia menor do que a do BSO, sugerindo que o mecanismo de condução é facilitado com a dopagem de íons manganês.

Quanto às perspectivas para futuros trabalhos nesses sistemas, elas são diversas. A mais imediata é entender o mecanismo envolvido na substituição do íon manganês na estrutura do BSO. Acredita-se que ela possa acontecer de pelo menos duas formas. Nessas duas hipóteses, sugere-se que o estado de oxidação do íon manganês é 2+, mas a substituição pode ocorrer ou no sítio do íon Sn^{4+} , ou no sítio do íon Bi^{3+} . Isso poderá ser confirmado com a simulação de cálculos estáticos de defeitos no BSO. Se porventura essa abordagem não puder fornecer uma resposta acerca dessa substituição, serão realizadas medidas de absorção no UV-

VIS para verificar a força do efeito Jahn-Teller. Isso permitiria determinar, pelo menos, o estado de oxidação do manganês no BSO:Mn.

Pretende-se também estudar as propriedades vibracionais dessas amostras e comparar os modos experimentais com aqueles calculados por métodos clássicos. Além disso, será possível, a partir dos potenciais adotados nos cálculos, obter constantes de força para o *assignment* dos modos experimentais. Medidas térmicas nos sistemas BSO e BSO:Mn também ajudariam a determinar os *insets* das transições de fase, classificá-las de acordo com a sua natureza e calcular os calores envolvidos.

REFERÊNCIAS

1. T. A. Vanderah, I. Levin, and M. W. Lufaso, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2895** (2005).
2. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, *Progress in Solid State Chemistry* **15**, 55 (1983).
3. G. Jeanne, G. Desgardin, G. Allais, and B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **15**, 193 (1975).
4. D. Bernard, J. Pannetier, and J. Lucas, *Ferroelectrics* **21**, 429 (1978).
5. C. A. Randall *et al.*, *American Ceramic Society Bulletin* **82**, 9101 (2003).
6. R. J. Cava, W. F. Peck, and J. J. Krajewski, *Journal of Applied Physics* **78**, 7231 (1995).
7. B. J. Kennedy, *Physica B-Condensed Matter* **241**, 303 (1997).
8. S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi, *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 819 (2004).
9. E. Beck *et al.*, *Journal of the Less-Common Metals* **147**, L17-L20 (1989).
10. G. M. Kurthy *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **79**, 34 (1989).
11. L. Q. Li and B. J. Kennedy, *Chemistry of Materials* **15**, 4060 (2003).
12. J. B. Goodenough and R. N. Castellano, *Journal of Solid State Chemistry* **44**, 108 (1982).
13. S. J. Korf *et al.*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **83**, 1485 (1987).
14. R. A. Mccauley and F. A. Hummel, *Journal of Luminescence* **6**, 105 (1973).
15. R. G. Dosch, T. J. Headley, and P. Hlava, *Journal of the American Ceramic Society* **67**, 354 (1984).
16. A. J. Burggraaf, T. Vandijk, and M. J. Verkerk, *Solid State Ionics* **5**, 519 (1981).
17. S. Kramer, M. Spears, and H. L. Tuller, *Solid State Ionics* **72**, 59 (1994).
18. C. Heremans, B. J. Wuensch, J. K. Stalick, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry* **117**, 108 (1995).
19. O. Porat, C. Heremans, and H. L. Tuller, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 2278 (1997).
20. R. Vassen *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 2023 (2000).
21. X. Q. Cao *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 2086 (2001).

22. J. Wu *et al.*, Journal of the American Ceramic Society **85**, 3031 (2002).
23. D. Huiling and Y. Xi, Journal of Physics and Chemistry of Solids **63**, 2123 (2002).
24. W. R. Cook and H. Jaffe, Physical Review **89**, 1297 (1953).
25. B. Li and J. Zhang, Journal of the American Ceramic Society **72**, 2377 (1989).
26. L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, and M. Devillers, Applied Catalysis A-General **171**, 131 (1998).
27. L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, and M. Devillers, Applied Catalysis A-General **180**, 299 (1999).
28. L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, and M. Devillers, Applied Catalysis A-General **249**, 365 (2003).
29. E. A. Mamedov, G. W. Keulks, and F. A. Ruzsala, Journal of Catalysis **70**, 241 (1981).
30. T. Seiyama, T. Uda, I. Mochida, and M. Egashira, Journal of Catalysis **34**, 29 (1974).
31. C. A. Mims, A. J. Jacobson, R. B. Hall, and J. T. Lewandowski, Journal of Catalysis **153**, 197 (1995).
32. G. S. V. Coles, S. E. Bond, and G. Williams, Journal of Materials Chemistry **4**, 23 (1994).
33. T. A. Vanderah *et al.*, Journal of Solid State Chemistry **179**, 3467 (2006).
34. F. Brisse and O. Knop, Canadian Journal of Chemistry **46**, 859-& (1968).
35. B. J. Kennedy, B. A. Hunter, and C. J. Howard, Journal of Solid State Chemistry **130**, 58 (1997).
36. Z. J. Chen *et al.*, Computational Materials Science **42**, 653 (2008).
37. V. Kahlenberg and T. Zeiske, Zeitschrift fur Kristallographie **212**, 297 (1997).
38. PANNETIE.J and J. Lucas, Materials Research Bulletin **5**, 797-& (1970).
39. A. Byström, Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi **18A**, 1 (1945).
40. O. Knop, F. Brisse, Castelliz.L, and R. Sutarno, Canadian Journal of Chemistry **43**, 2812-& (1965).
41. F. Jona, G. Shirane, and R. Pepinsky, Physical Review **98**, 903 (1955).
42. H. Nyman, S. Andersson, B. G. Hyde, and M. Okeeffe, Journal of Solid State Chemistry **26**, 123 (1978).
43. E. Aleshin and R. Roy, Journal of the American Ceramic Society **45**, 18 (1962).
44. J. M. Longo, P. M. Raccah, and GOODENOU.JB, Materials Research Bulletin **4**, 191-& (1969).

45. H. S. Horowitz, J. M. Longo, and J. T. Lewandowski, *Materials Research Bulletin* **16**, 489 (1981).
46. P. C. Donohue, J. M. Longo, ROSENSTE.RD, and L. Katz, *Inorganic Chemistry* **4**, 1152-& (1965).
47. A. W. Sleight, *Materials Research Bulletin* **4**, 377-& (1969).
48. J. M. Longo, P. M. Raccah, J. W. Pierce, and J. A. Kafalas, *Materials Research Bulletin* **7**, 137-& (1972).
49. C. N. R. Rao and G. V. Subba Rao, *Physica Status Solidi* **1A**, 597 (1970).
50. D. Babel, PAUSEWAN.G, and W. Viebahn, *Zeitschrift fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie und Verwandten Gebiete* **B 22**, 1219-& (1967).
51. D. Babel, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **387**, 161-& (1972).
52. C. Michel, D. Groult, and B. Raveau, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **37**, 247 (1975).
53. C. Michel, D. Groult, A. Deschanvres, and B. Raveau, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **37**, 251 (1975).
54. R. Galati *et al.*, *Chemistry of Materials* **20**, 1652 (2008).
55. W. R. Cook and H. Jaffe, *Physical Review* **88**, 1426 (1952).
56. V. A. Isupov, GOLOVSHC.GI, and MYLNIKOV.IE, *Ferroelectrics* **8**, 507 (1974).
57. A. W. Sleight and J. D. Bierlein, *Solid State Communications* **18**, 163 (1976).
58. R. D. Shannon and A. W. Sleight, *Inorganic Chemistry* **7**, 1649 (1968).
59. A. F. Reid, C. Li, and A. E. Ringwood, *Journal of Solid State Chemistry* **20**, 219 (1977).
60. A. F. Reid and A. E. Ringwood, *Nature* **252**, 681 (1974).
61. C. Chateau and J. Loriers, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C* **288**, 421 (1979).
62. K. Scheunemann and H. Mullerbuschbaum, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **37**, 2261 (1975).
63. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
64. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, *Reviews of Modern Physics* **82**, 53 (2010).
65. R. A. Mccauley, *Journal of Applied Physics* **51**, 290 (1980).
66. R. S. Roth, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **56**, 17 (1956).
67. L. H. Brixner, *Inorganic Chemistry* **3**, 1065-& (1964).

68. O. Knop, F. Brisse, and L. Castelliz, Canadian Journal of Chemistry **47**, 971-& (1969).
69. M. A. Subramanian, W. J. Marshall, R. D. Hoffmann, and A. W. Sleight, Zeitschrift fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences **61**, 808 (2006).
70. K. Krishnankutty and K. R. Dayas, Bulletin of Materials Science **31**, 907 (2008).
71. W. S. Kim *et al.*, Thin Solid Films **517**, 506 (2008).
72. M. Kimura, S. Nanamats, I. Kawamura, and S. Matsushi, Japanese Journal of Applied Physics **13**, 1473 (1974).
73. F. Brisse, Dalhousie University, 1967.
74. A. L. Hector and S. B. Wiggin, Journal of Solid State Chemistry **177**, 139 (2004).
75. J. R. van Geuns, Leiden University, 1966.
76. D. J. Flood, Journal of Applied Physics **45**, 4041 (1974).
77. J. D. Cashion *et al.*, Journal of Materials Science **3**, 402 (1968).
78. M. G. Townsend and W. A. Crossley, Journal of Physics and Chemistry of Solids **29**, 593-& (1968).
79. H. W. J. Blote, R. F. Wielinga, and W. J. Huiskamp, Physica **43**, 549-& (1969).
80. W. E. Klee and G. Weitz, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **31**, 2367-& (1969).
81. J. F. Mccaffre, N. T. Mcdevitt, and C. M. Phillipp, Journal of the Optical Society of America **61**, 209-& (1971).
82. H. R. Hoekstra and F. Gallaghe, Inorganic Chemistry **7**, 2553-& (1968).
83. R. A. Mccauley, Journal of the Optical Society of America **63**, 721 (1973).
84. G. V. Bazuev, O. V. Makarova, V. Z. Oboldin, and G. P. Shveikin, Doklady Akademii Nauk Sssr **230**, 869 (1976).
85. K. Kitayama and T. Katsura, Chemistry Letters 815 (1976).
86. G. V. Bazuev *et al.*, Fizika Tverdogo Tela **19**, 3274 (1977).
87. G. V. Bazuev, O. V. Makarova, and G. P. Shveikin, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **23**, 624 (1978).
88. T. Shinike, G. Adachi, and J. Shiokawa, Materials Research Bulletin **12**, 1149 (1977).
89. J. E. Greedan, Materials Research Bulletin **14**, 13 (1979).
90. L. Soderholm and J. E. Greedan, Materials Research Bulletin **14**, 1449 (1979).
91. I. O. Troyanchuk, Inorganic Materials **26**, 182 (1990).

92. A. A. Haghighirad, F. Ritter, and W. Assmus, *Crystal Growth & Design* **8**, 1961 (2008).
93. A. A. Haghighirad, C. Gross, and W. Assmus, *Journal of Crystal Growth* **310**, 2277 (2008).
94. L. Soderholm, J. E. Greedan, and M. F. Collins, *Journal of Solid State Chemistry* **35**, 385 (1980).
95. H. Fujinaka *et al.*, *Materials Research Bulletin* **14**, 1133 (1979).
96. M. A. Subramanian *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **72**, 24 (1988).
97. I. O. Troyanchuk and V. N. Derkachenko, *Fizika Tverdogo Tela* **30**, 3487 (1988).
98. S. W. Cheong, H. Y. Hwang, B. Batlogg, and L. W. Rupp, *Solid State Communications* **98**, 163 (1996).
99. M. A. Subramanian *et al.*, *Science* **273**, 81 (1996).
100. Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, *Nature* **379**, 53 (1996).
101. M. Perez Y Jorba, *Annales de Chimie* **7**, 479 (1962).
102. J. Lian *et al.*, *Physical Review B* **66**, (2002).
103. T. Muromura and Y. Hinatsu, *Journal of Nuclear Materials* **151**, 55 (1987).
104. I. Hayakawa and H. Kamisono, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV*, 1 ed., Edited by C. G. Sombret 1992), p. 257.
105. I. Hayakawa and H. Kamisono, *Journal of Nuclear Materials* **202**, 163 (1993).
106. J. Lian *et al.*, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **218**, 236 (2004).
107. T. Vandijk, K. J. Devries, and A. J. Burggraaf, *Physica Status Solidi A-Applied Research* **58**, 115 (1980).
108. T. Vandijk and A. J. Burggraaf, *Physica Status Solidi A-Applied Research* **63**, 229 (1981).
109. T. Vandijk, University of Twente, 1981.
110. X. L. Xia, S. A. Gao, Z. G. Liu, and J. H. Ouyang, *Electrochimica Acta* **55**, 5301 (2010).
111. X. L. Xia, J. H. Ouyang, and Z. G. Liu, *Journal of the American Ceramic Society* **93**, 1074 (2010).
112. X. L. Xia *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **157**, B470-B476 (2010).
113. P. J. Wilde and C. R. A. Catlow, *Solid State Ionics* **112**, 173 (1998).
114. A. Y. Zhang *et al.*, *Solid State Sciences* **10**, 74 (2008).

115. N. V. Gundobin, F. M. Spiridonov, L. N. Komissarova, and K. I. Petrov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **20**, 582 (1975).
116. D. Michel, M. Perezyjorba, and R. Collongues, *Journal of Raman Spectroscopy* **5**, 163 (1976).
117. N. T. Vandendorre, E. Husson, and H. Brusset, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **37**, 113 (1981).
118. G. J. McCarthy, *Materials Research Bulletin* **6**, 31-& (1971).
119. P. H. Hubert, *Bulletin de la Societe Chimique de France Partie I-Physicochimie des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* 2385 (1974).
120. P. H. Hubert, *Bulletin de la Societe Chimique de France Partie I-Physicochimie des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* 475 (1975).
121. P. H. Hubert, *Bulletin de la Societe Chimique de France Partie I-Physicochimie des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique* 2463 (1975).
122. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, *Materials Research Bulletin* **15**, 1401 (1980).
123. A. W. Sleight and P. J. Bouchard, in *Solid State Chemistry Proceedings*, 5 ed., Edited by R. S. Roth and S. J. Schneider (National Bureau of Standards, 1972), p. 227.
124. J. E. Greedan, M. Sato, N. Ali, and W. R. Datars, *Journal of Solid State Chemistry* **68**, 300 (1987).
125. M. Sato, Y. Xu, and J. E. Greedan, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **541**, 177 (1986).
126. N. Ali, M. P. Hill, S. Labroo, and J. E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry* **83**, 178 (1989).
127. O. Muller, W. B. White, and R. Roy, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **26**, 2075 (1964).
128. M. Tachibana *et al.*, *Physical Review B* **73**, (2006).
129. E. E. Rodriguez *et al.*, *Inorganic Chemistry* **47**, 6281 (2008).
130. V. B. Lazarev and I. S. Shaplygin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **23**, 163 (1978).
131. V. B. Lazarev and I. S. Shaplygin, *Materials Research Bulletin* **13**, 229 (1978).
132. F. Bertaut, F. Forrat, and M. C. Montmory, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **249**, 829 (1959).
133. F. Abraham, G. Nowogrocki, and D. Thomas, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C* **280**, 279 (1975).
134. F. Abraham, NOWOGROC.G, and D. Thomas, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C* **278**, 421 (1974).

135. H. S. Jarret *et al.*, *Valence instabilities and related narrow-band phenomena* (Plenum Press, New York, 1977).
136. S. Lee *et al.*, *Nature Materials* **5**, 471 (2006).
137. R. Kanno *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **102**, 106 (1993).
138. T. Yamamoto *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **109**, 372 (1994).
139. B. J. Kennedy and T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry* **126**, 261 (1996).
140. M. Field, B. J. Kennedy, and B. A. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry* **151**, 25 (2000).
141. K. Blacklock, H. W. White, and E. Gurmen, *Journal of Chemical Physics* **73**, 1966 (1980).
142. L. L. Kochergina, V. V. Fomichev, E. V. Antonova, and K. I. Petrov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **24**, 1486 (1979).
143. A. W. Sleight and J. L. Gillson, *Materials Research Bulletin* **6**, 781-& (1971).
144. A. W. Sleight, *Materials Research Bulletin* **3**, 699-& (1968).
145. F. M. Spiridin, V. A. Stepanov, L. N. Komissar, and V. I. Spitsyn, *Journal of the Less-Common Metals* **14**, 435-& (1968).
146. J. Besson, C. Deportes, and G. Robert, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C* **262**, 527-& (1966).
147. R. Collong, *Non-stoichiometry Moscow*, 1974).
148. B. P. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma, and A. K. Tyagi, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1990 (2006).
149. E. R. Andrievskaya, *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 2363 (2008).
150. C. Jiang, C. R. Stanek, K. E. Sickafus, and B. P. Uberuaga, *Physical Review B* **79**, (2009).
151. N. Garg *et al.*, *Physical Review B* **77**, (2008).
152. SHAPLYGI.IS and V. B. Lazarev, *Materials Research Bulletin* **8**, 761 (1973).
153. R. J. Bouchard and J. L. Gillson, *Materials Research Bulletin* **6**, 669-& (1971).
154. M. C. Montmory and F. Bertaut, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* **252**, 4171-& (1961).
155. M. A. Subramanian and A. W. Sleight, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier, New York, 1993), Vol. 10, p. 225.
156. D. Yanagishima and Y. Maeno, *Journal of the Physical Society of Japan* **70**, 2880 (2001).
157. K. Matsuhira *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, (2007).

158. K. Blacklock, H. W. White, and E. Gurmen, *Journal of Chemical Physics* **73**, 1966 (1980).
159. A. W. Sleight, *Materials Research Bulletin* **9**, 1177 (1974).
160. H. R. Hoekstra and S. Siegel, *Inorganic Chemistry* **7**, 141 (1968).
161. G. Bocquillon, C. Chateau, C. Loriers, and J. Loriers, *Journal of Solid State Chemistry* **20**, 135 (1977).
162. G. Bocquillon, J. Maugrion, and J. Loriers, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C* **287**, 5 (1978).
163. G. Bocquillon and J. Padiou, *Materials Research Bulletin* **15**, 1069 (1980).
164. B. Liu, J. Y. Wang, F. Z. Li, and Y. C. Zhou, *Acta Materialia* **58**, 4369 (2010).
165. A. W. Sleight, *Inorganic Chemistry* **8**, 1807-& (1969).
166. I. R. Evans, J. A. K. Howard, and J. S. O. Evans, *Journal of Materials Chemistry* **13**, 2098 (2003).
167. T. T. Zhang *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 2845 (2008).
168. M. T. Vandenborre and E. Husson, *Journal of Solid State Chemistry* **50**, 362 (1983).
169. M. T. Vandenborre, E. Husson, J. P. Chatry, and D. Michel, *Journal of Raman Spectroscopy* **14**, 63 (1983).
170. H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 983 (2001).
171. J. Lian *et al.*, *Physical Review B* **68**, (2003).
172. Z. J. Chen, H. Y. Xiao, X. T. Zu, and F. Gao, *Journal of Applied Physics* **104**, (2008).
173. J. M. Pruneda and E. Artacho, *Physical Review B* **72**, (2005).
174. S. Park, H. J. Hwang, and J. Moon, *Catalysis Letters* **87**, 219 (2003).
175. W. Coffen, *Journal of the American Ceramic Society* **36**, 207-& (1953).
176. G. Vetter, F. Queyroux, and J. C. Gilles, *Materials Research Bulletin* **13**, 211 (1978).
177. P. Wang, J. Liu, and G. Cao, *J. Chin. Silic. Soc.* **10**, 141 (1992).
178. A. I. Aparnev, Y. M. Yukhin, T. D. Malinovskaya, and V. I. Smirnov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **44**, 317 (1999).
179. V. Ravi *et al.*, *Materials Letters* **40**, 11 (1999).
180. R. D. Shannon *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **41**, 117 (1980).
181. R. H. Jones and K. S. Knight, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2551 (1997).

182. A. Walsh *et al.*, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 3452 (2006).
183. B. J. Kennedy, Ismunandar, and M. M. Elcombe, *Epdic* 5, Pts 1 and 2 **278-2**, 762 (1998).
184. Ismunandar, B. J. Kennedy, B. A. Hunter, and T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry* **131**, 317 (1997).
185. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications* (John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2005).
186. K. S. Cole and R. H. Cole, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
187. D. Johnson. Zview. [2.9]. 2005. Scribner Associates, Inc. 1990.
Ref Type: Computer Program
188. C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: Science and Engineering* (Springer, 2007).
189. J. Roesler, H. Harders, and M. Baeker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials* (Springer-Verlag, New York, 2007).
190. C. A. Harper, *Hanbook of Ceramics, Glasses and Diamonds* (McGraw-Hill, 2001).
191. J. E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30**, 2657-& (1969).
192. N. M. Beekmans and L. Heyne, *Electrochimica Acta* **21**, 303 (1976).
193. A. Hooper, *Journal of Physics D-Applied Physics* **10**, 1487-& (1977).
194. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society* **127**, 343 (1980).
195. I. D. Raistrick, C. Ho, and R. A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society* **123**, 1469 (1976).
196. D. C. Sinclair and A. R. West, *Journal of Applied Physics* **66**, 3850 (1989).
197. J. J. Liu *et al.*, *Journal of Chemical Physics* **119**, 2812 (2003).
198. K. Aizu, *Physical Review B* **2**, 754-& (1970).
199. S. Sen, R. N. P. Choudhary, A. Tarafdar, and P. Pramanik, *Journal of Applied Physics* **99**, 1 (2006).
200. M. C. Castro, C. W. D. Paschoal, F. C. Snyder, and M. W. Lufaso, *Journal of Applied Physics* **104**, (2008).
201. Y. Y. Liu, X. M. Chen, X. Q. Liu, and L. Li, *Applied Physics Letters* **90**, (2007).
202. G. E. Pike, *Physical Review B* **6**, 1572-& (1972).