

Universidade Federal da Bahia – UFBA
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física



Carla Araújo Sena

**Caracterização Experimental de
BiTaO₄ e BiNbO₄ com Diferentes
Concentrações de Dopantes**

Dissertação de Mestrado

Salvador–BA

2015

Caracterização Experimental de BiTaO₄ e BiNbO₄ com Diferentes Concentrações de Dopantes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert
Francis David

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio
Ferreira da Silva

Salvador–BA

2015

Dedico este trabalho à minha família

*“O impossível continua a ser feito”
Julio Verne*

Agradecimentos

Ao professor Denis David Gilbert pela orientação e discussões. Ao professor Antônio Ferreira da Silva pela co-orientação.

Ao professor Marcus Vinícius Santos da Silva e ao professor Ossamu Nakamura pela paciência e ajuda.

A professora Luciana Almeida da Silva por fornecer os óxidos para estudo. À sua aluna Cristiane Gomes Almeida pela produção dos óxidos.

A professora Heloysa Martins Carvalho Andrade por disponibilizar o laboratório para realização de medidas BET. Ao seu aluno Maurício Brandão por realizar as medidas BET.

Ao professor Alexandre Barreto Costa pelo fornecimento do nitrogênio para realização das medidas BET.

A Jessica Guerreiro pela realização das medidas MEV e EDS e ao laboratório LAMUME.

A Elderlei Souza pela realização das medidas Raman, compreensão, paciência e amizade.

Aos membros do Grupo de Física Básica e Aplicada em Materiais Semicondutores pela contribuição na realização deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Física que contribuíram de forma direta ou indireta para a minha formação.

Aos amigos e colegas do Instituto de Física pelas horas de estudos e descontração, em especial, Seu Antonio, Maroivo, Jorge e Harliton.

A Emília, Carlos e Renato pela serenidade e a Felipe pelos momentos de alegria.

A Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Resumo

Óxidos metálicos têm se tornado materiais de bastante interesse para decomposição fotocatalítica da água devido a sua estabilidade inerente e seus baixos custos de produção. Embora muitos óxidos metálicos tenham sido estudados como catalisadores para a fotocalise da água, algumas dificuldades ainda têm sido encontradas devido a algumas condições que essas substâncias devem satisfazer. Dentre os materiais que têm sido testados, até então, o BiTaO_4 e o BiNbO_4 têm se mostrado como potenciais candidatos para satisfazer a essas condições, por apresentarem propriedades próximas às requeridas. Buscando adequar as propriedades destes óxidos metálicos às condições para que haja uma melhor eficiência da quebra da água, neste trabalho, investigamos o BiTaO_4 e o BiNbO_4 associado com uma pequena concentração de dopantes. Um total de 10 amostras foram estudadas, sendo cinco delas do BiTaO_4 e outras cinco do BiNbO_4 . Com relação às amostras do BiTaO_4 , investigamos uma amostra teoricamente pura e outras com as seguintes concentrações de dopantes: 1% e 2% Mo, 2% e 3% de Cr. Já com relação às amostras do BiNbO_4 , investigamos uma amostra teoricamente pura e outras com as seguintes concentrações de dopantes: 3% e 4% de Mo, 3% e 4% de Cr. Medimos a concentração efetiva dos elementos presentes em cada amostra através da técnica experimental EDS. Verificamos que a concentração efetiva de dopantes em todas amostras foram diferentes da concentração esperada. Além disso, a estrutura, a morfologia e textura das espécimes foi analisada, através das técnicas experimentais Raman, MEV e BET. Verificamos que as espécimes possuem formas granulares e ainda que esses grãos possuem superfícies irregulares as quais dão origem a uma grande área superficial, como foi comprovado pelas medidas BET. Por fim, para analisar o efeito dos dopantes sobre a estrutura eletrônica, foram determinados experimentalmente os *gaps* de todas as amostras, comparando os valores daquelas puras com os valores das mesmas amostras, porém, dopadas. Esses valores dos *gaps* foram obtidos a partir de medidas fotoacústicas de todas as amostras pelo método linear. Verificamos que a incorporação de pequenas concentrações de dopantes, diminui o valor do *bandgap*. Ainda, neste trabalho, propomos um modelo baseado no modelo RG, para a análise dos sinais fotoacústico. Nesta proposta, mostramos como obter os coeficientes de difusividade térmica e de absorção térmica, a partir da adaptação do modelo RG aos sinais fotoacústico obtidos em nossas medidas.

Abstract

Metal oxides compounds have become of a great interest for photocatalysis of water. This interest comes from the low production cost of these materials. Although many metal oxides have been studied as catalysts for the hydrolysis, some difficulties have been encountered due to some conditions that these materials do not satisfy entirely. Among the materials that have been analysed, until now, the BiTaO_4 and the BiNbO_4 have showed as potentials candidates to satisfy these conditions, because they have properties close to those required. Seeking to adequate the properties of these metal oxides with the conditions for a better efficiency to split water, we investigate in this work the BiTaO_4 and BiNbO_4 associated with a small amount of dopants. A total of 10 samples were studied, being five of this samples of BiTaO_4 and other five of BiNbO_4 . In the case of the BiTaO_4 samples, we investigated a theoretically pure sample and others with doping amounts of 1% and 2% of Mo, and 2% and 3% of Cr. For the BiNbO_4 samples, we also investigated a theoretically pure sample and others with doping amounts of 3% and 4% of Mo, and 3% and 4% of Cr. We measured the effective amount of the elements present in each sample by EDS experimental technique. We found that the effective amount of dopants in all samples were different from the expected amount. Furthermore, the morphology of the samples were analyzed by Raman, M.E.V, and B.E.T. experimental techniques. We found that the samples have a granular form and these grains have irregular surfaces, which give rise to a large surface area, as evidenced by the B.E.T. measurements. Finally, to examine the effect of dopants on the electronic structure, we determine experimentally the band gap of all samples and compared the value of the band gap of pure sample with those ones of doped samples. These values of gaps were obtained from PAS measurements of all samples, using the linear methods. We found that the addition of small amount of dopants decreases the value of the bandgap. In addition, we propose in this work a method based on the RG model for the analysis of photoacoustic signals, in order to obtain the coefficients of thermal diffusivity and thermal absorption from the adaptation of the RG model to the photoacoustic signals obtained in our measurements.

Sumário

1	<u>Introdução.....</u>	15
2	<u>Métodos Experimentais</u>	17
2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
2.2	Espectrômetro de Dispersão de Energia (“Energy Dispersive Spectrometer”- EDS ou EDX)	25
2.3	Fotoacústica	28
2.3.1	Efeito fotoacústico.....	28
2.3.2	Geração do Sinal Fotoacústico em Amostras Sólidas	30
2.3.3	Relevância da Dependência do Sinal com a Frequência de Modulação	34
2.3.4	Propriedades Ópticas e Térmicas	34
2.3.5	Aparato Experimental.....	38
2.3.6	A detecção do sinal fotoacústico	39
2.3.7	Obtenção do gap de energia de um material semicondutor à isolante	42
2.4	Espectroscopia Raman.....	42
2.4.1	Teoria.....	42
2.4.2	Equipamento experimental.....	46
2.5	Medida de área superficial pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T.)	
	47	
2.5.1	Teoria de Langmuir	48
2.5.2	O Modelo BET	49
2.6	Detalhes das Amostras	54
2.6.1	Análises Feitas sobre as Amostras	54
2.6.2	BiTaO ₄ e BiNbO ₄	55
2.6.3	Preparação das Amostras.....	56
2.6.4	Descrições das amostras	57
3	<u>RESULTADOS.....</u>	58
3.1	BiTaO ₄ puro e com dopantes	58
3.2	Composição química das amostras.....	58
3.2.1	Medidas EDS.....	58

3.2.2	Medidas Raman	61
3.2.3	Análise Raman em espécime com Mo	62
3.2.4	Análise Raman em espécime com Cr	62
3.2.5	Morfologia e textura das amostras	63
3.2.6	Efeitos das impurezas nas propriedades de absorção óptica das amostras.....	66
3.3	BiNbO₄ puro e com dopantes	68
3.4	Composição química das amostras.....	68
3.4.1	Medidas EDS.....	68
3.4.2	Medidas Raman	71
3.4.3	Morfologia e textura das amostras	73
3.4.4	Efeitos das impurezas nas propriedades eletrônicas e fotoacústica das amostras ..	76
3.5	Análise do sinal fotoacústico das amostras baseado no modelo de Rosencwaig e Gersho.....	77
4	<u>Discussão dos resultados.....</u>	88
5	<u>Referências.....</u>	90

Lista de Figuras

Figura 1: Volume de interação e origem dos sinais [15].	18
Figura 2: Esquema de caracterização do espalhamento elástico.	19
Figura 3: Esquema de caracterização do espalhamento inelástico.	20
Figura 4: Figura esquemática do MEV e seus componentes básicos: (a) visão geral do equipamento, (b) canhão de elétrons, (c) coluna ótico-eletrônica e (d) câmara do equipamento [15].	20
Figura 5: (a) Canhão de elétrons, (b) lentes condensadoras e (c) bobinas de deflexão, respectivamente [15].	21
Figura 6: Representação esquemática do canhão eletrônico convencional com filamento de tungstênio [15].	21
Figura 7: Esquema de varredura do feixe de elétrons: (a) visão geral do esquema, (b) feixe de elétrons primários sobre a amostra e a formação de imagens [15].	22
Figura 8: Desenho esquemático da captação de elétrons secundários (ES) - quando a polarização está atuando - e elétrons retro espalhados (ERE) - quando a polarização não está atuando- do fotomultiplicador e tubo de luz [15].	23
Figura 9: Aparelho MEV/EDS da JEOL 6610LV disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME com seus componentes: bomba de vácuo; detector de raios-X (EDS); coluna ótico-eletrônica; detector de raios-X (WDS) e câmara da amostra.	25
Figura 10: Aparelho EDS da JEOL 6610LV disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME [15].	26
Figura 11: Espectro EDS para Au e Cu. Os picos característicos de Au e Cu são sobrepostos ao fundo do contínuo [15].	26
Figura 12: Desenho esquemático da ionização de uma camada interna e subsequente de-excitação por transição de elétrons.	27
Figura 13: Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas L, M, N e a formação de raios- X, K_{α} , K_{β} , L_{α} e M_{α} .	28
Figura 14: O sinal produzido pela técnica de fotoacústica pode ser gerado através dos mecanismos de difusão térmica, expansão térmica e expansão termo elástica.	30
Figura 15: Modelo em uma dimensão para efeito fotoacústico em sólidos.	31
Figura 16: Montagem experimental da fotoacústica utilizado em nossas medidas.	40

Figura 17: Célula fotoacústica utilizada no laboratório de fotoacústica do IF: (a) visão geral da célula, (b) célula fotoacústica, destacando o porta amostra (parte à direita da figura em formato cilíndrico), (c) diagrama esquemático das partes que compõem a célula fotoacústica.....	41
Figura 18: Desenho esquemático de um espectrômetro fotoacústico.....	41
Figura 19: Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia: (a) espalhamento Rayleigh, (b) Espalhamento Raman Stokes e (c) Anti-Stokes.....	45
Figura 20: (a) e (b) Vibrações acústicas e ópticas em uma rede cristalina.....	46
Figura 21: Desenho esquemático do espectrômetro usado nas medidas Raman [45]......	47
Figura 22: Aparelho Laser Raman Spectrometer NRS 5100 da JASCO: (a) aparelho fechado; (b) e (c) aparelho aberto, mostrando o suporte para as amostras.....	47
Figura 23: Gráfico linear, representando a plotagem da equação (28).....	50
Figura 24: Formas de isotermas que podem ser obtidas pelo BET	52
Figura 25: Aparelho BET da Micromeritics ASAP 2020 disponível no laboratório de catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.	54
Figura 26: Estrutura cristalina do Bi(Ta/Nb)O ₄ : (a) forma triclínica e (b) forma ortorrômbica.	55
Figura 27: Porcentagem em massa, porcentagem atômica calculada e porcentagem atômica esperada das amostras do BiTaO ₄ (a) pura, (b) com “1%” de Mo, (c) com “2%” de Mo, (d) com “2%” de Cr, e (e) “3%” de Cr respectivamente.	59
Figura 28: Espectro Raman para o BiTaO ₄ puro e com as diferentes composições de dopantes.....	63
Figura 29: Imagens MEV do BiTaO ₄ puro, na escala de (a) 500 μm e (b) 5 μm, BiTaO ₄ com “1%” de Mo ((c) e (d)), “2%” de Mo ((e) e (f)), “2%” de Cr ((f) e (g)) e com “3%” de Cr ((h) e (i)), nas escalas de 500 μm e 10 μm, respectivamente.....	65
Figura 30: Gráficos B.E.T. obtidos para as amostras do BiTaO ₄ puro e com dopantes....	66
Figura 31: Valores dos <i>gaps</i> determinados a partir do gráfico da intensidade fotoacústica ao quadrado pela energia para as amostras do BiTaO ₄	68
Figura 32: Porcentagem em massa e porcentagem atômica calculadas e esperadas das amostras do BiNbO ₄ (a) pura, (b) com “3%” de Mo, (c) com “4%” de Mo, (d) com “3%” de Cr, e (e) “4%” de Cr.....	70
Figura 33: Espectro Raman para o BiNbO ₄ puro e com as diferentes composições de dopantes.....	72

Figura 34: Imagens MEV do BiNbO_4 puro, na escala de (a) 500 μm e (b) 20 μm , BiNbO_4 com “3%” de Mo ((c) e (d)), “4%” de Mo ((e) e (f)) nas escalas de 500 e 10 μm , “3%” de Cr ((f) e (g)) e com “4%” de Cr ((h) e (i)), nas escalas de 500 e 5 μm , respectivamente...	74
Figura 35: Gráficos B.E.T. obtidos para as amostras do BiNbO_4 puro e com dopantes...	75
Figura 36: Valores dos <i>gaps</i> determinados a partir do gráfico da intensidade fotoacústica ao quadrado pela energia para as amostras do BiTaO_4	77
Figura 37: Ajuste das expressões (31) e (32) para o (a) sinal em fase e (b) em quadratura, respectivamente, para a amostra do BiNbO_4 com “3%” de Cr.	79
Figura 38: Ajuste da expressão (36) ao módulo do sinal fotoacústico.....	80
Figura 39: Ajuste da expressão (39) com K fixo (curva em vermelho).	82

Lista de Tabelas

Tabela 1: Frequências selecionadas (“s” para forte e “m” para média e “f” para fraco) obtidas para a amostra do BiTaO ₄ (fases α e β) neste trabalho e comparadas com outros trabalhos da literatura.	61
Tabela 2: Área superficial BET (S_{BET}), área superficial externa (S_{Ext}), área dos microporos (A_{Micro}), volume dos microporos (V_{Micro}) e área dos microporos por volume dos microporos (R) medidas pelo BET das amostras do BiTaO ₄ puro e com dopantes.	65
Tabela 3: Resultados dos <i>gaps</i> obtidos a partir da espectroscopia fotoacústica para amostras do BiTaO ₄ puro e com dopantes.	67
Tabela 4: Modos selecionados (“s” para forte e “m” para média e “f” para fraco) de atividades Raman (cm ⁻¹) obtidas para as amostras do BiNbO ₄ (fases α e β) neste trabalho e comparadas com outros trabalhos da literatura.	71
Tabela 5: Área superficial BET (S_{BET}), área superficial externa (S_{Ext}), área dos microporos (A_{Micro}), volume dos microporos (V_{Micro}) e área dos microporos por volume dos microporos (R) medidas pelo BET das amostras do BiNbO ₄ puro e com dopantes.	75
Tabela 6: Resultados dos <i>gaps</i> obtidos para amostras do BiNbO ₄ puro e dopado a partir a espectroscopia de fotoacústica.	76
Tabela 7: Dados obtidos a partir do módulo do sinal fotoacústico e a partir da fase do sinal.	82
Tabela 8: Valores de K (em s ^{-1/2}) encontrados a partir do módulo do sinal e a partir da fase do sinal para ambas medidas fotoacústica das amostras (medida A e medida B), porcentagem efetiva de dopantes encontrados, área superficial BET (S_{BET}) e a relação entre a S_{BET} e o parâmetro K ($(S_{BET})^{1/2}/K$) para as amostras do BiTaO ₄ puro. O sobrescrito “i” ou “n” nos valores da porcentagem efetiva de dopantes nas amostras indicam a presença ou ausência de impurezas, respectivamente.	84
Tabela 9: Valores de K (em s ^{-1/2}) encontrados a partir do módulo do sinal e a partir da fase do sinal para ambas medidas fotoacústica das amostras (medida A e medida B), porcentagem efetiva de dopantes encontrados, área superficial BET (S_{BET}) e a relação entre a S_{BET} e o parâmetro K ($(S_{BET})^{1/2}/K$) para as amostras do BiNbO ₄ puro. O sobrescrito “i” ou “n” nos valores da porcentagem efetiva de dopantes nas amostras indicam a presença ou ausência de impurezas, respectivamente.	85

Tabela 10:Valores médio do parâmetro I e K, de α_a , β e do comprimento de absorção ótica (μ_β), calculados a partir do valor médio do parâmetro I e K do módulo do sinal fotoacústico das duas medidas (A e B) feitas nas amostras, bem como o valor médio de K encontrado em cada amostra de BiTaO₄..... 86

Tabela 11:Valores médio do parâmetro I e K, de α_a , β e do comprimento de absorção ótica (μ_β), calculados a partir do valor médio do parâmetro I e K do módulo do sinal fotoacústico das duas medidas (A e B) feitas nas amostras, bem como o valor médio de K encontrado em cada amostra de BiNbO₄..... 87

1 Introdução

Em busca da produção de energia limpa ou de baixo impacto ambiental, muitos pesquisadores tem voltado a sua atenção em materiais semicondutores que são utilizados como fotocatalisadores para decomposição da água em H_2 e O_2 através da absorção da energia solar [1]. Neste processo de decomposição, há a liberação de hidrogênio que pode ser utilizados como vetor de energia [1]. Porém, o processo de decomposição da água não acontece de forma espontânea. Por conta desta dificuldade, tem se buscado uma maneira de separar a molécula da água em seus constituintes, utilizando fotocatalisadores que favorecem o processo de fotodissociação. Desta forma, tem se estudado muitos materiais que possam ser utilizados como fotocatalisadores que facilitem esta dissociação [2].

Óxidos metálicos têm se tornado materiais de bastante interesse para fotocatalise devido a sua estabilidade inerente e seus baixos custos de produção [3]. Dentre os óxidos estudados para serem aplicados para fotocatalise, pode se destacar o ZrO_2 , $KTaO_3$, $SrTiO_3$, $Pb_3Nb_4O_{13}$, $PbBi_2Nb_2O_9$, Bi_2WO_6 , $BiVO_4$, Bi_2MoO_6 , etc. [4]. Além dos óxidos metálicos mencionados anteriormente, o tantalato de bismuto ($BiTaO_4$) e o niobato de bismuto ($BiNbO_4$) têm chamado bastante atenção devido as suas propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e fotocatalíticas que são bastante promissoras para uma boa eficiência na decomposição fotocatalítica da água [5]. O $BiTaO_4$ e $BiNbO_4$ são isoestruturais que pertencem a família de óxidos do tipo $A^{3+}B^{5+}O_4$ [6]. Ambos podem se cristalizar de duas formas: a triclinica, conhecida como estrutura tipo β , de alta temperatura, e a ortorrômbica, denominada tipo α , de baixa temperatura [7]. Trabalhos teóricos forneceram uma largura de banda proibida para o $BiTaO_4$ de 2,4 eV [2,8] e experimental em torno de 2,52 eV a 2,79 eV [9,10], enquanto para o $BiNbO_4$ fornecem uma largura de banda proibida experimental em torno de 2,60 eV e teórico de 2,64 eV [3,11].

Embora muitos óxidos metálicos tenham sido estudados como catalisadores para a dissociação da molécula da água em seus constituintes, algumas dificuldades ainda têm sido encontradas devido a algumas condições que essas substâncias devem satisfazer para que haja uma maior eficiência para quebra da água através da luz visível [9]: (i) a largura

da banda proibida deve ser em torno 1,23 a 2,0 eV [1,9] para uma melhor absorção da luz solar; (ii) a posição máxima da banda de valência e a posição mínima da banda de condução devem combinar com os níveis de potencial de redução e oxidação da água; (iii) o material deverá ser estável quimicamente e termicamente em um ambiente aquoso. Dentre os materiais que têm sido testados, até então, o BiTaO_4 e o BiNbO_4 têm se mostrado como potenciais candidatos a se adequarem a essas exigências, por apresentarem propriedades próximas às condições mencionadas [9].

Buscando adequar as propriedades destes óxidos metálicos às exigências para uma maior eficiência da dissociação da água, tem-se investigado o BiTaO_4 e o BiNbO_4 associado com uma pequena concentração de dopantes, uma vez que ainda se sabe pouco sobre os efeitos de dopantes sobre estes materiais. Visando utilizar os óxidos metálicos como alternativa no processo de reação de combustíveis limpos, muitos trabalhos têm voltado sua atenção para materiais fotocatalíticos, investigando desde suas propriedades óticas às eletrônicas. Nesta mesma linha, pode-se citar o trabalho realizado por professores e estudantes do Instituto de Química e do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA) [9]. Neste trabalho, os pesquisadores estudaram o espectro de absorção ótica do BiTaO_4 através do uso da espectroscopia fotoacústica (PAS) e de cálculos de primeiro princípios. A largura da banda proibida do BiTaO_4 foi obtida experimentalmente pelo PAS e teoricamente por cálculos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Além disso, foi analisada a densidade de estados (DOS) em busca do entendimento da estrutura eletrônica do material. Como principal resultado, ficou demonstrado que o BiTaO_4 pode ser utilizado como material fotocatalisador para a produção de hidrogênio. O presente trabalho, será apresentado uma comparação entre as propriedades morfológicas, óticas, estruturais, texturais, e do BiTaO_4 e do BiNbO_4 puro e com diferentes concentrações de dopantes, tais como cromo (com 2% ,3% de Cr para o BiTaO_4 e 3%, e 4% de Cr para o BiNbO_4) e molibdênio (1% e 2% de Mo para o BiTaO_4 , e 3% e 4% de Mo para o BiNbO_4), determinadas pelas técnicas experimentais MEV, EDS, Fotoacústica, Raman e de Área de Análise Superficial proposta por Brunauer–Emmett–Teller (BET).

2 Métodos Experimentais

Nas próximas seções, apresentaremos os métodos experimentais utilizados na caracterização das amostras do BiNbO_4 e do BiTaO_4 puro e com diferentes concentrações de dopantes. Faremos uma exposição geral sobre os processos de medidas e os aparatos experimentais utilizados para esta caracterização, juntamente com os aparelhos disponíveis nos laboratórios utilizados da UFBA e ainda os respectivos parâmetros utilizados em nossas medidas. Sendo assim, esta seção será dividida nas seguintes partes: 2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 2.2 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), 2.3 Fotoacústica, 2.4 Espectroscopia Raman, 2.5 Área Superficial proposta por Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T.) e 2.6 Detalhes das amostras.

2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de funcionamento do MEV se baseia na utilização de um feixe de elétrons, com diâmetro mínimo e monocinético, que converge para a superfície da amostra para varrer toda a superfície da amostra analisada por linhas sucessivas. O sinal é então identificado por detectores apropriados. O feixe de elétrons é orientado por meio de um sistema de bobinas de deflexão, o qual permite varrer toda a superfície da amostra. O sinal obtido é originado da interação entre o feixe incidente e a superfície analisada.

Geralmente, é utilizado na maioria dos aparelhos um filamento de tungstênio aquecido para obter o feixe de elétrons. Devido à alta tensão entre o filamento e o anodo, o feixe de elétrons é acelerado. Com auxílio de um conjunto de lentes eletromagnéticas, o feixe é então focalizado sobre a amostra. Como consequência da interação entre o feixe e a amostra, há a produção de elétrons e fótons, os quais serão capturados por detectores compatíveis e transformados em sinais elétricos [12,13].

No momento em que o feixe primário incide sobre a amostra, uma fração de elétrons dispersa-se formando um volume de interação, onde a forma deste volume depende do número atômico da amostra e tensão de aceleração. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas gerados no volume de interação são utilizados para construir as imagens ou para realizar as avaliações químico-físicas [14].

A interação do feixe de elétrons com a espécimen é algo difícil de analisar na medida em que toda uma sequência de interações e eventos de espalhamento é possível. Estas interações podem ser divididos em duas classes: inelástica, na qual os elétrons são defletidos através de um ângulo tipicamente menor do que um grau, e elástica, em que há pouca ou nenhuma energia transferida para o material. A forma global do volume de interação, mostrada na Figura 1, em última análise determina a forma dos volumes de produção individuais para uma variedade de sinais, tais como a produção característica de raios-X, a emissão de Auger e emissão de elétrons secundários e, por conseguinte, a resolução espacial possível, usando estes sinais. A forma e a profundidade do volume de interação que comporta o arranjo de trajetórias é dependente da energia do feixe, de inclinação, e o número atômico do material.

O evento de espalhamento preponderante (elástico ou inelástico) dependerá do número atômico do material e da energia dos elétrons incidente. Como descrito acima, a dispersão elástica irá alterar a direção da trajetória de elétrons, ao passo que a dispersão não elástica irá resultar em perda de energia. Se o evento dominante é elástico, os elétrons tendem a se dispersar para fora da direção do feixe incidente, dando "largura" ao volume de interação. Por outro lado, se o evento dominante é inelástico, os elétrons serão menos desviados e penetram na amostra ao longo de suas trajetórias originais, mas perdendo energia enquanto avançam.

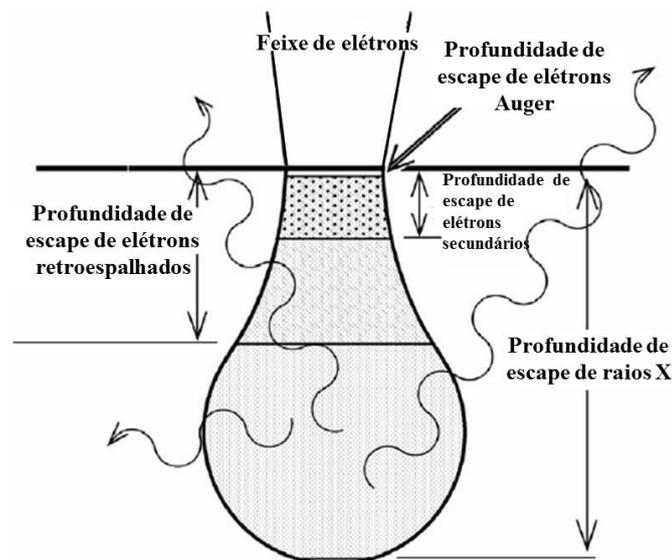


Figura 1: Volume de interação e origem dos sinais [15].

Para que as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra consigam ser detectados, eles devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A máxima profundidade de detecção depende da

energia com que essas partículas ou raios são capturados pelo detector. Assim, quanto maior a energia do feixe maior será a profundidade de penetração e quanto maior a energia do elétron voltando para a superfície maior a distância de detecção. [12].

Os elétrons retroespalhados são caracterizados por apresentarem energia bem próximas ou iguais [12] à energia do feixe incidente. Estes tipos de elétrons são originados a partir do espalhamento elástico do feixe. A Figura 2 mostra que o sinal dos elétrons retro espalhados é proveniente de interações que ocorrem em regiões mais internas da amostra. Havendo o espalhamento elástico o feixe de elétrons interage com o campo elétrico dos núcleos dos elementos atômicos decorrendo assim em mudança na direção no feixe eletrônico sem que haja mudança expressiva da energia do feixe eletrônico.

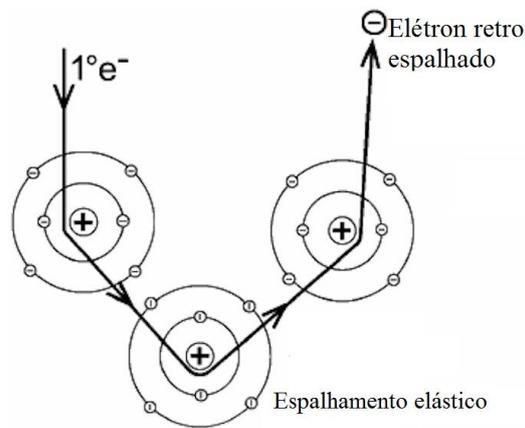


Figura 2: Esquema de caracterização do espalhamento elástico.

Já os elétrons secundários, apresentam energia menor do que a energia do feixe incidente. Estes elétrons são originados a partir de espalhamentos inelásticos (ver Figura 3). Quando um feixe de elétrons interage com o campo elétrico de um elemento atômico, o resultado é a transferência de energia para a espécie atômica e a expulsão de um elétron daquele átomo.

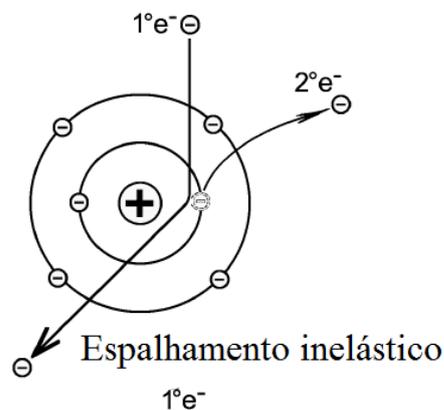


Figura 3: Esquema de caracterização do espalhamento inelástico.

Para formar uma imagem, diferentes sinais podem ser capturados a partir da superfície amostra. Esta imagem resulta de uma ampliação de um sinal obtido da interação entre o feixe eletrônico e a superfície da amostra. Dentre estes sinais, os mais utilizados para obtenção das imagens são provenientes de elétrons secundários e ou dos elétrons retro espalhados [16–18].

O equipamento MEV é formado basicamente por uma fonte, onde um canhão de elétrons produz o feixe eletrônico que propaga-se pela coluna, a coluna ótico-eletrônica, que contém um determinado número de lentes que controlam a abertura do feixe e o orienta até a amostra e a câmara da amostra, como pode ser visto na Figura 4 [19,20].

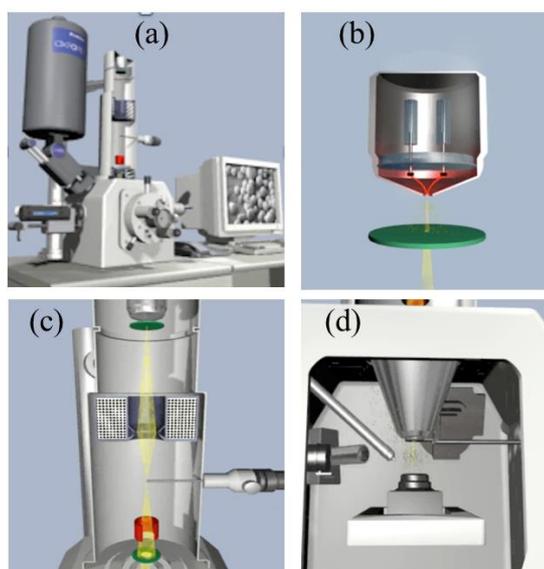


Figura 4: Figura esquemática do MEV e seus componentes básicos: (a) visão geral do equipamento, (b) canhão de elétrons, (c) coluna ótico-eletrônica e (d) câmara do equipamento [15].

Na coluna ótico-eletrônica do equipamento MEV está localizado o canhão de elétrons onde há a produção de um feixe de elétrons primários de alta intensidade, as lentes condensadoras que colimam o feixe de elétrons, as bobinas que provocam a deflexão do feixe de elétrons primários sobre uma determinada região da amostra e ainda as bobinas que fazem correções do astigmatismo. A Figura 5 mostra os componentes da coluna óptica-eletrônica.

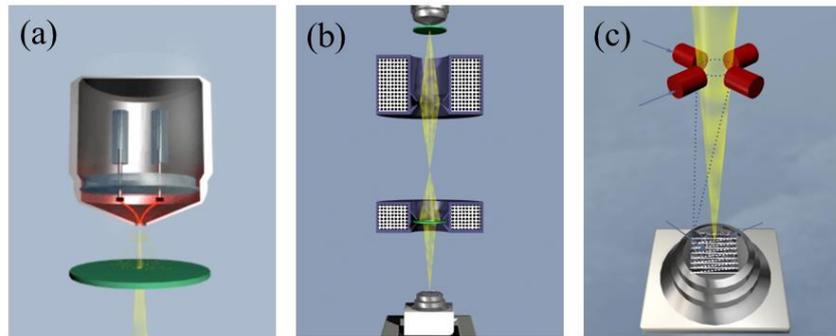


Figura 5: (a) Canhão de elétrons, (b) lentes condensadoras e (c) bobinas de deflexão, respectivamente [15].

O canhão de elétrons tem como propósito produzir elétrons e acelerá-los para o interior da coluna. O feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que, ao atingir a amostra possa produzir um bom sinal. A maior parte dos equipamentos MEV é apta para gerar um feixe de elétrons que ao alcançar a amostra tenha uma corrente eletrônica intensa o suficiente para formar uma imagem com boa resolução.

Há diversos tipos de canhões de elétrons que estão disponíveis nos microscópios, mas, o modelo mais usado é do tipo tríodo que é composto por um filamento de tungstênio (que serve como cátodo), o cilindro de Wehnelt e o ânodo. O filamento de tungstênio tem seu funcionamento baseado no efeito termo iônico de emissão de elétrons. Esta emissão acontece quando o filamento de tungstênio, é suficientemente aquecido para que, os elétrons possam ultrapassar a barreira de energia do material e escapar do mesmo. Na Figura 6, é possível verificar o arranjo interno do canhão eletrônico.

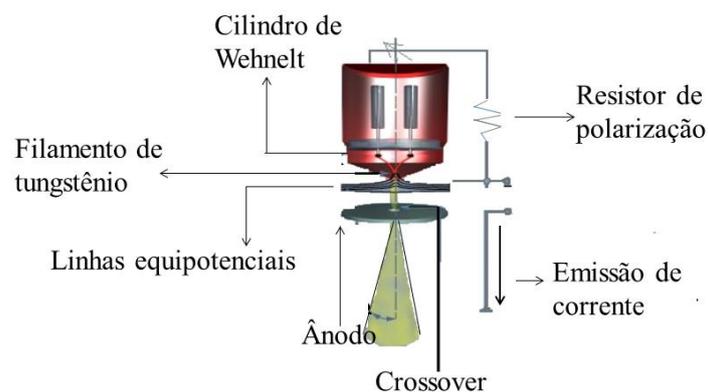


Figura 6: Representação esquemática do canhão eletrônico convencional com filamento de tungstênio [15].

O ânodo e o cilindro de Wehnelt operam como um arranjo de lentes eletrostáticas. Como resultado há a produção de um feixe de elétrons com pequeno diâmetro focalizado em um ponto de cros-sover.

Logo abaixo do canhão de elétrons está o sistema de lentes do equipamento MEV, cujo objetivo é diminuir a imagem do ponto de entrelaçamento para um tamanho final da ordem de 10 nm [21] ao atingir a amostra.

O feixe de elétrons de pouca abertura é usado para explorar a superfície observada, ponto a ponto, por linhas consecutivas e conduzir o sinal do detector para o computador. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de maneira a varrer a superfície da amostra. A Figura 7 mostra de forma esquemática o processo de varredura, pelos feixes de elétrons.

A região apreciada será aquela que é explorada pelo feixe. Quando trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível ainda, parar a varredura e analisar em um local específico, região ou linha específica na imagem.

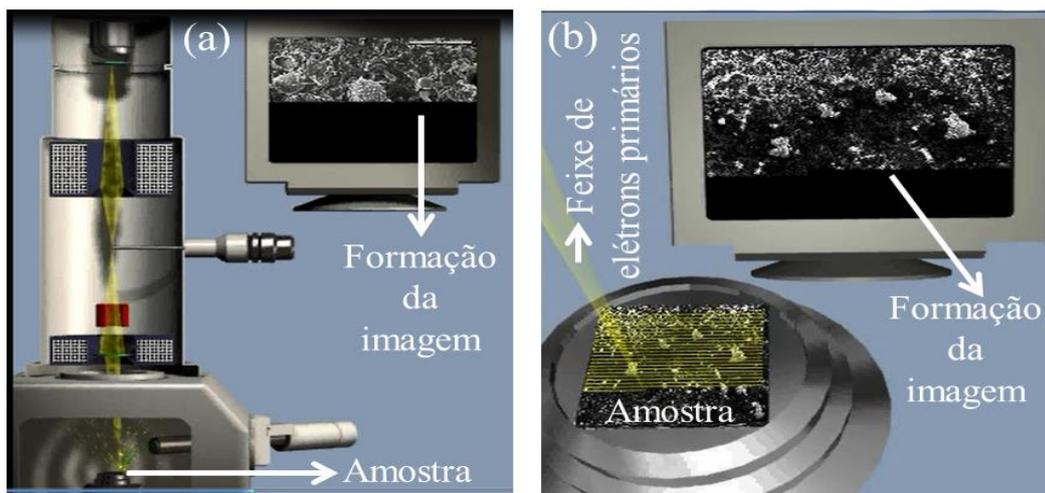


Figura 7: Esquema de varredura do feixe de elétrons: (a) visão geral do esquema, (b) feixe de elétrons primários sobre a amostra e a formação de imagens [15].

Um dos detectores usados com maior frequência é o que pode ser usado para detectar tanto elétrons secundários (Figura 8 (a)), quanto retro espalhados (Figura 8 (b)). O detector padrão utilizado no microscópio eletrônico de varredura é um detector secundário e retro espalhados combinado, conhecido como o Everhart - detector Thornley.

O detector consiste em uma gaiola de Faraday, um cintilador, tubo de luz e tubo fotomultiplicador. Elétrons, incidente sobre o cintilador, produzem os fótons que são

então 'guiados' para dentro do tubo de luz através de reflexão interna total para o fotomultiplicador. No fotomultiplicador, o sinal de luz é convertido em elétrons no fotocátodo. Os elétrons são acelerados sobre dínodos, finalmente produzindo uma cascata de elétrons.

O detector é usualmente operado em dois modos. O mais comum destes, quando com polarização de cerca de 500 V na gaiola de Faraday. A consequência desta polarização é desvio das trajetórias dos elétrons secundários emitidos a partir da amostra para o detector. A polarização também vai acelerar os elétrons para o cintilador. Elétrons podem ser coletados a partir da amostra, mesmo se não há uma linha de visão direta da amostra para o detector. Elétrons retro espalhados, que têm uma linha direta de visão do detector, também serão detectados e contribuem para o sinal observado. Ocorrendo a polarização pouco ou nenhum efeito haverá sobre esses elétrons.

Não havendo polarização, apenas os elétrons secundários, com uma linha direta de visão para o detector, será detectado, junto com os elétrons retro espalhados mencionados acima, ver Figura 8.

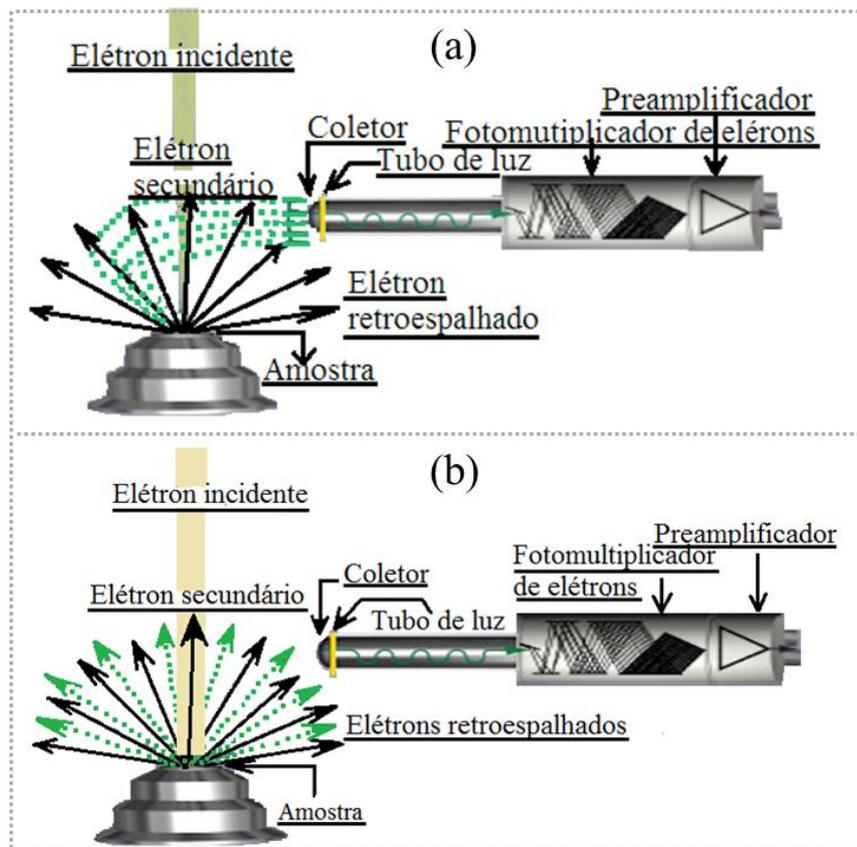


Figura 8: Desenho esquemático da captura de elétrons secundários (ES) - quando a polarização está atuando - e elétrons retro espalhados (ERE) - quando a polarização não está atuando- do fotomultiplicador e tubo de luz [15].

Desta forma, há uma grande amplificação dos sinais de entrada obtidos que dependem do número de dínodos presentes e da tensão aplicada. No último dínodo, que serve como o ânodo, o impulso de corrente eletrônica de entrada é convertido para um impulso de tensão, com a ajuda de um resistor. O impulso de tensão é, então, ainda mais amplificado por um sistema eletrônico e usado para gerar o sinal, o qual, após a conversão em um sinal digital, é exibido então na tela de visualização. Conseqüentemente, o brilho de cada ponto de imagem (pixel) estará diretamente relacionado ao número de elétrons secundários ou elétrons retro espalhados detectados.

Algumas informações devem ser mencionadas a respeito do sistema de vácuo. No microscópio, diferentes níveis de vácuo são necessários por três razões principais. Em primeiro lugar, a fonte de elétrons deve ser protegida contra a oxidação, o que limita a vida útil do canhão e pode causar instabilidade na intensidade dos elétrons emitidos. Por outro lado, um elevado nível de vácuo é necessário para evitar o espalhamento de elétrons, enquanto atravessam a coluna a partir do canhão para a amostra. Em terceiro lugar, como qualquer interação do feixe de elétrons incidente com moléculas externas à amostra pode levar à formação de contaminação, que podem obscurecer a própria amostra. Para atingir o vácuo apropriado para a realizações de análises na câmara do MEV, geralmente é utilizado um conjunto de bombas funcionando como uma bomba mecânica para o vácuo primário e outra para o vácuo secundário que apresentam pressão de 10^{-3} e 10^{-6} Torr respectivamente.

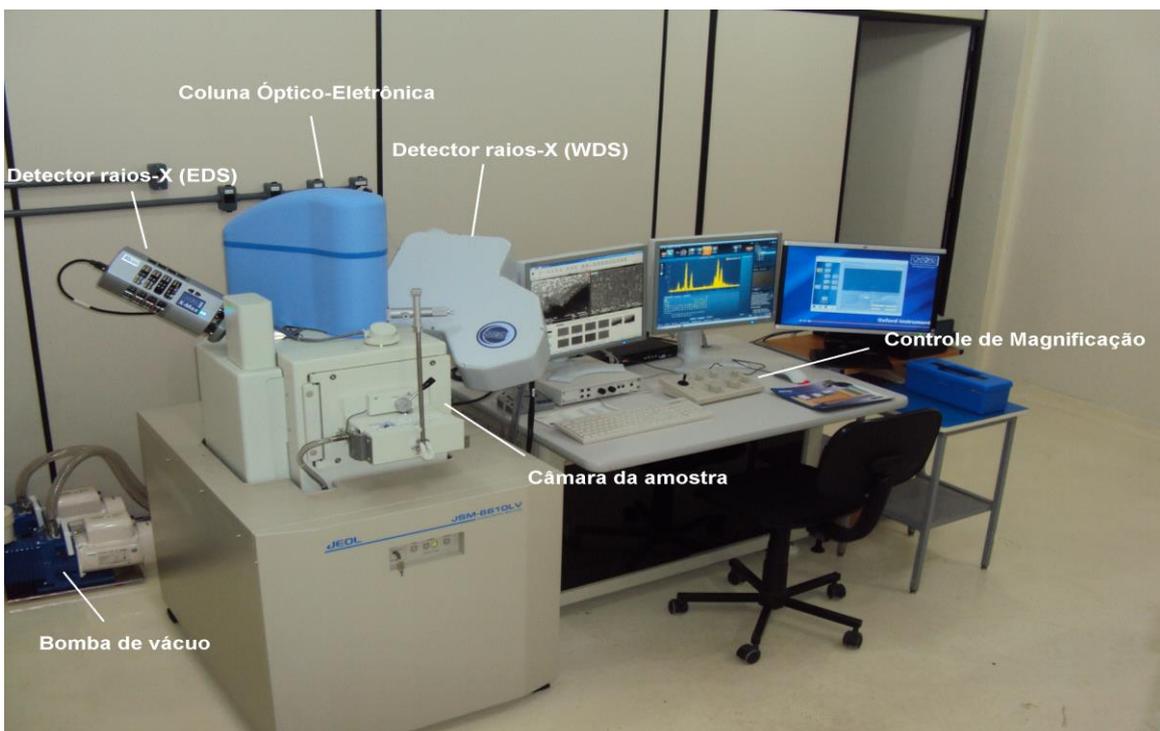


Figura 9: Aparelho MEV/EDS da JEOL 6610LV disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME com seus componentes: bomba de vácuo; detector de raios-X (EDS); coluna ótico-eletrônica; detector de raios-X (WDS) e câmara da amostra.

2.2 Espectrômetro de Dispersão de Energia (“Energy Dispersive Spectrometer”-EDS ou EDX)

A técnica EDS é uma técnica de análise de espectroscopia que se apresenta normalmente acoplada ao MEV e é responsável pela obtenção de informações químicas em escala de micrômetros. As informações qualitativas e quantitativas a respeito dos elementos que se encontram na amostra são obtidas pela captação dos raios-X característicos devido a interação do feixe primário com a amostra [22]. Na Figura 9 é mostrado uma imagem do aparelho MEV/EDS, assim como as partes que compõem estes aparelhos, utilizados em nossas medidas.

A microanálise eletrônica baseia-se na emissão de raios-X característico emitidos de uma região que foi atingida por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são peculiares ao número atômico da amostra e a sua energia pode ser usada para reconhecer o elemento que está emitindo a radiação [23].

Assim como o MEV, o detector de raios-X parte do mesmo princípio físico, mas com resultados diferenciados. Todo o corpo do detector é geralmente montado sobre uma corredeira móvel. Isto permite que o detector seja ajustado. Movendo-se o detector para mais perto da amostra permite aumentar a coleta e a taxa de contagem de raios-X. O detector também pode ser movido de volta para reduzir a eficiência de coleta. A seguir na Figura 10, esquema de visualização interna do detector EDS e de suas partes.



Figura 10: Aparelho EDS da JEOL 6610LV disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LAMUME [15].

Um feixe de elétrons bastante energético pode ionizar níveis mais profundos dos átomos e gerar o lançamento de raios-X, além do lançamento de outras partículas como elétrons retro espalhados. Os raios-X contínuos ou bremsstrahlung (literalmente traduzido como radiação de frenagem) são gerados quando elétrons interagem com a matéria. A emissão desses fótons de raios-X é um resultado da desaceleração dos elétrons incidentes na região associada com o núcleo. Isto resulta em contagens no espectro de raios-X em uma faixa de energia entre energia zero até uma energia que corresponde ao valor da energia do feixe de elétrons incidentes.

A Figura 11 mostra um exemplo de um espectro de raios-X adquirido a partir de uma amostra de ouro (Au) e cobre (Cu), neste espectro há ambos os componentes contínuos e discreto, característicos de cada elemento químico do espectro de raios-X. O raio-X mais energético que é visto no espectro corresponde a elétrons incidentes tendo perdido toda a sua energia, como um resultado da interação com o campo do núcleo.

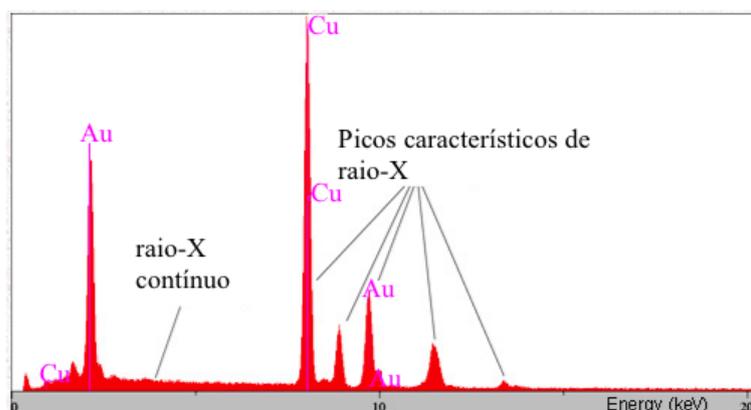


Figura 11: Espectro EDS para Au e Cu. Os picos característicos de Au e Cu são sobrepostos ao fundo do contínuo [15].

Assim é possível traçar um gráfico onde a abscissa corresponderá a energia dos fótons (KeV) e a ordenada ao número de fótons recebidos. A interpretação dos espectros é feita com auxílio de uma base de dados que contém para cada elemento, todas suas linhas de emissão, sua energia e sua intensidade.

Quando um elétron de alta energia interage com um átomo, pode resultar na expulsão de um elétron do interior da casca do átomo. Isso vai deixar o átomo em um estado ionizado ou excitado, com uma vaga nesta casca. A energia mínima imprescindível

para mover um elétron de um nível de energia em específico, é a energia de ionização crítica E_c (ou raios-X com energia de absorção) e, portanto, para que a transição ocorra, a energia do elétron incidente deve ser maior ou igual à energia crítica. A energia crítica tem um valor específico para um determinado nível de energia e é, normalmente, referida como a fronteira de absorção K, L ou M. A de-excitação pode ocorrer por um elétron de uma camada externa preencher o espaço deixado. A alteração na energia ou energia característica é determinada pela estrutura eletrônica do átomo que é único para o elemento.

Esta energia "característica" pode ser libertada a partir do átomo de duas maneiras. Uma é a emissão de um fóton de raio-X, com uma energia característica específica para essa transição, e assim, para o elemento. A segunda maneira é através da liberação de chamadas elétrons Auger. A Figura 12 mostra as formas de liberação da energia característica.

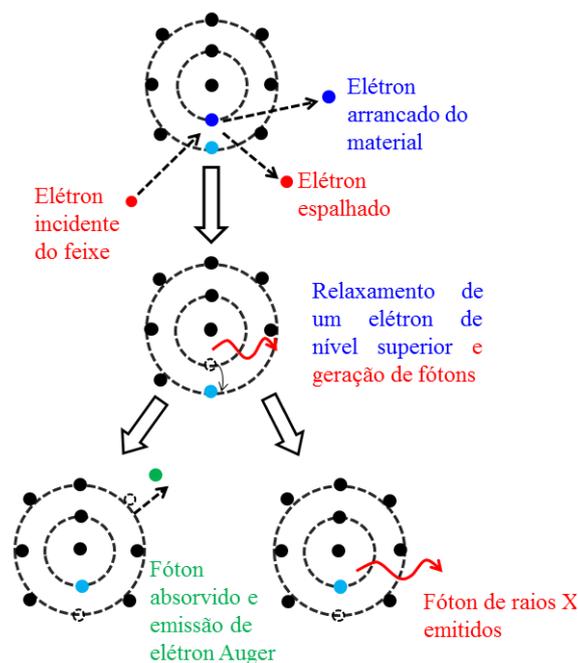


Figura 12: Desenho esquemático da ionização de uma camada interna e subsequente de-excitação por transição de elétrons.

Os elétrons em um átomo são organizados em níveis de energia específicos ou cascas no modelo de Bohr. Cada elétron em um átomo é definido exclusivamente por vários números quânticos. Um destes números quântico é o número n , conhecido como número quântico principal. Este número apresenta valores positivos inteiros, define as camadas eletrônicas K, L, M....além de representar o princípio da energia de ligação.

Em microanálise de raios-X nos referimos a casca ou o nível mais próximo do núcleo como o nível K, uma vez que a camada K é a mais próxima ao núcleo e que requer mais energia para remover um elétron a partir deste nível. Elétrons preenchem este nível primeiro. Os níveis seguintes, mais próximos, são os níveis L, M e N, etc.

Portanto, se um espectro de um elemento contém linhas K, L e M, o K será a mais elevado em energia ou seja, mais à direita do espectro se a escala é definida em unidades de energia. A Figura 13 mostra um diagrama de níveis de energia.

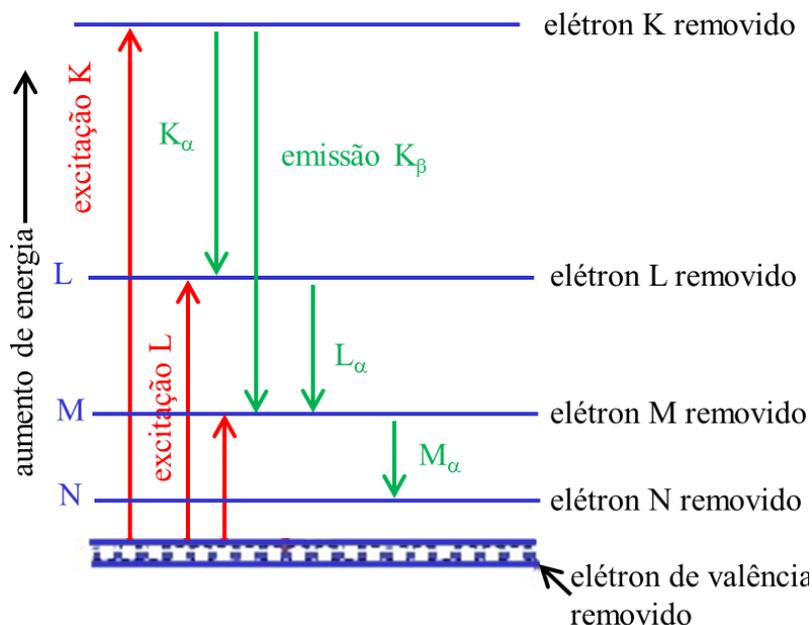


Figura 13: Diagrama dos níveis de energia de um átomo mostrando a excitação das camadas L, M, N e a formação de raios- X, K_{α} , K_{β} , L_{α} e M_{α} .

As letras do alfabeto grego α , β , etc, são empregadas para indicar a disposição da energia dos raios-X procedente de uma camada excitada definida. O processo de de-excitação do átomo após a saída do elétron ocorre por meio da passagem dos elétrons de um nível ou subnível para outro. Para elementos com $Z \geq 11$, as estruturas das camadas são bastante complicadas de modo que quando verifica-se a ionização dos níveis mais internos K, a via para preencher esta vacância pode se dá através de mais de uma camada [24].

2.3 Fotoacústica

2.3.1 Efeito fotoacústico

A espectroscopia fotoacústica, também conhecida pela sigla PAS (Photo Acoustic Spectroscopy) é uma técnica que se baseia no efeito fotoacústico e fornece um meio de

obter espectros de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Um tratamento teórico, a partir do modelo de Rosencwaig-Gersho (modelo RG) foi dado para amostras sólidas [25]. Por muito tempo, desde seu descobrimento, esta técnica ficou à margem da curiosidade, sendo apenas usada para detectar poluentes em gases, devido ao desenvolvimento de microfones sensíveis [26].

A caracterização dos diversos materiais pela técnica fotoacústica produz, como resultado, espectros de absorção fotoacústica que permitem uma investigação detalhada das bandas de energia de um determinado material, e permite ainda a identificação das transições óticas envolvidas, além de fornecer parâmetros óticos, como o coeficiente de absorção (β) que a partir deste último caracteriza-se o material [25].

Além das razões citadas acima, a espectroscopia fotoacústica tem se tornado atraente por fornecer um espectro similar ao espectro de absorção ótica em materiais semi-sólidos, sólidos, cristalino, em pó, amorfo, gel e etc. E isto ocorre devido apenas a absorção da luz ser convertida em som [27]. Esta técnica pode ser aplicada a materiais turvos, na forma de pó ou amorfos, onde a espectroscopia ótica convencional não apresenta bons resultados. Outra vantagem da técnica fotoacústica é que, quem identifica a radiação é a própria amostra, o que implica que a técnica pode ser usada em qualquer faixa do espectro eletromagnético. Além das vantagens acima citadas, a técnica fotoacústica permite observar, além de propriedades óticas, propriedades térmicas [28].

O efeito fotoacústico obtido nos materiais é conseguido a partir da geração de um sinal dentro de uma célula fechada que contém um gás, de modo geral o próprio ar, neste recipiente fechado há uma janela de vidro por onde se dá a entrada da luz e um sensível microfone na lateral desta célula. Um feixe de luz modulado e monocromático atravessa a janela, atinge a amostra e é absorvido pela mesma. A amostra ao absorver qualquer energia incidente, tem seus níveis internos de energia excitados, estes níveis de energia logo em seguida se de-excitam. A forma mais comum da de-excitação é através da não radiatividade. A excitação dos níveis energéticos da amostra resulta em um fluxo de calor que atinge a camada de gás mais próxima à amostra. Esta camada de ar pode então ser considerada como um pistão vibratório, uma vez que ela responde termicamente ao fluxo de calor do material. Uma onda térmica então se movimenta através da coluna de ar logo acima da amostra dando origem a uma variação de pressão no gás que é então detectado pelo microfone. Portanto, percebe-se que a flutuação de pressão na célula fotoacústica é proporcional a quantidade de calor que emana do material absorvedor. Assim, isto mostra

a existência de uma estreita relação entre a intensidade do sinal fotoacústico e a quantidade de luz absorvida pelo material [27,29–33].

2.3.2 Geração do Sinal Fotoacústico em Amostras Sólidas

Para a produção do sinal fotoacústico em uma amostra sólida coexistem três mecanismos básicos: a difusão térmica, a expansão térmica e o modelo termo elástico. A ocorrência ou não de um ou outro e a predominância de um sobre o outro depende das condições experimentais, assim como do material a ser estudado [34]. A Figura 14 mostra um esquema representativo de cada um dos mecanismos.

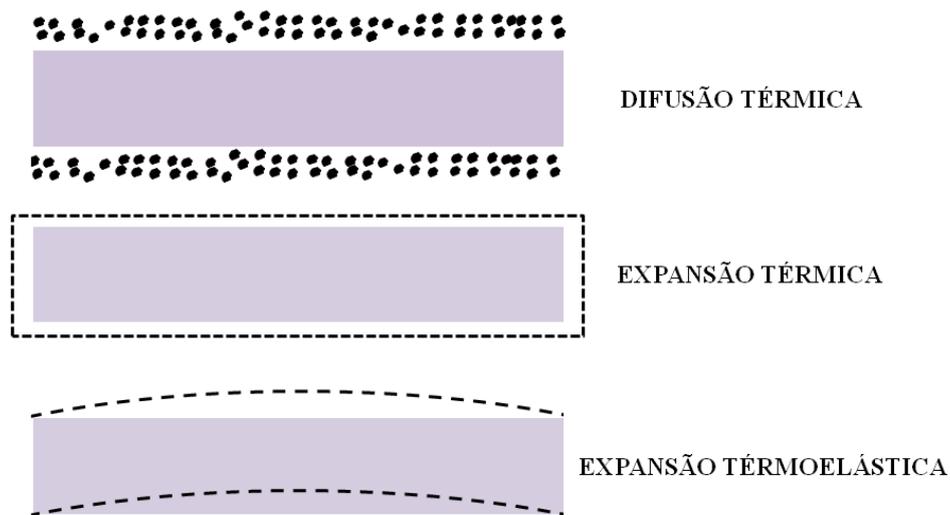


Figura 14: O sinal produzido pela técnica de fotoacústica pode ser gerado através dos mecanismos de difusão térmica, expansão térmica e expansão termo elástica.

Como este trabalho foi realizado utilizando-se amostras solidas com aspecto bastante esponjoso, será dada uma ênfase maior ao procedimento de mecanismo de geração de sinal que é preponderante neste material ou seja, da difusão térmica.

A Figura 15, apresenta a visão transversal da célula fotoacústica cilíndrica, mostrando a posição da amostra, o suporte do material e a coluna de gás.

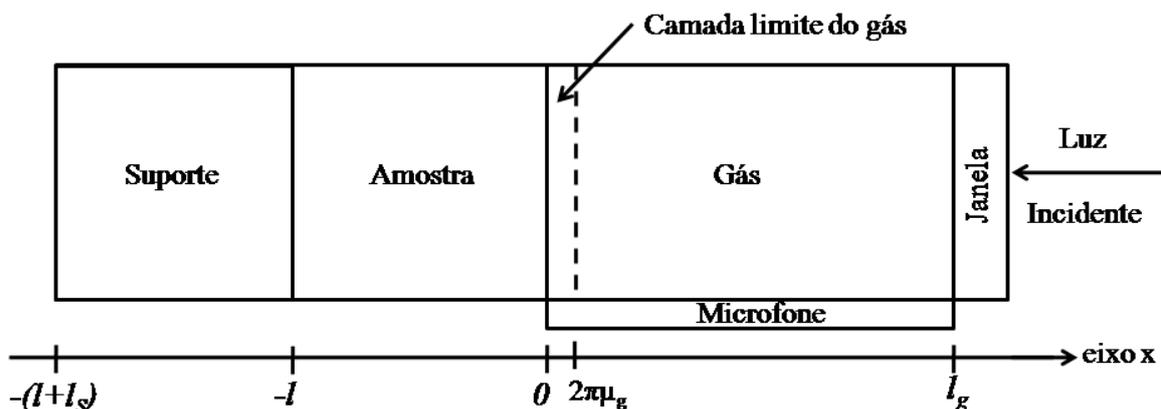


Figura 15: Modelo em uma dimensão para efeito fotoacústico em sólidos.

A Figura 15 corresponde ao modelo RG (Rosencwaig-Gersho) unidimensional para o fluxo de calor em uma célula fotoacústica. Neste modelo, há uma absorção de um feixe de luz modulado. Nesta configuração, l corresponde ao comprimento do material a ser analisado, l_s , ao comprimento do suporte, l_g , ao comprimento da coluna de gás e, $2\pi\mu_g$ corresponde à camada limite do gás. Neste modelo, a luz que incide sobre o material, monocromática com frequência ν e comprimento de onda λ de intensidade, é modulada senoidalmente,

$$I = I_0 \cdot [1 + \cos(\omega.t)] / 2 \quad (1)$$

onde I_0 (W/cm^2) é o fluxo de luz monocromática incidente e $\omega = 2\pi.f$ denota a frequência de modulação feixe de luz incidente e f corresponde a frequência de modulação mecânica.

No modelo RG, as influências do suporte da amostra e da janela de vidro que permite a passagem de luz e do gás na absorção da luz são consideradas desprezíveis [35].

Como no modelo RG considera-se que toda luz absorvida foi convertida em calor, a distribuição de calor (Q) produzida em qualquer ponto x da amostra em função do tempo pode ser dada por,

$$Q = \frac{\beta \cdot I_0 \cdot e^{\beta \cdot x} [1 + \cos(\omega.t)]}{2} \quad (2)$$

onde x pode assumir valores negativos na faixa de 0 à $-l$ com luz incidente em $x = 0$. Nesta expressão, β (m^{-1}) corresponde ao coeficiente de absorção ótica da amostra para um comprimento de onda λ . Na Figura 15, a coluna de ar começa em $x = 0$ e segue até $x = l_g$ e o suporte estende-se de $x = -l$ à $-(l+l_s)$.

A equação diferencial da difusão térmica no sólido, que expressa a variação da temperatura θ na amostra em função da abcissa x e do tempo t , é dada por:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_A} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} - B \cdot e^{(\beta \cdot x)} [1 + e^{(i \cdot \omega \cdot t)}] \quad (3)$$

para $-l \leq x \leq 0$ onde $B = \beta \cdot I_0 \cdot \eta_A \cdot \frac{1}{2 \cdot \kappa_A}$ e $\alpha_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i \cdot c_i}$, que é conhecida como difusividade térmica. O índice A, corresponde a amostra o índice i pode ser tomado como subscrito da amostra, gás e sólido e κ corresponde a condutividade térmica do material. Na expressão

da difusividade térmica, κ_i (J/m.s.°C) é a condutividade térmica do material, ρ_i corresponde a densidade do material (kg/m³) e c_i (J/kg °C) é o calor específico do material. As variáveis θ , η_A e α (m²/s) correspondem a temperatura, a eficiência na qual a luz absorvida (em um comprimento de onda λ (m)) é convertida em calor pelo processo de de-excitação não radiativo e a difusividade térmica do material, respectivamente. É assumindo a hipótese de que η_A seja igual a 1 para muitos sólidos em temperatura ambiente e sua inclusão diz respeito à razão da energia transformada em calor para energia luminosa absorvida [27,33]. No modelo RG, assume-se $\eta_A = 1$.

Para o suporte e o gás, a equação de difusão é dada por:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad -(l + l_s) \leq x \leq -l \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (5)$$

Apenas a parte real da solução $\theta(x, t)$ será considerada, pois nela está o significado físico de interesse que corresponde à temperatura relativa na célula fotoacústica para a temperatura ambiente como função da posição e do tempo.

A temperatura real na célula fotoacústica pode então ser escrita como $T(x, t) = \text{Re}[\theta(x, t)] + T_{\text{amb}}$, onde T_{amb} , representa a temperatura ambiente. Aplicando as condições de contorno:

i. Continuidade da temperatura:

$$\theta_g(x = -l_g) = T_{\text{ambi}} = \theta_{\text{suporte}}[-(l + l_{\text{suporte}})] \quad (6)$$

$$\theta_g(x = 0) = \theta_{\text{amostra}}(x = 0) \quad (7)$$

$$\theta_{\text{amostra}}(x = -l) = \theta_{\text{suporte}}(x = -l + l_{\text{suporte}}) \quad (8)$$

ii. Continuidade dos fluxos térmicos:

$$\phi_g(0) = \phi_{\text{amostra}}(0) \text{ e } \phi_{\text{amostra}}(-l) = \phi_{\text{suporte}}(-l + l_{\text{suporte}}) \quad (9)$$

onde, o fluxo térmico é dado por $\phi = k \cdot \delta\theta/\delta x$.

A temperatura θ é dados então por:

$$\theta(x, t) = \Theta \cdot \exp(-\sigma_g \cdot x + i\omega t), \quad (10)$$

(onde apenas a parte periódica nos interessa). Aqui, Θ denota uma constante de valor complexo, uma amplitude complexa da temperatura periódica no limite amostra-gás

($x = 0$) e no limite amostra-suporte ($x = -l$) [27] e σ_i corresponde ao coeficiente complexo de difusão térmica.

Resolvendo as equações de difusão térmica para o suporte, o gás e a amostra e aplicando as condições de contorno RG, isto é, continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas interfaces, pode-se então obter a equação geral da temperatura na interface da amostra-gás ($x = 0$), que representa solução para o caso unidimensional no modelo de difusão de Rosencwaig-Gersho a interface amostra-gás [35].

$$\theta(x=0) = \frac{A}{\alpha_a \beta^2 - i\omega} \cdot \frac{\left(\frac{\beta \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} \right) - i \left(\frac{\beta \lambda_g}{2} \right)}{\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{\kappa_g}{\kappa_a}}} \quad (11)$$

onde λ_i é o comprimento de difusão térmica à pulsação ω e definido por $\lambda_i = \sqrt{2\alpha_i / \omega}$. Os índices “i” = g e A, correspondem às constantes do gás e da amostra [25].

Portanto, é possível aferir o movimento da camada de gás próxima à amostra (considerando que apenas a camada de gás com espessura $2\pi\mu_g$, que corresponde da camada limite do gás, irá responder termicamente à variação periódica de temperatura na superfície da amostra), devido ao fluxo periódico de calor, considerando o gás ideal. Assumindo que o resto do gás responde adiabaticamente a esse pistão, chega-se então a variação de pressão dentro da célula:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} I_g a_g T_0} \cdot e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} = Q \cdot e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (12)$$

onde $Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} I_g a_g T_0}$, P_0 é a pressão ambiente, γ é a razão entre os calores específicos

do gás $\left(\frac{c_p}{c_v} \right)$, e T_0 é a temperatura média na superfície da amostra e $e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}$, fornece a

defasagem devido ao pistão vibratório [27].

A principal fonte do sinal fotoacústico origina-se do fluxo de calor periódico do sólido para o gás na vizinhança deste material. Esta camada de gás irá se expandir e se contrair periodicamente podendo então ser tratada como um pistão acústico agindo sobre o resto da coluna de ar produzindo uma variação de pressão que viaja através da coluna de gás (ver Figura 15). Este deslocamento deste pistão de gás pode responder segundo a lei dos gases ideais, se, assumido que o restante do gás responda a ação deste pistão

adiabaticamente, assim, a pressão acústica na célula devido ao deslocamento do pistão de gás pode ser derivada da lei adiabática dos gases. Assim, o incremento da pressão é dado pela expressão (12) [27], na qual, Q representa a variação da pressão senoidal. Uma vez que, a variação real da pressão é dada pela parte real de δP . Então,

$$Q = \frac{\beta \cdot I_0 \cdot \gamma \cdot P_0}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot \kappa_A \cdot I_g \cdot \alpha_g \cdot T_0 \cdot (\beta^2 - \sigma_A^2)} \left[\frac{(r-1) \cdot (s+1) \cdot e^{(\sigma_A \cdot 1)} - (r+1) \cdot (s-1) \cdot e^{(-\sigma_A \cdot 1)} + 2 \cdot (s-r) \cdot e^{(-\beta \cdot 1)}}{(g+1) \cdot (s+1) \cdot e^{(\sigma_A \cdot 1)} - (g-1) \cdot (s-1) \cdot e^{(-\sigma_A \cdot 1)}} \right] \quad (13)$$

onde $s = \frac{\kappa_s \cdot a_s}{\kappa_A \cdot a_A}$, $g = \frac{\kappa_g \cdot a_g}{\kappa_A \cdot a_A}$, $r = \frac{(1-i) \cdot \beta}{2 \cdot a_A}$ e $\sigma_A = (1-i) \cdot a_A$.

A expressão (13) fornece o sinal fotoacústico detectado pelo microfone que será usada para analisar o quanto a amostra é opticamente opaca, além disso, permite ser avaliada pela amplitude e fase da pressão produzida na célula pelo efeito fotoacústico. Quando este processo é preponderante na amostra a intensidade do sinal será proporcional a $f^{-1.5}$ onde f corresponde à frequência de modulação da radiação incidente [36].

2.3.3 Relevância da Dependência do Sinal com a Frequência de Modulação

O que torna importante a relação entre o sinal com a frequência de modulação f é o fato de poder determinar o mecanismo de geração de sinal. Uma vez identificado o mecanismo, é possível fazer adaptações à função do sinal fotoacústico ou de sua fase. Desta maneira, é possível obter parâmetros como: coeficiente de absorção ótica (β) e difusividade térmica (α) [37].

2.3.4 Propriedades Ópticas e Térmicas

Para fazer uso de um determinado modelo físico, é preciso pensar antecipadamente em suposições e simplificações a respeito do caso mais geral. Quando tratando-se dos modelos de geração de sinal fotoacústico seja por difusão térmica, expansão térmica e contribuição termo elástica são usados caso limites que estão conexo com as propriedades óticas e térmicas [37].

Quando uma radiação incide sobre a superfície da amostra, esta radiação pode ser ou não absorvida totalmente. À medida que a radiação penetra o material, os átomos do cristal vão interagir com os fótons, fazendo com que a intensidade da radiação diminua exponencialmente. A distância de penetração da radiação no material, até onde sua

intensidade reduz-se a um fator de $\frac{1}{e}$, caracteriza a absorção óptica. Na amostra, a absorção da radiação incidente é especificada pelo coeficiente de absorção ótica $\beta(\lambda)$. Assim, a amostra é classificada, levando em consideração sua espessura l em relação ao comprimento de absorção ótica μ_β , que é a distância percorrida pela radiação até atingir $\frac{1}{e}$ da intensidade incidente [27]. A amostra segundo o coeficiente de absorção ótica ela pode ser: opticamente opaca ($\mu_\beta \ll l$), absorvedora ($\mu_\beta \sim l$) e opticamente transparente ($\mu_\beta > l$). Assim, como a amostra pode ser classificada opticamente, comparando o comprimento da amostra com a espessura ótica. A amostra também pode ser classificada termicamente grossa ou fina, comparando a espessura da amostra (l_A) com o comprimento de difusão térmica, μ_A , que é dado por: $\left(\frac{2\alpha_A}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}$, onde $\omega = 2\pi f$ (rad/sec), que representa a frequência de modulação da luz incidente e f corresponde à frequência de modulação mecânica. Se $\mu_A > l_A$ a amostra é dita termicamente fina, se $\mu_A < l_A$, a amostra é dita termicamente grossa [27]. A seguir será detalhado um pouco mais a respeito do comprimento de difusão térmica.

Sendo a expressão para pressão, $\delta P(t)$, difícil para ser interpretada, uma vez que Q mostra-se bastante complexa, a compreensão física pode ser conseguida por meio de casos especiais, onde a expressão para Q torna-se relativamente simples. Para estes casos é levada em consideração a opacidade ótica do material por meio da relação do comprimento de absorção ótica,

$$\mu_\beta = \frac{1}{\beta} \quad (14)$$

em relação a espessura l dos sólidos.

Para cada classe, de acordo a opacidade ótica, há três casos, onde em cada caso é levado em consideração a comparação entre o comprimento de difusão térmica (μ_s), o comprimento do material (l) e o comprimento de absorção ótica (μ_β). Para todos os casos considerados é assumindo a aproximação de $g < s$ e que $s \sim 1$, i.e., que

$\kappa_g a_g < \kappa_s a_s$ e $\kappa_A a_s \sim \kappa_A a_A$. É conveniente definir ainda $Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0}$, este último

aparece na expressão de Q como um fator constante [37,38]. A seguir, será discutido cada um dos tipos de amostra, segundo suas classificações de opacidade ótica.

Amostra opticamente transparente ($\mu_\beta > l$)

Neste caso, a luz é absorvida por todo comprimento da amostra.

(a) Amostra termicamente fina ($\mu_A \gg l; \mu_A > \mu_\beta$)

Fazendo as devidas aproximações $\exp(-\beta l) \cong 1 - \beta l$, $\exp(\pm \sigma_A l) \cong 1$ e $|r| > 1$ obtemos então

$$Q \cong \frac{(1-i)\beta l \mu_s Y}{2a_g \kappa_s} \quad (15)$$

O sinal fotoacústico é proporcional a βl uma vez que, $\frac{\mu_s}{a_g}$ é proporcional a $\frac{1}{\omega}$, o sinal apresenta uma dependência com ω^{-1} . Para este caso, onde $\mu_A \gg l$, as propriedades térmicas do suporte do material entram na expressão de Q .

(b) Amostra termicamente fina ($\mu_A > l; \mu_A < \mu_\beta$)

Fazendo as devidas aproximações, $\exp(-\beta l) \cong 1 - \beta l$, $\exp(\pm \sigma_A l) \cong (1 \pm \sigma_A l)$ e $|r| < 1$ obtemos um sinal acústico,

$$Q \cong (1-i) \frac{\beta l}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) Y \quad (16)$$

O sinal acústico é outra vez proporcional a βl , varia com ω^{-1} e depende da propriedade térmica do suporte.

(c) Amostra termicamente grossa ($\mu_A < l; \mu_A \ll \mu_\beta$)

Fazendo as devidas aproximações, $\exp(-\beta l) \cong 1 - \beta l$, $\exp(-\sigma_A l) \cong 0$ e $|r| \ll 1$, o sinal acústico então,

$$Q \cong -i \frac{\beta \mu_A}{2a_g} \left(\frac{\mu_A}{\kappa_A} \right) Y \quad (17)$$

Aqui o sinal é proporcional $\beta\mu_A$ ao invés de βl . Que é apenas a luz absorvida dentro do primeiro comprimento de difusão térmica, μ_A , que contribui para o sinal, apesar do fato da luz começar a absorver inteiramente o comprimento da amostra l . Também, desde que $\mu_A < l$, as propriedades térmicas do suporte do material são substituídas pelas da amostra, Q varia com uma frequência de $\omega^{\frac{3}{2}}$.

Amostra opticamente opaca ($\mu_\beta \ll l$)

Para esta categoria a maior parte da luz é absorvida dentro de uma distância considerada pequena quando comparada a l .

(d) Amostra termicamente fina ($\mu_A \gg l; \mu_A \gg \mu_\beta$)

Realizando as devidas aproximações, $\exp(-\beta l) \cong 0$, $\exp(\pm \sigma_A l) \cong 1$ e $|r| \gg 1$. chegamos então a:

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{\kappa_s} \right) Y. \quad (18)$$

Para este caso, houve tanto uma opacidade acústica bem como uma opacidade óptica, dessa forma, o sinal acústico independe de β . Este seria o caso de um material muito negro, tal como o negro de fumo. O sinal é bastante forte e depende das propriedades térmicas do material de suporte e varia com ω^{-1} .

(e) Amostras termicamente grossa ($\mu_A < l; \mu_A > \mu_\beta$)

Realizando as devidas aproximações $\exp(-\beta l) \cong 0$, $\exp(-\sigma_A l) \cong 0$ e $|r| > 1$. Assim obtém para:

$$Q \cong \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_A}{\kappa_A} \right) Y. \quad (19)$$

Aqui os parâmetros térmicos considerados são aqueles em relação ao material. O sinal é independente de β e varia com ω^{-1} .

(f) Amostra termicamente grossa ($\mu_A \ll l; \mu_A < \mu_\beta$)

Efetando as devidas aproximações $\exp(-\beta l) \cong 0$, $\exp(-\sigma_A l) \cong 0$ e $|r| < 1$. O sinal obtido então,

$$Q \cong \frac{-i\beta\mu_A}{2a_g} \left(\frac{\mu_A}{\kappa_A} \right) Y. \quad (20)$$

Este último caso, se trata de um material bastante opaco, $\beta l \gg 1$. No entanto, como $\beta\mu_A < 1$, i.e., $\mu_A < \mu_\beta$, o material não é foto acusticamente opaco, assim, apenas a luz absorvida no primeiro comprimento de difusão térmica, μ_A irá contribuir para o sinal acústico. Assim, mesmo este sólido sendo opticamente opaco, o sinal fotoacústico será proporcional a $\beta\mu_A$. O sinal depende das propriedades térmicas do material e varia com $\omega^{-\frac{3}{2}}$.

2.3.5 Aparato Experimental

O aparato experimental da fotoacústica é composto de algumas partes principais: (a) fonte de radiação incidente, (b) câmara experimental e (c) sistema de aquisição de dados. [39].

(a) *Fonte de radiação incidente*: A mais comum e mais econômica das fontes de radiação óptica para regiões do ultravioleta, visível e infravermelho é proveniente de luz convencionais. Estas podem ser lâmpada de arco para UV-visível, lâmpada incandescente para visível e infravermelho próximo e irradiação do meio para região do distante do infravermelho. Todas estas fontes de luz acima citadas fornecem uma larga banda de radiação óptica. É conhecido também que a relação sinal-ruído na espectroscopia fotoacústica aumenta com o aumento da intensidade de luz que chega à amostra. Assim, é importante fazer uso de uma fonte de luz intensa e de uma alta taxa de luz através do monocromador.

(b) *Monocromador*: aparelho óptico que tem como função separar faixas do espectro de emissão de luz, isto é, selecionar apenas um comprimento. Este aparelho será cada vez melhor quanto menor for a banda passante (por exemplo, a largura de banda característico para uma fenda de brecha de 1mm na faixa de 500nm é de 12nm). O comprimento de onda da luz que percorre o monocromador pode ser continuamente variado e o espectro decorrente analisado. Uma fonte de luz branca (UV + VIS + IRP + IR) e mais um monocromador proporcionam uma fonte de luz onde o comprimento de onda é ajustável para análises de excitação ou absorção. O monocromador e um detetor podem ser usados para o estudo de fontes de luz, luminescência, espalhamento, absorção, transmitância etc.

(c) *Câmara experimental*: A câmara experimental usada para realização das medidas fotoacústica é uma célula fechada com uma passagem para a entrada da luz modulada e um microfone inserido adequadamente ao aparato. Para que haja um adequado funcionamento desta câmara experimental é necessário que ela se adeque a algumas exigências. Dentre essas exigências, a câmara deve apresentar um bom isolamento acústico, minimizar sinais fotoacústico estranhos, originados da interação do feixe de luz com a parede e janela da célula, meios para maximizar o sinal fotoacústico dentro da célula e a configuração do microfone.

(d) *Sistema de aquisição de dados*: Podem ser realizados de muitas maneiras a aquisição, armazenamento e exibição dos dados. Assim, procedimentos básicos devem ser seguidos. Por exemplo, o sinal do microfone pré amplificado deve ser processado por um amplificador sintonizado à frequência do chopper, a fim de maximizar a razão sinal/ruído. Se a fase bem como a amplitude do sinal é esperada, ou sinais muito fracos são medidos, então um amplificador síncrono (lockin) sensível à fase deve ser usado.

Para espectrômetros que funcionam a partir de um único feixe (que é o que interessa para este trabalho), arranjos devem em geral ser feitos para remover, a partir do espectro fotoacústico, qualquer estrutura espectral devido à lâmpada, ao monocromador, e ao sistema óptico. Essa normalização pode ser convenientemente feita através da digitalização do sinal analógico do amplificador sintonizado e, em seguida, executar um ponto de normalização ponto-a-ponto (ou seja, divisão) ou com uma leitura do medidor de energia ou com um espectro fotoacústico gravado anteriormente obtido com um absorvedor preto.

2.3.6 *A detecção do sinal fotoacústico*

A Figura 16 mostra a montagem experimental do equipamento utilizado para realização das medidas de fotoacústica. As medidas foram realizadas no Laboratório de Fotoacústica do Instituto de Física. O modo de funcionamento deste aparelho é dado da seguinte forma: uma fonte de luz policromática é modulada por um chopper que envia um sinal de referência ao amplificador lock-in. Em seguida, esta luz policromática segue ao monocromador, onde é separada em suas diversas componentes, obtendo assim uma luz monocromática de comprimento de onda variável. Em seguida, esta luz monocromática atinge a amostra. Neste momento, a amostra absorve a energia luminosa e a converte em calor através de um processo de absorção não radiativo. A camada de ar na vizinhança de contato da amostra fica aquecida causando uma oscilação de pressão que é detectado pelo

microfone acoplado à célula fotoacústica. O som captado pelo microfone é então enviado simultaneamente com o sinal de referência do chopper para o lock-in, o qual amplifica apenas as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando assim os ruídos. Assim, o sinal detectado e a informação sobre o comprimento de onda são recebidos pelo sistema de aquisição de dados que formam o espectro fotoacústico.

Para analisar os espectros obtidos é preciso fazer uma normalização. Esta é obtida por meio da divisão do espectro obtido pelo espectro de um absorvedor negro, o carvão vegetal, que absorve com eficiência constante todo o espectro da luz incidente isto é feito para remover, a partir do espectro fotoacústico, qualquer estrutura espectral devido à lâmpada, ao monocromador, e ao sistema ótico.

Para as amostras analisadas foi utilizado um intervalo do espectro que vai desde o ultravioleta próximo, comprimento de onda de 300nm ao infravermelho, 2200nm.



Figura 16: Montagem experimental da fotoacústica utilizado em nossas medidas.

A Figura 17 (a) e (b) mostra o porta amostra utilizado em nossas medidas. Na Figura 17 (c), é mostrado de forma esquemática as partes internas que compõe o porta amostra.

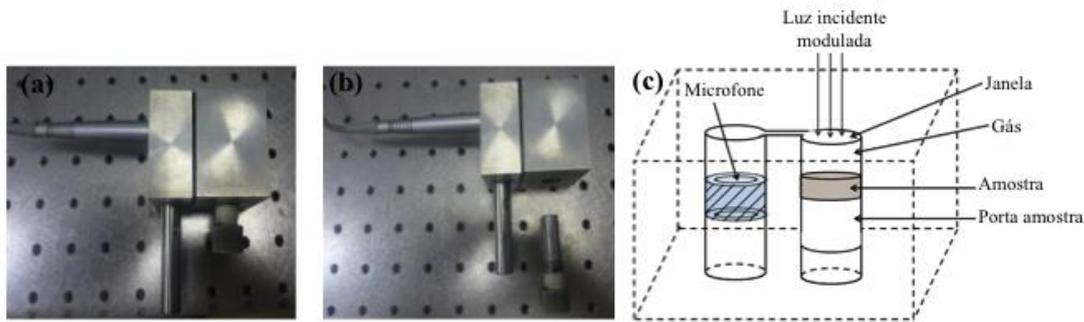


Figura 17: Célula fotoacústica utilizada no laboratório de fotoacústica do IF: (a) visão geral da célula, (b) célula fotoacústica, destacando o porta amostra (parte à direita da figura em formato cilíndrico), (c) diagrama esquemático das partes que compõem a célula fotoacústica.

Na Figura 18, mostra cada uma das partes que compõe o experimento no Laboratório de Fotoacústica do Instituto de Física.

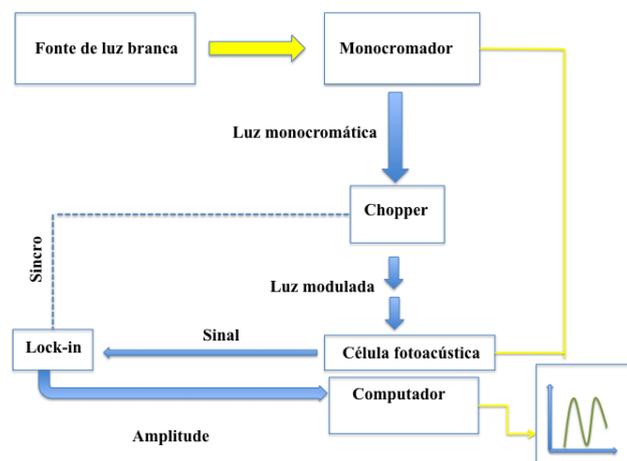


Figura 18: Desenho esquemático de um espectrômetro fotoacústico.

Os dados específicos da montagem experimental para detecção do sinal fotoacústico utilizado em nossas medidas:

- Lâmpada de Xenônio de alta pressão de 150 W da Sciencetech;
- Monocromador Cornerstone™ 260 1/4 m, modelo 74100;
- Filtro de ordens superiores;
- Chopper 300CD da Scilec Intruments Optical;
- Amplificador Lock-in duas fases 3961B da Ithaco NF;
- Fonte de alimentação da lâmpada LPS 256 SM da Sciencethech, modelo 500-1K;

- Microfone Diffuse-Field 1/2 polegada, modelo 4943;
- Fonte de alimentação do microfone modelo 2804 da Brüel & Kjaer.

2.3.7 *Obtenção do gap de energia de um material semicondutor à isolante*

A determinação experimental da energia que separa a banda de valência da banda de condução (*gap* de energia) das amostras analisadas neste trabalho foi feita por meio do método experimental, o método linear. Abaixo será descrito com mais detalhes sobre este método.

A partir do espectro de absorção, obtêm-se a intensidade da absorção em função da energia (a abscissa é transformada em energia pela expressão $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, onde h representa a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da luz incidente sobre as amostras). Fazendo uso do gráfico obtido, tenta-se perceber onde a amostra começa a absorver. A absorção é sentida quando o gráfico da intensidade pela energia começa a mudar a sua concavidade (momento em que a amostra começa a absorver energia). Para localizar a mudança de inclinação são extrapoladas duas retas, antes e após a curvatura que caracteriza a absorção. O ponto de interseção entre essas duas retas é tido então como o início da absorção, e assim, indicando o *gap* de energia (E_g) entre a banda de valência e a banda de condução [40].

Esta transição pode ser direta ou indireta, dependerá do coeficiente de absorção, que pode ser dado por $\alpha = \sqrt{E - E_g}$ para *gap* direto ou $\alpha = (E - E_g)^2$ para *gap* indireto. “E” na expressão anterior, é a energia de fóton, dada por $h\nu$, e E_g é o *gap* de energia. Portanto, há dois possíveis ajustes de acordo a natureza do *gap* ser direto ou indireto: um ajuste apresentando o quadrado da absorção medida (transição direta) enquanto o outro ajuste feito com a raiz quadrada da absorção medida (transição indireta). O ajuste é então escolhido de acordo aquele que se adequa melhor à curva.

2.4 *Espectroscopia Raman*

2.4.1 *Teoria*

O efeito Raman é um processo de espalhamento inelástico onde a luz que incide sobre a amostra é espalhada pelas moléculas da mesma sofrendo deslocamento de sua frequência positiva e negativa (Stokes e anti Stokes) [41,42]. O funcionamento do efeito

Raman está ligado à excitação periódica do momento dipolo induzido na molécula devido ao campo elétrico da radiação incidente.

Quando um campo elétrico é aplicado a uma molécula, os elétrons e núcleos respondem movendo de acordo com a lei de Coulomb (em direção oposta para os elétrons e direta para os núcleos). Por conseguinte, o campo elétrico aplicado induz um momento de dipolo na molécula. Desde que o campo elétrico aplicado não seja muito forte, o momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico aplicado, e é dado por

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (21)$$

sendo α a polarizabilidade do material e \mathbf{E} o vetor campo elétrico da radiação incidente.

Para materiais com anisotropia (pouca simetria), o \mathbf{E} e \mathbf{P} podem apontar em direções diferentes, porque a resposta do material para o campo elétrico aplicado pode ser diferente ao longo dos eixos X, Y e Z. Daí a relação entre os componentes do momento de dipolo induzido e os componentes do campo elétrico ser dado por,

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (22)$$

As componentes do tensor de polarizabilidade são característicos do material (independentes da direção de \mathbf{E} e \mathbf{P}), definindo então o tensor de polarizabilidade α .

A polarizabilidade pode ser escrita como,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega t) \quad (23)$$

onde a frequência angular corresponde a $\omega = 2\pi\nu$ e rescrevendo $\alpha_1 = \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots$ daí tem-se

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (24)$$

Onde temos que, o modo normal de vibração q , quando de ordem superior é desprezado devido a pequena variação. Caso $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ seja igual a zero, não há efeito Raman vibracional.

Classicamente a oscilação da polarizabilidade faz com que o momento de dipolo induzido oscile em diferentes frequências de incidência. Para perceber isto o campo elétrico \mathbf{E} será representado como $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot t)$ e substituindo (21) temos,

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}$$

$$\begin{aligned}
&= \alpha \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega_I \cdot t) \\
&= (\alpha_0 + \alpha_I \cos \omega \cdot t) \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_I \cdot t \\
&= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_I \cdot t + \alpha_I \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_I \cdot t \cdot \cos \omega \cdot t \\
&= \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos \omega_I \cdot t + \frac{\alpha_I \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega_I - \omega) \cdot t + \alpha_I \cdot \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega_I + \omega) \cdot t}{2} \quad (25)
\end{aligned}$$

O termo da equação (25) que contém apenas a frequência da radiação incidente representa o espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), já o termo em que aparece a diferença entre a frequência incidente e a frequência vibracional, $\omega_I - \omega$ representa o espalhamento Raman Stokes e por fim o termo que contém a soma da frequência incidente com a frequência vibracional, $\omega_I + \omega$ representa o espalhamento anti-Stokes.

Segundo o teorema do Eletromagnetismo Clássico, o espectro Raman Stokes e anti-Stokes, deveriam apresentar a mesma intensidade, mas não é isso que é observado. O que de fato ocorre é que o espalhamento Stokes ($\omega_I - \omega$) apresenta uma amplitude maior do que a amplitude anti Stokes ($\omega_I + \omega$). Para explicar esta diferença de comportamento entre as frequências é necessário recorrer ao modelo quântico [43,44].

Durante o espalhamento Raman, a molécula é atingida por um fóton incidente que provoca a excitação dos níveis de energia. Em seguida, surge um nível de energia intermediário (nível virtual) que declina para um nível vibracional excitado resultando em um espalhamento de luz de menor energia. No processo de espalhamento Raman Stokes, a molécula que se encontra no estado fundamental é atingida pelo fóton que apresenta energia $\hbar \cdot \omega_I$, segue para um nível de energia intermediário e em seguida declina para um estado vibracional excitado com energia ω , o fóton que foi espalhado terá energia menor que o fóton incidente, $\hbar \cdot (\omega_I - \omega)$. No processo do espalhamento Rayleigh, depois da colisão do fóton com a molécula, esta última retorna ao nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. E por fim, no espalhamento Raman anti Stokes, a molécula é encontrado pelo fóton já em um estado excitado, havendo após a colisão com a mesma um declínio da molécula para o seu estado fundamental. O fóton é então espalhado com energia $\hbar \cdot (\omega_I + \omega)$.

Portanto as bandas anti Stokes apresentam menor intensidade energética quando comparada as bandas Stokes uma vez que o universo dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann. A Figura 19 apresenta um esquema do mecanismo de espalhamento.

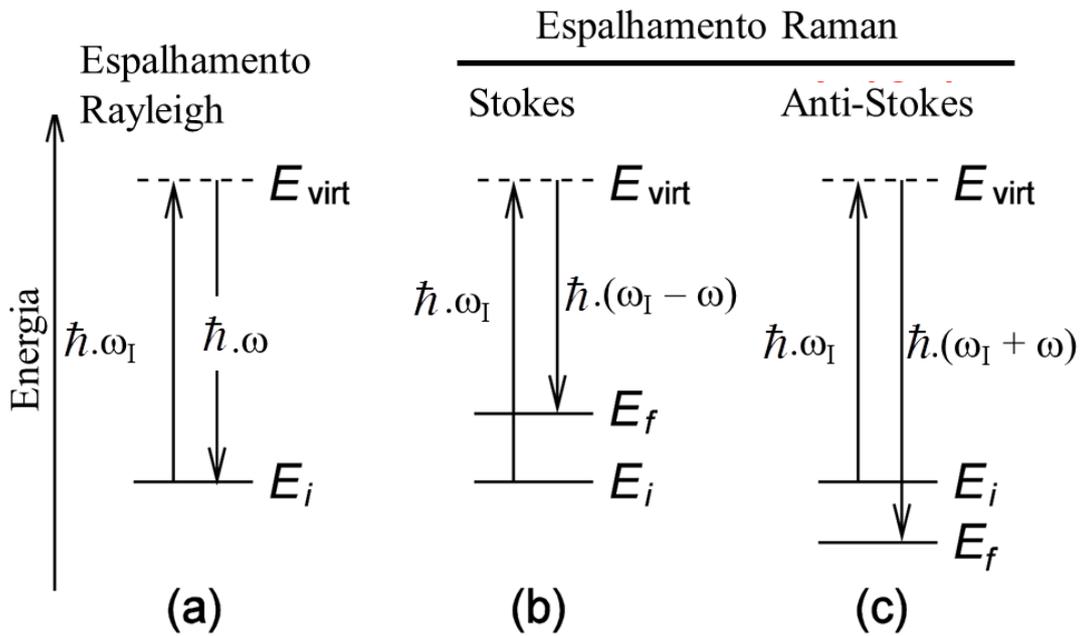


Figura 19: Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia: (a) espalhamento Rayleigh, (b) Espalhamento Raman Stokes e (c) Anti-Stokes.

Pode-se afirmar então que os sinais Raman condizem aos modos vibracionais, os quais por sua vez, são característicos de cada molécula e modulam a polarizabilidade para um arranjo estável.

Para o caso de sólidos cristalinos, os níveis de energia considerados são as vibrações da rede. A cada vibração, corresponde uma energia que vai permitir idealizar a estrutura da rede cristalina. Em um sólido, os átomos podem organizar-se de forma assimétrica por toda extensão das diferentes direções espaciais, é sabido ainda que os modos normais de oscilação podem existir com diferentes naturezas (óptica ou acústica) e direções (transversal ou longitudinal) de propagação. Na Figura 20 é possível visualizar o movimentos dos átomos na direção longitudinal bem como na direção transversal e ainda os modos de vibração.

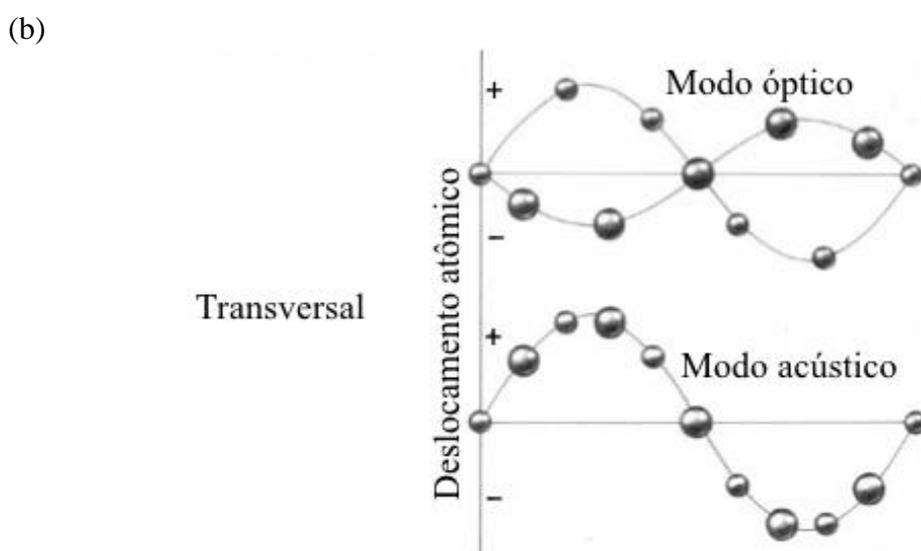
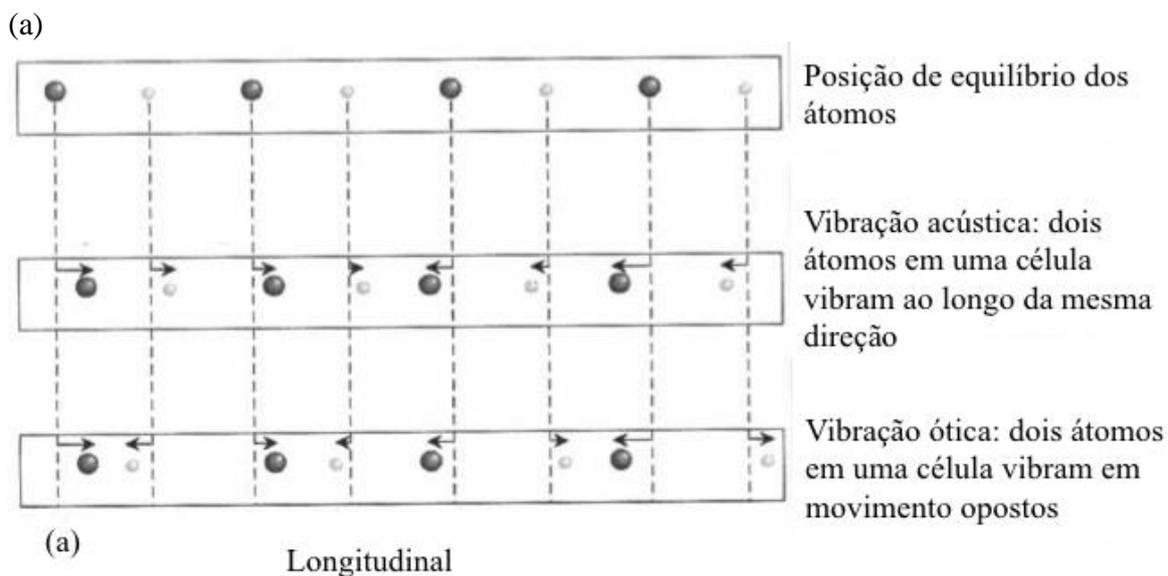


Figura 20: (a) e (b) Vibrações acústicas e ópticas em uma rede cristalina.

2.4.2 Equipamento experimental

No equipamento Raman, três lentes objetivas podem ser usadas (de 5x, 20x e 100x μm). Em nossas medidas utilizamos apenas a lente de 20x, uma fonte de laser que emite em 532 nm e com máxima potência de 50 mW. A região espectral utilizada em todas as medidas foi 200 a 1000 cm^{-1} .

A seguir, na Figura 21 é mostrado de forma esquemática as partes que compõem o espectrômetro dispersivo utilizado para realização das medidas Raman deste trabalho.

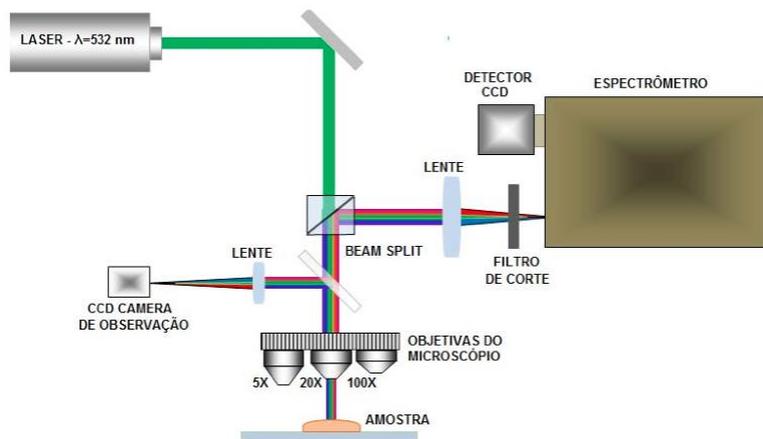


Figura 21: Desenho esquemático do espectrômetro usado nas medidas Raman [45].

A Figura 22 mostra o aparelho de medidas Raman disponível no Instituto de Física Nuclear no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da UFBA.

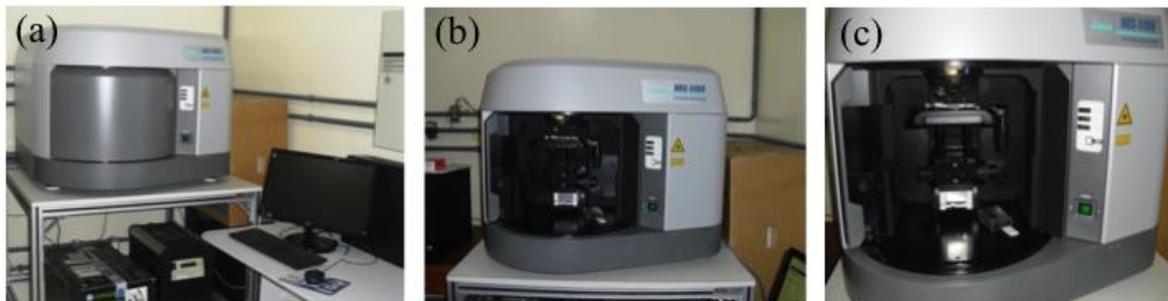


Figura 22: Aparelho Laser Raman Spectrometer NRS 5100 da JASCO: (a) aparelho fechado; (b) e (c) aparelho aberto, mostrando o suporte para as amostras.

2.5 Medida de área superficial pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET)

A adsorção de gás é de grande importância para a caracterização de materiais porosos. De todos os gases e vapores, os quais estão prontamente disponíveis e podem ser utilizados como adsorbato, o nitrogênio manteve-se universalmente dominante em sua utilização em razão da fácil interação com boa parte dos materiais sólidos, além de sua acessibilidade no estado puro [46].

Dois procedimentos operacionais podem ser usados para a determinação da isoterma de adsorção. No primeiro procedimento (a técnica convencional), faz uso de um método de ponto-por-ponto descontínuo. Quantidades sucessivas do adsorbato são introduzidos e em cada fase do sistema é permitido tempo suficiente para atingir o equilíbrio, o que, corresponde a uma série de pontos individuais na isoterma de adsorção.

Já no segundo procedimento, faz-se a abordagem contínua. Este procedimento é mais recente e é dependente do princípio de "quase-equilíbrio" [47]. Neste caso, a introdução do adsorbato deve ser lenta o suficiente para fornecer uma isoterma contínua em "equilíbrio" (isto é, com um número infinito de pontos) [47].

A teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller, que é conhecida pelas iniciais de cada nome, ou seja, BET [48] ou ainda como teoria de adsorção multimolecular, utiliza o método convencional para a determinação da isoterma de adsorção e baseia-se em um exemplo simplificado, a adsorção física de moléculas em estado gasoso sobre uma superfície compacta [49].

Irving Langmuir, um químico-físico, foi a primeira pessoa a descrever o mecanismo de adsorção física em 1916 também conhecida como teoria monomolecular. Esta teoria descreve o equilíbrio à proporções iguais de condensação e evaporação sobre a superfície sólida considerando a formação de uma camada única de moléculas sobre a superfície. Brunauer, Emmett e Teller aperfeiçoaram a teoria de Langmuir em 1938, estabelecendo que a superfície é recoberta por infinitas camadas moleculares superpostas (teoria de adsorção multimolecular ou BET) [48].

2.5.1 Teoria de Langmuir

Esta teoria estabelece a adsorção física de apenas uma camada de moléculas em forma de gás (ou também conhecidas como adsorbatos) sobre uma superfície sólida à pressão do gás e com temperatura constante. Pensando desta forma, Langmuir estabeleceu a seguinte equação (equação de Langmuir):

$$\eta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + (\alpha \cdot P)}, \quad (26)$$

onde η representa a fração de superfície recoberta, P a pressão do gás e α uma constante. Esta equação se baseia nas seguintes hipóteses:

- Todos os sítios de adsorção na superfície possuem a mesma energia de adsorção para o gás. O sítio de adsorção é definido como a área na superfície em que uma única molécula pode se adsorver;
- A adsorção de uma molécula de adsorbato ocorre independentemente da adsorção em sítios vizinhos;
- A atividade do adsorbato é diretamente proporcional a sua concentração;
- Adsorbatos formam uma monocamada;

- Cada sítio de adsorção pode ser ocupado por apenas uma partícula.

2.5.2 O Modelo BET

Este modelo é um aperfeiçoamento da teoria de Langmuir, uma vez que introduz o conceito de adsorção de multicamadas que satisfaz a três hipóteses adicionais:

- As moléculas de gás serão adsorvidas fisicamente na superfície sólida em camadas infinitas;
- As diferentes camadas de adsorção não interagem entre si (ausência de interações de longo alcance);
- A teoria se aplica a todas as camadas de adsorção.

Em consequência dessas três hipóteses consideradas, o modelo requer a suposição de alguns mecanismos:

- I. Na parte superficial da amostra analisada, a adsorção de qualquer molécula de gás está associada a uma energia de adsorção exclusiva e bem fixada.
- II. A única relação entre as moléculas que é considerada é a de que uma molécula poderá atuar como sítio exclusivo de adsorção para uma outra, de uma camada seguinte.
- III. A camada mais afastada adsorvida está em equilíbrio com o sistema gasoso (as proporções de adsorção e dessorção são semelhantes).
- IV. O mecanismo de dessorção é, em termo cinético, limitado pelo calor de adsorção que deve ser cedido.
 - IVa. Para todas as moléculas pertencentes a uma mesma camada, o processo é homogêneo.
 - IVb. O calor devido a adsorção com relação a primeira camada tem o valor E_1 (calor de adsorção à superfície da amostra sólida).
 - IVc. É Assumido que as outras camadas de adsorção são similares entre si e podem ser representadas como espécies condensadas (fase líquida), portanto, o calor de adsorção destas camadas é E_l (calor de liquefação).
- V. A quantidade de camadas adsorvidas é muito alta, quando a pressão de saturação é alcançada (isto equivale a parte superficial do sólido estar imersa em um líquido).

Com bases nas hipóteses e mecanismos feitos para este modelo, é possível formular uma nova equação de isoterma para o modelo de múltiplas camadas derivada da teoria de Langmuir. As equações obtidas são capazes de representar não só a forma geral

de isotermas experimentais, mas prever valores compatíveis médios para o calor de adsorção e o volume de gás necessário para completar a primeira camada de adsorção em um sólido. A equação resultante do modelo BET, para infinitas camadas, pode ser expressa por:

$$V = \frac{V_m \cdot c \cdot P}{(P - P_0)[1 + (c - 1)(P/P_0)]}; \quad (27)$$

com $c = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{R \cdot T}\right)$, em que: V , V_m , P , P_0 e c representam respectivamente o volume de gás adsorvido, o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada, a pressão medida no estado de equilíbrio, a pressão inicial do sistema, e a constante BET.

A equação (27) pode ser arrumada de forma a obter a expressão abaixo:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{(c - 1) \cdot (P/P_0)}{V_m \cdot c} + \frac{1}{V_m \cdot c} \Rightarrow y = a \cdot x + b \quad (28)$$

com: $a = \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c}$, $x = P/P_0$, e $y = \frac{P}{V \cdot (P - P_0)}$. Ou seja, podemos obter uma função linear com a ordenada e abscissa dada pelos parâmetros na equação (28). Esta equação é mais conveniente de se trabalhar, devido ao seu gráfico ser uma função linear e cuja a interseção com o eixo das ordenadas é $b = 1/V_m \cdot c$ e a inclinação da reta igual a $a = (c - 1)/V_m \cdot c$, com é representado pela Figura 23. Assim, pode-se obter o valor de V_m e c a partir da obtenção do gráfico.

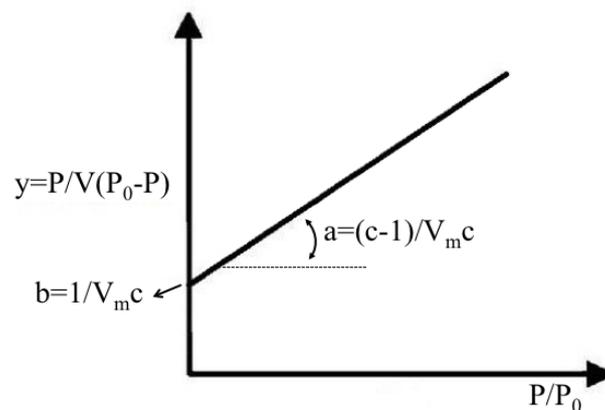


Figura 23: Gráfico linear, representando a plotagem da equação (28).

A constante c terá valor maior que 1 e portanto a isoterma será composta por duas regiões. Para pressão maiores, conforme P se aproxima de P_0 , a isoterma será convexa ao eixo P/P_0 . Para a região de baixa pressão, V se torna menor e a curva se torna côncava ao

eixo P/P_0 , e para $P \ll P_0$ a equação (28), pode ser expandida em termo de $x = P/P_0$:

$$V = \frac{V_m \cdot c \cdot x}{(1-x)} \cdot \frac{1-(n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}}{1+(c-1) \cdot x - c \cdot x^{n+1}} \quad (29)$$

Uma interpretação para n esta relacionada à dimensão de poros, irregularidades e capilaridades de um material, que limite o número máximo de camadas possíveis de se adsorverem mesmo à pressão de saturação.

A equação (29) possui dois casos limites importantes. Quando $n = 1$, a expressão se resume a equação de Langmuir (26) e quando $n = \infty$ (superfície livre) se resume a equação (27).

Como n é um valor característico do material, e a princípio desconhecido, para a utilização da equação (28) é necessário que anteriormente seja plotado os valores experimentais da isoterma para baixa pressão de acordo com a equação (27), com a obtenção dos valores de V_m e c a partir da inclinação e interseção do gráfico. Adquiridos, os valores, deve-se utilizar a equação (28) e ajustá-la para o melhor valor de n .

Em termos experimentais, o equipamento para análise de área superficial pelo método de BET faz medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido (V_{ads}) fisicamente na superfície da amostra [50]. Como o nitrogênio é geralmente usado e por ter interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos, o procedimento experimental utiliza este gás. Como a adsorção física está associada a forças de interação molecular fracas entre o adsorbato (moléculas de gás) e adsorvente (superfície sólida da amostra), o gás se acumula sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. A análise é feita aumentando em etapas proporções conhecidas de pressão de nitrogênio (P_0) ao recipiente que contém a amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (P) sejam atingidas no equilíbrio do sistema. Durante a medida, um sensor de pressão acompanha as variações de pressão por causa dos processos de adsorção. No momento em que a pressão de saturação é alcançada, não há mais adsorção física independente de acréscimo na pressão. Após as camadas de adsorção serem formadas (P_0) for igual a pressão de saturação (P), a amostra é retirada da atmosfera de nitrogênio e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material. Os dados coletados de pressão são apresentados na forma da isoterma de BET (equação(28)), o qual associa o volume de gás adsorvido V em função da pressão relativa P/P_0 . Neste contexto, há cinco formas de isotermas possíveis de

serem obtidas, como podem ser vistas na Figura 24 [48]:

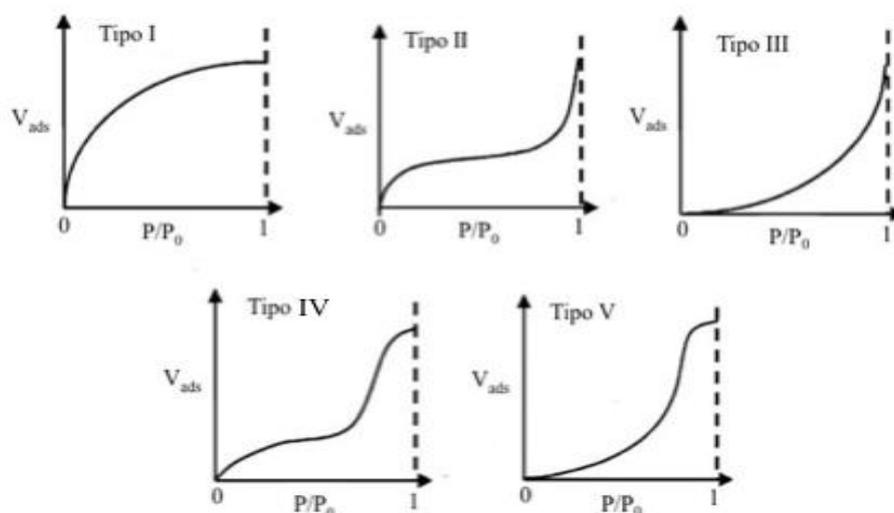


Figura 24: Formas de isothermas de equilíbrio de adsorção que podem ser obtidas pelo modelo BET

Isoterma da forma I

Esta variedade de curva é uma pseudo-isoterma de Langmuir, uma vez que está associada a adsorção de uma única ou algumas camadas moleculares sobre a superfície sólida. Uma isoterma deste tipo é típica de materiais microporosos, onde os poros excedem em pouco o diâmetro molecular do adsorbato. A equação da isoterma de aspecto I é obtida quando n tende a 1 e c é maior que 1.

Isoterma da forma II

Esta espécie de isoterma é bastante frequente em medidas de adsorção. Este tipo de curva ocorre em arranjos sem porosidade. O início da curva, que possui a forma côncava ao eixo P/P_0 , corresponde a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto, da metade da curva em diante, parte convexa ao eixo P/P_0 , corresponde a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície (o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada). A equação da isoterma de aspecto II é obtida quando c é maior que 1.

Isoterma da forma III

Esta forma de curva acontece quando c menor que 1 e quando E_1 é menor que E_l , ou seja, a interação adsorvente-adsorbato é mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, assim a adsorção acontece principalmente em multicamadas, sem que haja necessariamente o desenvolvimento completo da primeira camada. Como não é possível

detectar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção, o modelo de BET não traz informação da porosidade da amostra.

Isoterma da forma IV

Este tipo de curva é obtida quando nota-se o desenvolvimento de monocamada acompanhada pela adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da curva. A isoterma de aspecto IV é típica de amostras com poros de aspecto entre mesoporos a macroporos, em que o desenvolvimento de multicamadas de adsorção é viável, porém restringida a dimensão das porosidades do material. A equação da isoterma da forma IV pode ser expressa pela equação (29) quando ajustada para o melhor valor de n , e com c maior que 1.

Isoterma da forma V

Este tipo de isotermas são similares as da forma IV, no entanto apresentam c menor que 1 e, conforme a isoterma da forma III, não é viável detectar a ocorrência de desenvolvimento da primeira camada de adsorção, assim o modelo de BET não traz conclusão.

A análise de dados através do modelo proposto por Braunauer, Emmett e Teller é realizada de acordo com a equação de BET (equação (28)), onde os parâmetros da equação devem ser ajustados ao tipo de isoterma do sistema estudado. Com os valores coletados de P , P_0 e V_{ads} utiliza-se a equação (28) para plotar um gráfico $P/V \cdot (P_0 - P)$ versus P/P_0 (ver Figura 23), que deve se aproximar de uma linha reta para os valores dentro do intervalo de P/P_0 selecionados (as variações não-lineares que ocorrem fora deste intervalo podem ser divididas em dois grupos: os casos que apresentam baixa adsorção e os que apresentam alta adsorção [51], devendo ser analisadas individualmente uma vez que apresentam propriedades singulares para cada material estudado). Como resultado da utilização da equação (28) obtém-se da interseção com o eixo das ordenadas $1/V_m \cdot c$ e da inclinação da curva $(c-1)/V_m \cdot c$. Com as duas relações podemos determinar V_m e c , sendo o primeiro o volume de gás requerido para completar uma camada de adsorção e o segundo, por definição, aproximadamente $\exp[(E_1 - E_l)/R \cdot T]$ (ver equação (28)). Uma vez conhecido V_m calcula-se a área de superfície específica de um material através da equação:

$$A = \frac{V_m \cdot N_a \cdot V \cdot A_{ad}}{V_M} \quad (30)$$

onde: A , V_m , N_{av} , A_{ad} e V_M são a área de superfície específica, o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada, o número de Avogadro, área de seção transversal da uma molécula de adsorbato e o volume ocupado por 1 mol da molécula de adsorbato, respectivamente.

Antes de se realizar o ensaio de superfície, as amostras devem ser desgaseificadas sob vácuo e alta temperatura realizando completa remoção de água e outras substâncias contaminantes adsorvidos na amostra para se garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas de formas confiáveis. [50]

A Figura 25 mostra o aparelho de BET disponível no laboratório de catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, no qual realizamos as nossas medidas.



Figura 25: Aparelho BET da Micromeritics ASAP 2020 disponível no laboratório de catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

2.6 Detalhes das Amostras

2.6.1 Análises Feitas sobre as Amostras

Dentre as análises feitas às amostras podemos citar a obtenção da imagem geral do material, sendo possível verificar tamanho de grãos e o quanto o material pode ser poroso e maciço. Para tanto foi usada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Simultaneamente foi determinado a composição das amostras, com o uso do Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS). Foi determinado também as propriedades óticas dos materiais por meio da técnica Fotoacústica. Foi ainda possível verificar a

estrutura cristalina a partir do espectro vibracional das amostras por meio da técnica Raman. Enfim soma-se as análises anteriores citadas a determinação da porosidade das amostras através do Modelo BET.

2.6.2 BiTaO_4 e BiNbO_4

Da família dos óxidos do tipo $\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ isoestruturais, o BiTaO_4 e o BiNbO_4 puros são materiais com *gaps* em torno de 2,75 a 2,86 eV de acordo trabalhos teóricos e 2,6 eV de acordo trabalhos experimentais sendo então, considerados semicondutores [2,6,52–55]. Ambos, BiTaO_4 e BiNbO_4 podem ser encontrados em duas formas distintas: triclinica, conhecido como tipo β e estável em altas temperaturas. O sistema triclinico apresenta como característica ter todos os eixos cristalográficos diferentes e os ângulos entre os eixos serem diferentes entre si e nenhum igual a noventa graus. Já a forma ortorrômbica, conhecido como tipo α , é estável em baixas temperaturas [7]. Este sistema se caracteriza por apresentar todos os eixos cristalográficos diferentes entre si e os ângulos entre os eixos iguais a noventa graus. Na Figura 26 é mostrado respectivamente a estrutura triclinica e ortorrômbica.

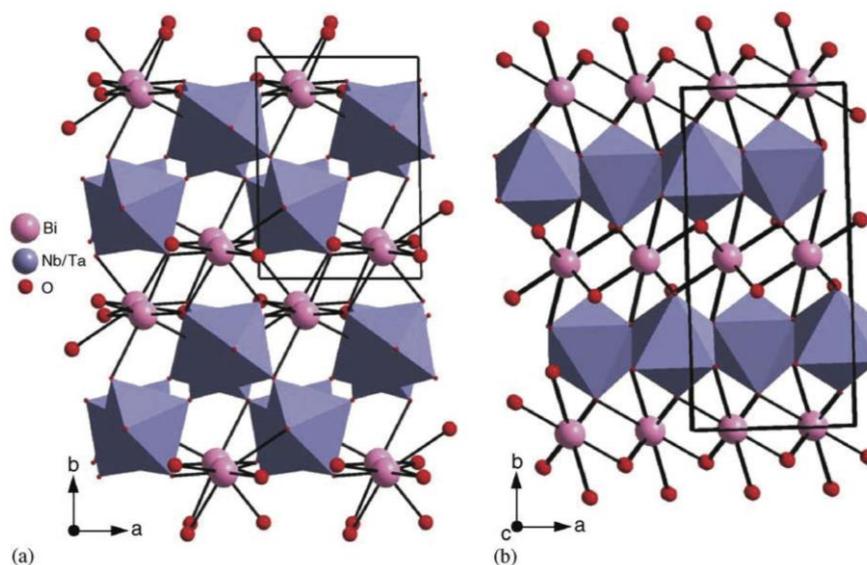


Figura 26: Estrutura cristalina do $\text{Bi}(\text{Ta/Nb})\text{O}_4$: (a) forma triclinica e (b) forma ortorrômbica.

A estrutura triclinica do BiTaO_4 e do BiNbO_4 foram sintetizadas pela primeira vez por Aurivillius [56] em 1951, que mostrou ainda que eles são isomorfos. Posteriormente, em 1963, Roth e Waring [57,58] encontraram as formas para alta temperatura e prepararam as modificações ortorrômbicas dessas amostras para baixas temperaturas.

Pesquisas recentes têm mostrado que substituindo Ta^{5+} por Nb^{5+} em $A^{3+}B^{5+}O_4$ pode causar uma modificação nas estruturas cristalinas, resultando em mudanças das propriedades fotocatalisadoras e fotofísica. Sabe-se que, com a modificação da estrutura têm-se efeitos relevantes sobre a concentração e mobilidade dos portadores de carga, que por sua vez, afeta diretamente as propriedades dos semicondutores [59]. Estudos mostram que a atividade fotocatalítica depende da relação Nb/Bi, por isso, uma diferença nesta relação resulta em diferenças nas estruturas e níveis eletrônicos. Diferenças nos níveis eletrônicos e as correspondentes diferenças nos *gaps* levam a uma diferença no comportamento fotocatalítico [7].

A estrutura do $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$ pode mudar com relação à proporção Nb/Bi. Quando esta última for igual zero ou 0,5, há um sistema triclínico com um espaço de grupo P1 e quando esta relação é de 0,2, 0,8 ou 1, o sistema é ortorrômbico e com espaço de grupo Pnna [60].

Os tantalatos e niobatos constituídos de NbO_6 - TaO_6 octaedros despertaram inicialmente interesse devido as suas eficientes propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e de luminescência. Recentemente, foi descoberto que os compostos que consistem em NbO_6 - TaO_6 octaedros poderiam decompor a água em H_2 e O_2 sob luz ultravioleta (UV) ou por irradiação com luz visível. A decomposição fotocatalítica da água utilizando óxidos semicondutores tem atraído cada vez mais interesses dos estudiosos nesta área. Este interesse é destinado à tentativa de produção de hidrogênio para energia limpa a partir da água, utilizando energia solar [5,6,54,59]. Mas, há ainda outras aplicações sendo dadas a estes óxidos semicondutores como, por exemplo, desenvolvimento de fotocatalisadores que conseguem decompor de forma eficiente contaminantes orgânicos [61–63].

2.6.3 Preparação das Amostras

As amostras de $BiTaO_4$ e $BiNbO_4$ foram preparadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia segundo o procedimento dos precursores poliméricos. O $BiTaO_4$ e o $BiNbO_4$ foram preparados a partir de quantidades estequiométricas de citrato de bismuto e $TaCl_5$ ou complexo amoniacal hidratado de nióbio (CAHNb), respectivamente. O método para todas as sínteses baseia-se na dispersão dos precursores em uma mistura de ácido cítrico ($m = 3,516$ g) e etileno glicol ($V = 5$ mL), cuja relação molar do metal, ácido cítrico e etileno glicol são 1: 4: 16, respectivamente. Essa mistura foi aquecida a $80^\circ C$ para facilitar a dispersão e, em seguida, a temperatura foi elevada até

120°C e mantida sob agitação constante até compor o gel citrato que foi polimerizado a 300°C. O polímero precursor foi então calcinado a 800°C. Quanto a síntese das amostras dopadas, a mesma ocorreu utilizando-se os mesmos reagentes da síntese do BiTaO₄ e BiNbO₄ puro com o acréscimo de nitrato de cromo e molibdato de amônio na suspensão de partida, para maiores informações, ver Ref. [64]

2.6.4 *Descrições das amostras*

Neste trabalho, foram utilizadas dez amostras de BiTaO₄ e BiNbO₄, em pó, que apresentam colorações distintas e com diferentes concentrações de molibdênio e cromo, considerados aqui como dopantes.

Com relação às amostras de BiTaO₄, foram utilizadas as seguintes concentrações de dopantes em cada amostra: com 1% e com 2% Mo e com 2% e com 3% de Cr, além da amostra de BiTaO₄, teoricamente, pura. Com relação às amostras de BiNbO₄ foram utilizadas as seguintes concentrações de dopantes, em cada amostra: com 3% e com 4% de Mo, com 3% e com 4% de Cr, além da amostra de BiNbO₄, teoricamente, pura.

Na próxima seção, na parte dos resultados, iremos fazer uma discussão detalhada das propriedades estruturais e química das amostras do BiTaO₄ e do BiNbO₄ puros e com diferentes concentrações de dopantes.

3 RESULTADOS

Neste trabalho analisamos um total de 10 amostras, sendo cinco delas do BiTaO_4 (amostra pura e com dopantes) e outras cinco do BiNbO_4 (amostra pura e com dopantes). Para verificar a verdadeira composição química de cada uma delas, medimos os elementos presentes nas amostras através da técnica experimental EDS. Propriedades estruturais, morfológicas e texturais também foram analisadas, através das técnicas experimentais Raman, MEV e BET. Por fim, para analisar o efeito dos dopantes sobre a estrutura eletrônica, foram calculados os *gaps* de todas as amostras, comparando os valores daquelas puras com os valores das mesmas amostras, porém, dopadas. Esses valores dos *gaps* foram obtidos a partir de medidas fotoacústicas de todas as amostras. Neste sentido, apresentaremos os resultados obtidos para o BiTaO_4 e os resultados obtidos para o BiNbO_4 nas seções 4.1 e 4.2, respectivamente, e sendo que cada seção será dividida nas seguintes subseções: composição química das amostras; morfologia, e efeito dos dopantes sobre as propriedades eletrônicas das amostras. Por fim, apresentaremos, na seção 4.3, uma proposta de um modelo fotoacústico, baseado no modelo RG, para a análise dos sinais fotoacústico medidos nas amostras deste trabalho. Nesta proposta, mostramos como obter os coeficientes de difusividade térmica e de absorção térmica, a partir da adaptação do modelo RG aos sinais fotoacústico obtidos em nossas medidas.

3.1 *BiTaO₄ puro e com dopantes*

3.2 *Composição química das amostras*

3.2.1 *Medidas EDS*

Durante o processo de síntese das amostras, concentrações atômicas específicas de Cr e Mo foram adicionadas às soluções precursoras do BiTaO_4 . A fim de verificar/validar a pureza daquelas amostras designadas aqui como “puras” e a concentração efetiva dos dopantes, foram feitas medidas EDS para todas as amostras do BiTaO_4 . A Figura 27 mostra os valores das porcentagens atômicas determinadas e a porcentagem atômica esperada para cada elemento químico presente nas amostras. Verifica-se que as concentrações atômicas do Bi, Ta e do O, obtidas (10,6%: 11,7%: 77,6% para $1 \times \text{Bi}$:

1×Ta: 4×O) para o BiTaO₄ puro (Figura 27 (a)) se afastam de maneira significativa com relação a estequiometria do BiTaO₄ puro (proporção de 1: 1: 4, na sequência 1×Bi: 1×Ta: 4×O, ou seja, 17%: 17%: 67%, respectivamente). Esta discordância, pode está relacionada com o processo de produção da amostra.

Uma observação que pode ser feita em relação ao processo de medida é que as amostras foram fixadas em uma fita de carbono e colocadas no porta amostra. Assim, (nas nossas medidas EDS) foi detectada a presença de carbono, porém, subtraímos sua contribuição, pois, de acordo com o argumento acima, sua presença foi devida à fita.

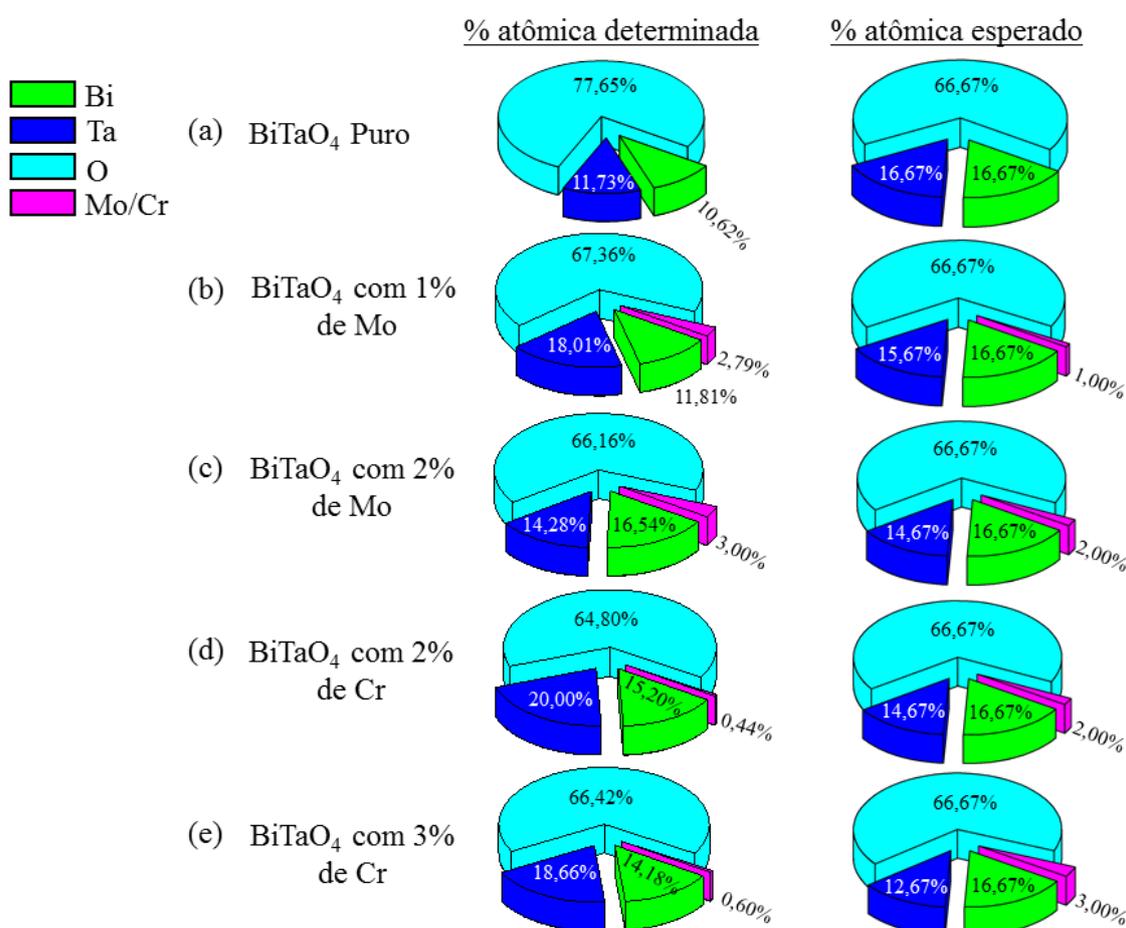


Figura 27: Porcentagem atômica determinada e porcentagem atômica esperada das amostras do BiTaO₄ (a) “pura”, (b) com “1%” de Mo, (c) com “2%” de Mo, (d) com “2%” de Cr, e (e) “3%” de Cr respectivamente.

Apesar da presença dos dopantes, ao contrário da amostra pura, a proporção atômica das amostras contendo Mo ou Cr se aproximou mais da estequiometria esperada do BiTaO₄ puro, como mostrado na Figura 27 (b)–(e). Cálculos teóricos [64] mostraram que os dopantes Mo e Cr mostram-se energeticamente mais favoráveis, se localizados em sítios do Ta. Na amostra com a maior concentração real de Mo detectado (em nossas

medidas EDS) (ver Figura 27 (c)), vemos que a concentração atômica de Ta (14,28%) está um pouco inferior à concentração esperada do mesmo elemento em uma amostra de BiTaO₄ pura (~17%) enquanto que as concentrações de Bi (16,54%) e O (66,16%) estão em plena concordância com os valores esperados desses mesmos elementos para a amostra pura. Isto pode ser um indício que o dopante possa estar substituindo um sítio do Ta, em concordância com os cálculos teóricos mencionados anteriormente. Porém, quando o mesmo raciocínio é feito para a amostra com 2,79% de Mo detectado (ver Figura 27 (b)) (nas medidas EDS), a concentração de Ta (18,01%) praticamente se mantém, enquanto que, a concentração de Bi sofre uma ligeira diminuição (11,81%), quando comparado à amostra pura. Isto pode ser um indicativo que, para esta amostra, o dopante possa estar substituindo um sítio do Bi ou está próximo a ele. Com relação a aquelas amostras dopadas com Cr, não podemos fazer a mesma analogia, visto que as concentrações encontradas para o dopante Cr, foram muito baixas (0,44% e 0,60%).

Os valores das concentrações dos dopantes foram todos diferentes dos valores esperados. Por exemplo, para o BiTaO₄ com valores esperado de “2%” e “3%” de Cr, as concentrações detectadas para estes dopantes foram de 0,44% e 0,60% respectivamente. Já para as espécies do BiTaO₄ com “1%” e “2%” de Mo, foi notado um valor maior do que o esperado: 2,79% e 3,00%, respectivamente. Não temos uma explicação imediata para esta divergência entre os valores estequiométricos obtidos e os esperados. Talvez, certas etapas da síntese determinaram a causa dessas diferenças. No entanto, nenhum elemento químico diferente daqueles esperados foi detectado em nossas medidas.

Uma observação a ser feita, é que, embora as concentrações dos dopantes tenham se diferenciado das concentrações esperadas, utilizaremos a nomenclatura inicial para as amostras com os dopantes, até o final desta dissertação, porém, utilizando as concentrações esperadas em “*aspas*”. Assim, as amostras que apresentaram concentrações de 2,79% e 3,00% de Mo, nas medidas EDS, continuaremos designando por BiTaO₄ com “1%” e “2%” de Mo, respectivamente, e aquelas com uma concentração obtida de 0,44% e 0,60% de Cr, continuaremos designando por BiTaO₄ com “2%” e “3%” de Cr, visto que as nossas medidas EDS não validaram sempre as concentrações esperadas dos dopantes. Foi ainda fornecido através da técnica EDS o desvio padrão de cada elemento presente em cada uma das amostras do BiTaO₄. No Anexo 1 encontra-se disponível os valores dos desvios padrões de cada elemento presente em cada uma das amostras do BiTaO₄.

3.2.2 Medidas Raman

Com a finalidade de investigar a influência dos dopantes na estrutura cristalina das amostras, e confrontar os nossos resultados com outros presentes na literatura, foram obtidas para todas as amostras espectros Raman normalizados na faixa de 250–1000 cm^{-1} . Foram catalogados os picos obtidos experimentalmente e analisado as diferenças entre o espectro da amostra pura e os espectros das dopadas.

A Tabela 1 mostra algumas frequências com atividades Raman selecionadas, obtidas por Lee et al. [60] e algumas obtidas neste trabalho. No trabalho de Lee et al., foram observadas atividades Raman para a fase triclinica do BiTaO_4 puro nas faixas do espectro (não tão bem resolvidas, devido à escala utilizada) em torno de 260–340 cm^{-1} , 350–390 cm^{-1} , 500–510 cm^{-1} , 590–610 cm^{-1} , e em torno de 660–700 cm^{-1} . Aquelas frequências relacionadas com as atividades mais intensas são mostradas na primeira coluna da Tabela 1. As faixas do espectro relacionadas com atividades Raman obtidas em nosso trabalho, estão próximas com as encontradas no trabalho de Lee (ver Figura 28), sendo as frequências com atividades mais intensas em 319 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , e 659 cm^{-1} .

Tabela 1: Frequências selecionadas (“s” para forte e “m” para média e “f” para fraco) obtidas para a amostra do BiTaO_4 (fases α e β) neste trabalho e comparadas com outros trabalhos da literatura.

β BiTaO_4 (a)	β BiTaO_4 “Puro”	α BiTaO_4 (“1%” Mo)	α BiTaO_4 (“2%” Mo)	β BiTaO_4 (“2%” Cr)	β BiTaO_4 (“3%” Cr)
	269m	269m	267m	272m	273m
	303s				
	319s	320s	319s	319s	320s
359	362f	365f		364f	366f
382	---	---	380	---	---
	397s	398s	401s	398s	399s
	450f			450f	448f
521	534m	537m	537m	535m	535m
	575f	---	---	---	---
607	---	596s	598s	594s	595s
690	659s	662s	657s	661s	661s
	---	---	---	746	750f
----	---	---	814m	---	816s
----	---	---	---	833s	---
---	---	899m	898s	---	---

(a) Ref [60].

Considerando as amostras dopadas (ver Figura 28), vemos que pode haver alguns deslocamentos das frequências ou o surgimento de alguns picos. Por exemplo, o pico

correspondente à frequência de 275 cm^{-1} para a amostra do BiTaO_4 puro, parece ser deslocada para frequências maiores (deslocamento para o vermelho). O pico correspondente à frequência em 534 cm^{-1} para a amostra pura, aparece em 537 cm^{-1} para o BiTaO_4 dopado com Mo e em 535 cm^{-1} para a amostra dopada com Cr (ver Tabela 1). Além da influência dos dopantes, este deslocamento pode estar também relacionado a uma mudança na fase das amostras (ver Figuras 1A, no Anexo 1).

3.2.3 *Análise Raman em espécime com Mo*

Com relação às amostras dopadas com Mo, observamos o surgimento de picos na faixa de $850\text{--}910\text{ cm}^{-1}$, além do pico em 813 cm^{-1} para a amostra com a maior concentração de Mo (ver Tabela 1 e Figura 28). Novamente, como o Mo favorece a fase ortorrômbica do BiTaO_4 (ver Figuras 2A, no Anexo 1), é provável que esses picos surgidos possam está relacionados a uma mudança de fase ou com a interação entre o dopante e os átomos vizinhos, visto que as concentrações encontradas de Mo foram maiores do que as concentrações esperadas nas medidas EDS (ver Figura 27).

3.2.4 *Análise Raman em espécime com Cr*

Já aquelas amostras dopadas com o Cr, é observado o surgimento de atividades Raman na faixa $795\text{--}870\text{ cm}^{-1}$, apresentando maiores intensidades para aquelas amostras com a maior concentração de Cr (ver Figura 28). No caso da amostra do BiTaO_4 com “2%” de Cr, a atividade Raman na faixa $795\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ não é tão bem resolvida, visto que a concentração real do dopante (0,44% de Cr) é bem menor do que a concentração esperada (“2%” de Cr) para esta amostra. Devido a esta baixa concentração real de Cr, o espectro Raman do BiTaO_4 com “2%” de Cr, se aproxima do espectro da amostra pura.

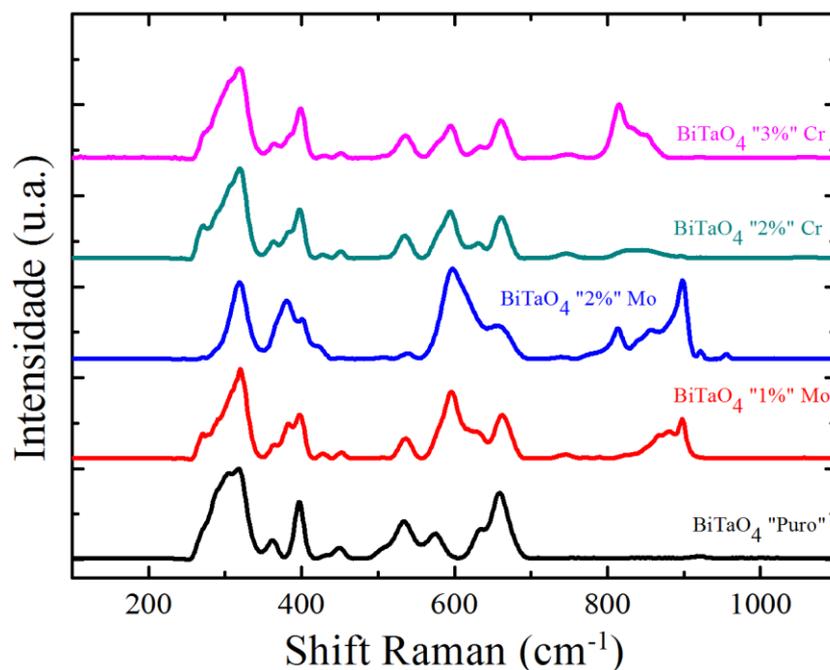


Figura 28: Espectro Raman para o BiTaO_4 puro e com as diferentes composições de dopantes.

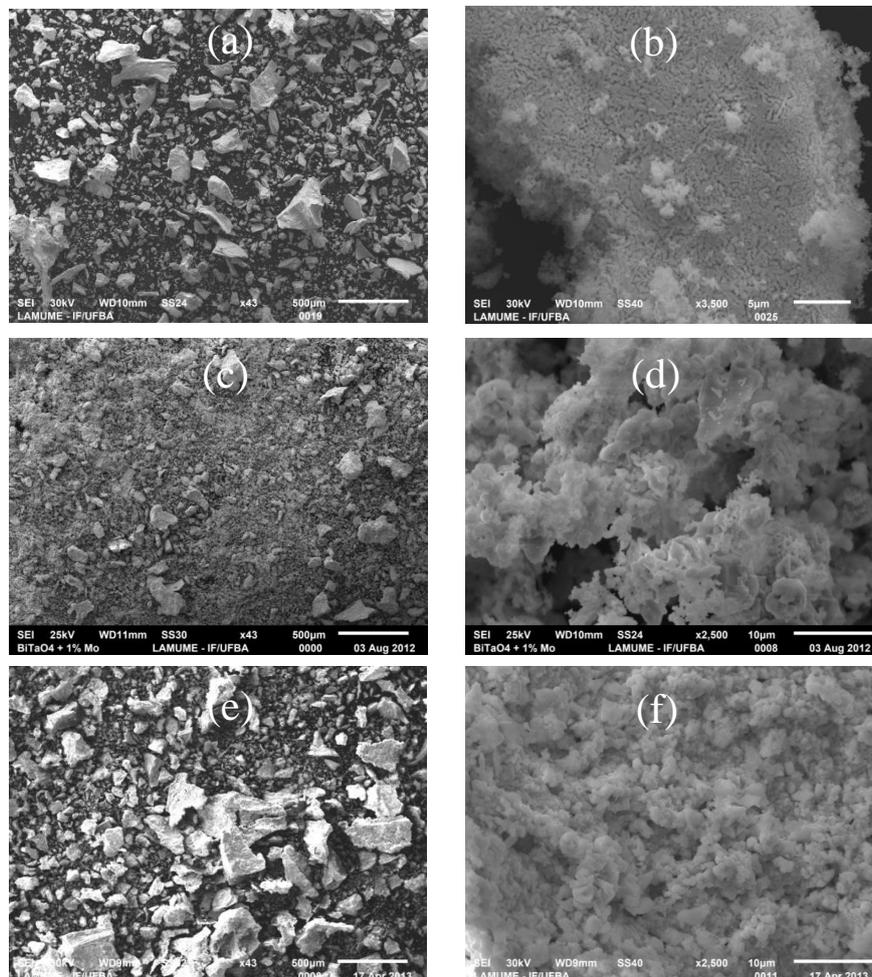
3.2.5 Morfologia e textura das amostras

Para investigar a morfologia, imagens MEV foram realizadas e para investigar a textura das amostras medidas BET foram feitas para todas as amostras do BiTaO_4 (puro e dopados). A Figura 29 mostra as imagens MEV obtidas em duas escalas (uma maior e outra menor) para cada amostra. Na escala maior, de $500\ \mu\text{m}$ (imagens do lado esquerdo da Figura 29), é possível observar que os exemplares de BiTaO_4 possuem aspectos granulares de diferentes tamanhos e formas. Além disso, as imagens em escalas menores, de $5\ \mu\text{m}$ para o BiTaO_4 puro e $10\ \mu\text{m}$ para as amostras dopadas (imagens do lado direito da Figura 29), mostram que todas as espécimes apresentam-se em formato de grãos com superfície bastantes irregulares. Isto pode ser um indicativo que esses grãos possam ter uma grande área superficial.

Na Tabela 2 mostra os resultados obtidos pelas medidas BET. para as amostras do BiTaO_4 puro e com dopantes. As medidas BET. confirmaram a grande área superficial das amostras, devido à alta irregularidade da superfície dos grãos. Além da grande área superficial, essas amostras possuem uma grande área de microporos por volume, $R = A.$ dos microporos/vol. dos microporos ($3715,6\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ para o BiTaO_4 puro, $2498,3\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ para o BiTaO_4 com “1%” de Mo, $2598,5\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ para o BiTaO_4 com “2%” de Mo, $2537,0\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ para o BiTaO_4 com “2%” de Cr, e $3016,5\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ para o BiTaO_4 com “3%” de

Cr). Uma possível explicação para o alto valor de R pode ser devido à alta rugosidade na área superficial dos grãos que compõem as amostras, além disso, o experimento pode está contabilizando os espaços entre esses grãos. Observamos que em ordem decrescente da relação entre área por volume de microporos (R) das amostras do BiTaO₄ é: $R_{\text{BiTaO}_4} > R_{\text{BiTaO}_4\text{_"3%"Cr}} > R_{\text{BiTaO}_4\text{_"2%"Mo}} > R_{\text{BiTaO}_4\text{_"2%"Cr}} > R_{\text{BiTaO}_4\text{_"1%"Mo}}$.

Apesar de haver uma grande área dos microporos, a área superficial externa ainda se apresenta maior. Uma vez que, para cada 1g de um material óxido que apresente aproximadamente, a densidade de 5g/cm³ e, levando em consideração que o volume total em 1g de um material óxido corresponda a 0,2 cm³/g, a relação entre volume dos microporos por volume total (volume dos microporos/volume total) tem como resultado o equivalente a $[(8,5 \text{ à } 18,4) \times 10^{-5}]/0,2 \cong [0,43 \text{ a } 0,92) \times 10^{-3}]$. O que evidencia que a área superficial é bem maior do que a área dos microporos.



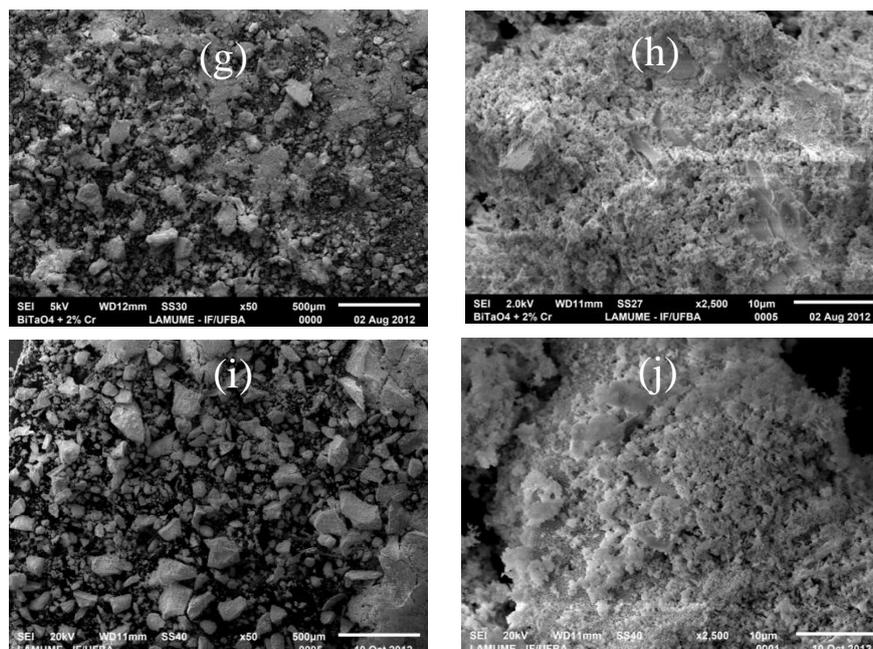


Figura 29: Imagens MEV do BiTaO₄ puro, na escala de (a) 500 μm e (b) 5 μm, BiTaO₄ com “1%” de Mo ((c) e (d)), “2%” de Mo ((e) e (f)), “2%” de Cr ((f) e (g)) e com “3%” de Cr ((h) e (i)), nas escalas de 500 μm e 10 μm, respectivamente.

Tabela 2: Área superficial BET (S_{BET}), área superficial externa (S_{Ext}), área dos microporos (A_{Micro}), volume dos microporos (V_{Micro}) e área dos microporos por volume dos microporos (R) medidas pelo BET das amostras do BiTaO₄ puro e com dopantes.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	S_{Ext} (m ² /g)	A_{Micro} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	R (m ² /cm ³)
BiTaO ₄ Puro	6,0450	5,6401	0,4050	10,9 x 10 ⁻⁵	3715,6
BiTaO ₄ “1%” Mo	1,1706	0,8682	0,3023	12,1 x 10 ⁻⁵	2498,3
BiTaO ₄ “2%” Mo	1,9692	1,6158	0,3534	13,6 x 10 ⁻⁵	2598,5
BiTaO ₄ “2%” Cr	2,6443	2,1775	0,4668	18,4 x 10 ⁻⁵	2537,0
BiTaO ₄ “3%” Cr	2,6860	2,4296	0,2564	8,5 x 10 ⁻⁵	3016,5

Como pode ser visto na Figura 30, as isotermas BET, obtidas para as amostras do BiTaO₄ estão mais próximas das isotermas do tipo II (Figura 24). Assim, em termo de classificação B.E.T., as amostras se classificam como pouco porosas.

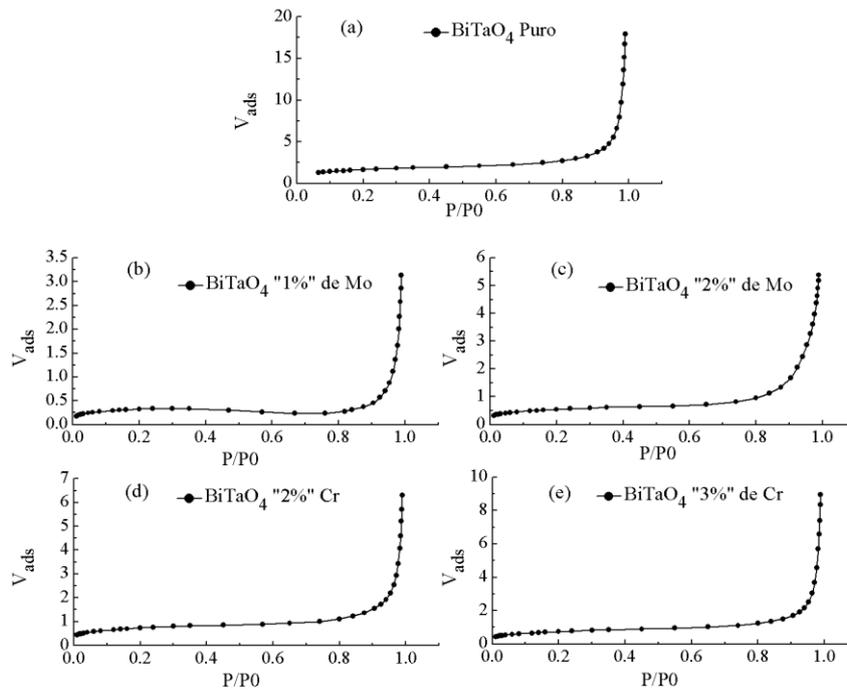


Figura 30: Gráficos B.E.T. obtidos para as amostras do BiTaO₄ puro e com dopantes.

3.2.6 Efeitos das impurezas nas propriedades de absorção óptica das amostras

Usando o método do ajuste linear aplicado no caso de uma transição direta ($\alpha^2(E) = K \cdot (E - E_g)$), obtemos o *band gap* de todas as amostras do BiTaO₄ (Figura 31). Na Tabela 3 e na Figura 31, mostram os resultados obtidos em nossas medidas. O *band gap* medido para o BiTaO₄ puro (2,54 eV) está em pleno acordo com medidas feitas, pelo mesmo método, em outro trabalho encontrado na literatura (2,52 eV) [55]. De acordo com as nossas medidas, todas as amostras dopadas, reduziram o valor do *band gap*, quando comparado com o valor do BiTaO₄ puro. Tanto as amostras dopadas com Mo, quanto as dopadas com Cr, mostraram a mesma tendência: quanto maior a concentração de dopantes, menor o valor do *band gap*. Por exemplo, para a amostra de BiTaO₄ com "1%" de Mo, reduz o *band gap*, com relação à amostra pura, para 2,33 eV. Aumentando a concentração de Mo para "2%", o *band gap* reduz, mais ainda, quando comparado à amostra pura, para 2,10 eV. Quando dopado com "2%" ("3%") Cr, o valor do *band gap* do BiTaO₄ reduz para 2,17 (2,01) eV. Quando comparamos o efeito de "2%" de Cr e "2%" de Mo sobre esta propriedade eletrônica em relação a amostra pura, aparentemente, o Mo exerce um efeito maior na redução do *band gap* (redução de 0,44 eV) do que a redução devido ao Cr (redução de 0,37 eV). Porém, quando levamos em conta as

concentrações dos dopantes determinadas pela técnica EDS (Figura 27 (c) e (d)) , vemos que o Cr exerce uma maior influência no *band gap* do BiTaO₄. Ainda, uma concentração atômica de 0,60 % de Cr (valor encontrado em nossas medidas EDS), reduz o *band gap* em 0,53 eV quando comparado à amostra pura, enquanto, para que aja uma redução da mesma ordem (redução de 0,44 eV), foi necessário uma concentração atômica de 3,0% de Mo (Figura 27 (e)) (amostra designada aqui como BiTaO₄ com “2%” de Mo).

Tabela 3: Resultados dos *gaps* obtidos a partir da espectroscopia fotoacústica para amostras do BiTaO₄ puro e com dopantes

Amostra	<i>gap</i> (eV)
BiTaO ₄ “Puro”	2,54 (2,52 ^(a))
BiTaO ₄ “1%” Mo	2,33
BiTaO ₄ “2%” Mo	2,10
BiTaO ₄ “2%” Cr	2,17
BiTaO ₄ “3%” Cr	2,01

^(a)Ref. [9].

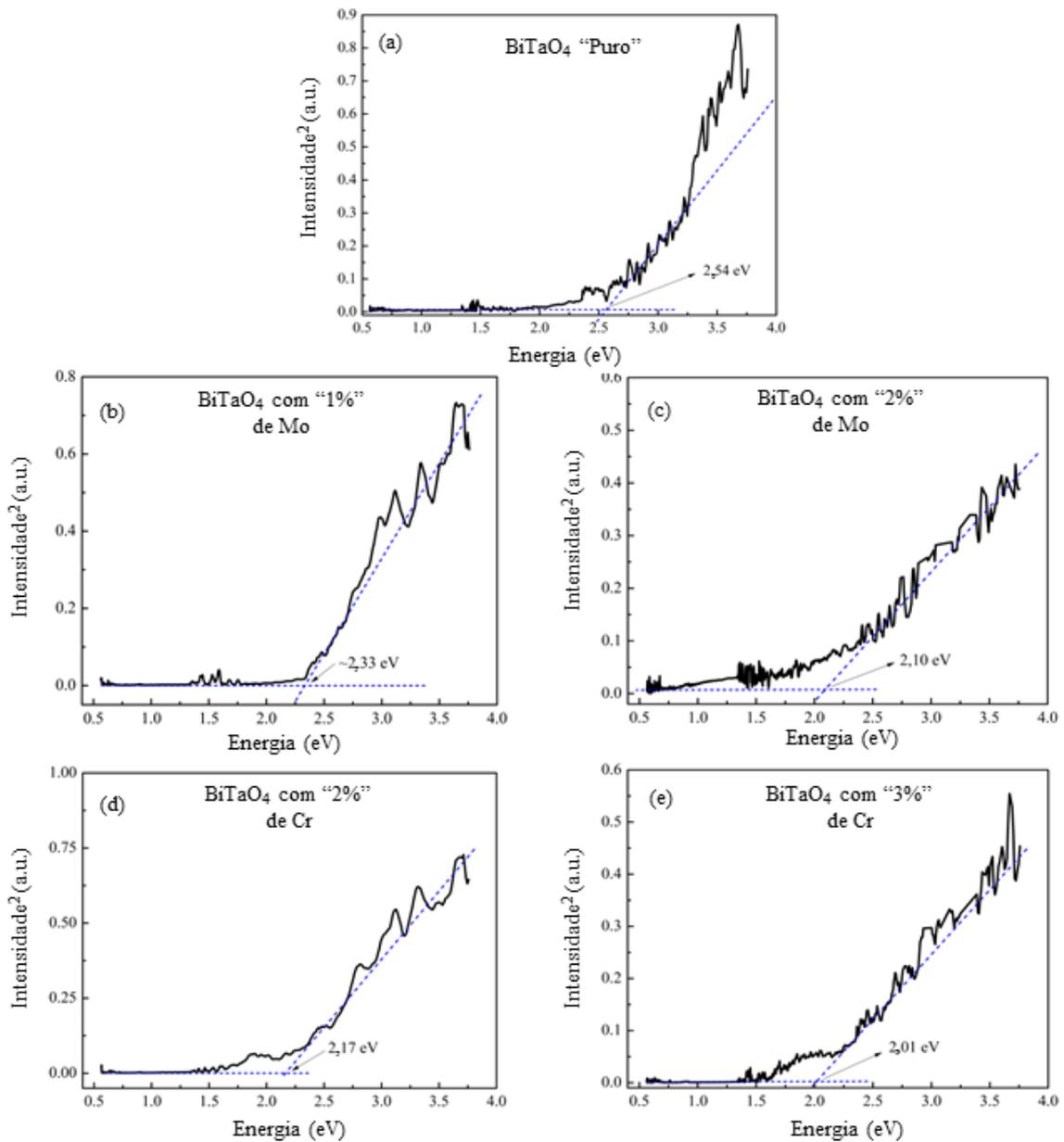


Figura 31: Valores dos *gaps* determinados a partir do gráfico da intensidade fotoacústica ao quadrado pela energia para as amostras do BiTaO_4 .

3.3 BiNbO_4 puro e com dopantes

3.4 Composição química das amostras

3.4.1 Medidas EDS

Da mesma forma como discutido na seção 4.1.1, para as amostras do BiNbO_4 , durante o processo de síntese, porcentagens atômicas específicas de Cr e Mo foram inseridas em alguns exemplares dessas amostras. Para verificar/validar a pureza daquelas amostras a princípio “puras” e a real concentração das porcentagens específicas dos

dopantes, foram feitas, novamente, medidas EDS para todas as amostras do BiNbO_4 . A Figura 32 mostra os valores das porcentagens atômicas determinadas e esperadas, para cada elemento químico presente nas amostras. Para a amostra do BiNbO_4 preparada sem a presença de dopantes, foi observado concentrações atômicas de Ta (4,8%). Assim, aquela amostra de BiNbO_4 preparada para apresentar apenas os elementos Bi, Nb e O, apresentou concentrações de um outro elemento não esperado, o Tântalo, que iremos considerar aqui como uma impureza. A concentração atômica calculada para o O, nesta amostra, está próximo do valor esperado para uma amostra pura do BiNbO_4 (~67%), porém, quando levamos em conta a concentração atômica de Nb (6,41%), observamos que a mesma está bem abaixo do valor esperado quando comparado com uma amostra pura (~17%). Isto pode estar acontecendo, pelo fato da impureza encontrada para esta amostra, ou seja, o Ta, preferir se localizar em um sítio similar ao sítio do Nb nesses tipos de materiais (ou seja, $\text{BiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, com $x=0-1$). Assim, se somarmos as concentrações atômicas do Nb e o da impureza, encontramos um valor próximo aos 17%. A presença do Ta nesta amostra, pode estar relacionado à matéria prima utilizada na sintetização do BiNbO_4 ou a uma possível contaminação na síntese.

Para as amostras dopadas, encontramos a presença de outras impurezas: Al, F e Cu. No caso da amostra com uma concentração esperada de “3%” de Mo, encontramos um valor um pouco abaixo do valor esperado: 2,49% de Mo. Além disso, para esta amostra, ainda encontramos uma concentração atômica de 2,23% de F e 0,34% de Cu. A amostra com uma concentração atômica esperada de “4%” de Mo, apresentou uma concentração, mais inferior ainda, ou seja, 1,57% de Mo. Porém, esta foi a única amostra dopada de BiNbO_4 que não apresentou impurezas em sua composição.

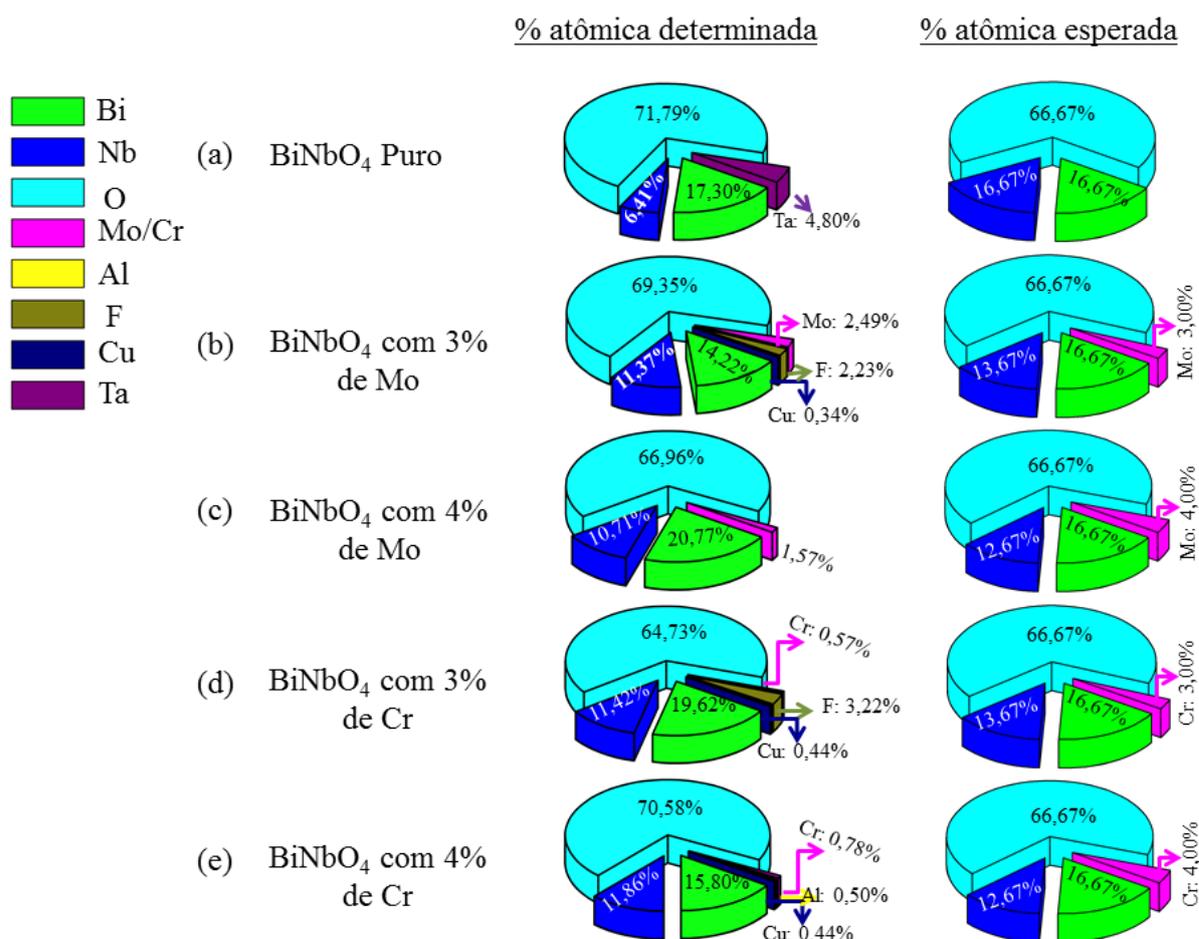


Figura 32: Porcentagem atômica determinadas e esperadas das amostras do BiNbO₄ (a) pura, (b) com “3%” de Mo, (c) com “4%” de Mo, (d) com “3%” de Cr, e (e) “4%” de Cr.

Considerando as amostras dopadas com Cr, aquela com um valor esperado de 3% de Cr, só apresentou uma concentração de 0,57% de Cr e, enquanto, aquela com um valor esperado de “4%” de Cr, só apresentou uma concentração de 0,78%. Nos dois casos, observamos a presença da impureza Cu e a presença de Al, no caso da amostra com um valor esperado de “4%” de Cr (ver Figura 32 (d) e (e)). Assim, mais uma vez, podemos afirmar que embora as concentrações dos dopantes tenham se diferenciado das concentrações esperadas, utilizaremos a nomenclatura inicial para as amostras com os dopantes, até o final desta dissertação, porém, utilizando as concentrações esperadas em “aspas”. Para o BiNbO₄ também foi determinado através da técnica EDS o desvio padrão de cada elemento presente em cada uma das amostras do BiNbO₄. No Anexo 1 encontra-se disponível os valores dos desvios padrões de cada elemento presente em cada uma das amostras do BiNbO₄.

3.4.2 Medidas Raman

Para analisar o espectro do BiNbO_4 puro e a influência dos dopantes sobre esta propriedade espectroscópica, medidas Raman foram feitas para todas as amostras do BiNbO_4 estudadas neste trabalho na faixa de 250–1000 cm^{-1} do espectro Raman. Em primeira aproximação, para o BiNbO_4 , podemos considerar o espectro vibracional surgindo do subgrupo formado pelo octaedro NbO_6 , mais as vibrações “externas” surgidas pela interação dos oxigênios pertencentes ao octaedro NbO_6 com o bismuto [65].

Tabela 4: Modos selecionados (“s” para forte e “m” para média e “f” para fraco) de atividades Raman (cm^{-1}) obtidas para as amostras do BiNbO_4 (fases α e β) neste trabalho e comparadas com outros trabalhos da literatura.

α BiNbO_4 (^a)	β BiNbO_4 “Puro”	α BiNbO_4 (“3%” Mo)	α BiNbO_4 (“4%” Mo)	β - α BiNbO_4 (“3%” Cr)	β - α BiNbO_4 (“4%” Cr)
220 <i>f-m</i>	—	—	—	—	—
255 <i>m</i>	—	—	—	—	—
272 <i>s</i>	275 <i>s</i>	276	276	274	274
336 <i>m-s</i>	323 <i>s</i>	339	336	333	331
368 <i>m-s</i>	359 <i>s</i>	372	358	370	368
382 <i>w</i>	382	383	371		
424 <i>w</i>	424	427	425	422	423
537 <i>f-m</i>	524	538	537	535	534
624 <i>s</i>	609	624	624	621	618
—	688 <i>s</i>	—	688	—	—
730 <i>f</i>	752	733	729		
883 <i>f</i>	847 <i>s</i>	887	867	819	828
—	—	899	900	838	

(^a)Pushan et al. Phys. Rev. B, 34, 8137–8140 (1986).

A Tabela 4 mostra os modos mais relevantes encontrados em nossas medidas e comparadas com outro trabalho encontrado na literatura [65]. Os modos Raman obtidos para a amostra do BiNbO_4 “puro”, diferem pouco dos encontrados por Pushan et al. [65]. Esta diferença pode ser explicada quando levamos em consideração a fase do BiNbO_4 (fase β) utilizada em nosso trabalho com relação à fase utilizada por Pushan et al (fase α) e ainda o efeito da impureza encontrado nessa amostra. Porém, quando levamos em consideração as amostras dopadas, os modos obtidos neste trabalho se aproximam dos modos obtidos no trabalho de Pushan, principalmente aquelas amostras dopadas com Mo. Isto é explicado, devido o surgimento da fase α do BiNbO_4 pela presença dos dopantes (no caso do BiNbO_4 com Mo, a amostra se apresenta na fase alfa, e no caso com Cr, há a presença das duas fases) [64]. Em todos os casos, o modo mais intenso aparece na faixa

de 609–688 cm^{-1} que segundo o trabalho de Pushan, este modo está relacionado ao modo de estiramento da ligação Nb–O, do subgrupo NbO_6 . Segundo este mesmo trabalho, os modos na faixa de 250–729 cm^{-1} estão relacionados ao subgrupo NbO_6 e aqueles acima de 730 cm^{-1} estão relacionados aos modos de vibrações de estiramentos do Bi com os oxigênios vizinhos.

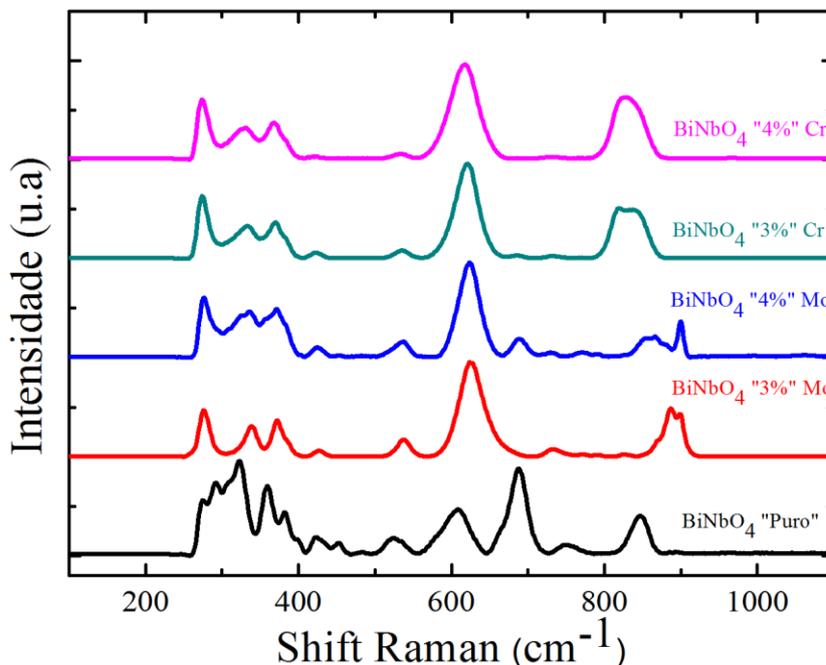


Figura 33: Espectro Raman para o BiNbO_4 puro e com as diferentes composições de dopantes.

A Figura 33 mostra os espectro Raman obtido para todas as amostra do BiNbO_4 . Desta figura, observamos que a incorporação de dopantes causa uma leve mudança nos espectros obtidos. Observa-se ainda que o espectro da amostra pura é mais complexo do que das amostras dopadas. Este fato pode ser explicado devido a presença de 4,8% do elemento Ta na amostra pura. Por exemplo, os modos correspondentes às frequências 275, 292 e 323 cm^{-1} que aparecem na amostra “pura”, são modificados com a inserção dos dopantes: o modo que aparece em 292 cm^{-1} para a amostra pura, desaparece para todas as amostras do BiNbO_4 dopadas e o modo que aparece em 323 cm^{-1} para a amostra pura, sofre um ligeiro deslocamento para 339, 326, 333 e 331 cm^{-1} nas amostra do BiNbO_4 com “3%” de Mo, “4%” de Mo, “3%” de Cr e “4%” de Cr, respectivamente. O modo correspondente à frequência em 359 cm^{-1} na amostra pura (Figura 32), sofre um deslocamento para 372, 371, 370, 368 cm^{-1} na amostra com “3%” de Mo, “4%” de Mo, “3%” de Cr e “4%” de Cr, respectivamente, e o modo correspondente à frequência em 382 cm^{-1} na amostra pura, apenas aparece na amostra com “3%” de Mo. Esses

deslocamentos possivelmente acontecem devido a mudança da fase da amostra na presença dos dopantes além da presença dos elementos externos à amostra (F, Al, Cu e Ta).

3.4.3 Morfologia e textura das amostras

Imagens MEV e medidas BET foram feitas para as amostras do BiNbO_4 para caracterizar a sua morfologia e textura. A Figura 34 mostra as imagens MEV para todas as amostras de BiNbO_4 em duas escalas: uma maior e outra menor. As imagens em escala maiores de $500 \mu\text{m}$ mostram um aspecto granular das amostras, enquanto as imagens em escalar menores, $50 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$, mostram detalhes dos grãos que compõem estas amostras. Neste caso, observamos que a superfície dos grãos que compõem as amostras é bastante irregular, sugerindo para uma alta área por volume das amostras.

Na Tabela 5, mostra os resultados obtidos pelas medidas BET para as amostras do BiNbO_4 pura e com dopantes. As medidas BET confirmam a grande área superficial das amostras, devido à alta irregularidade da superfície dos grãos. Além da grande área superficial, essas amostras possuem uma grande área de microporos por volume (R) ($3933,3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o BiNbO_4 puro; $2216,4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o BiNbO_4 com 3% de Mo; $2210,4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o BiNbO_4 com 4% de Mo; $2210,7 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o BiNbO_4 com 3% de Cr; $2232,4 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para o BiNbO_4 com 4% de Cr). Assim como para as amostras do BiTaO_4 , onde foi encontrado um alto valor de R, esta mesma tendência foi notada para as amostras do BiNbO_4 . Acreditamos, que este alto valor de R para as amostras do BiNbO_4 podem ser explicado pelas mesma suposições que foram indicadas para os valores da área de microporos por volume das amostras do BiTaO_4 . Observamos que em ordem decrescente da relação entre área por volume de microporos (R) das amostras do BiNbO_4 é: $R_{\text{BiNbO}_4} > R_{\text{BiNbO}_4\text{_"4%"Cr}} > R_{\text{BiNbO}_4\text{_"3%"Mo}} > R_{\text{BiNbO}_4\text{_"3%"Cr}} > R_{\text{BiNbO}_4\text{_"4%"Mo}}$.

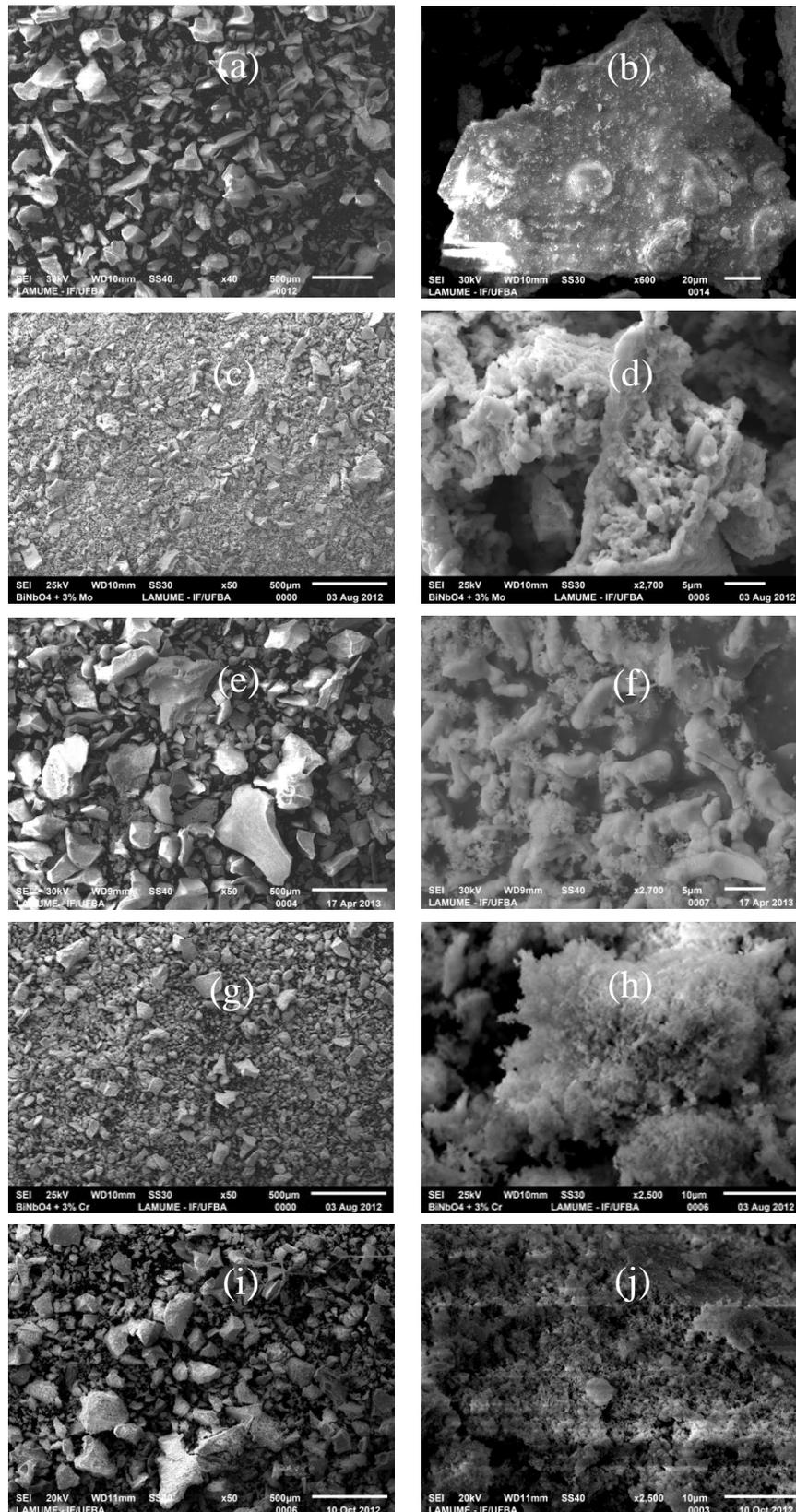


Figura 34: Imagens MEV do BiNbO_4 puro, na escala de (a) $500\ \mu\text{m}$ e (b) $20\ \mu\text{m}$, BiNbO_4 com “3%” de Mo ((c) e (d)), “4%” de Mo ((e) e (f)) nas escalas de 500 e $10\ \mu\text{m}$, “3%” de Cr ((f) e (g)) e com “4%” de Cr ((h) e (i)), nas escalas de 500 e $5\ \mu\text{m}$, respectivamente.

Tabela 5: Área superficial BET (S_{BET}), área superficial externa (S_{Ext}), área dos microporos (A_{Micro}), volume dos microporos (V_{Micro}) e área dos microporos por volume dos microporos (R) medidas pelo BET das amostras do $BiNbO_4$ puro e com dopantes.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	A_{Micro} (m^2/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	R (m^2/cm^3)
$BiNbO_4$ Puro	4,1907	3,8131	0,3776	$9,6 \times 10^{-5}$	3933,3
$BiNbO_4$ "3%" Mo	15,4912	9,6178	5,8734	$265,0 \times 10^{-5}$	2216,4
$BiNbO_4$ "4%" Mo	23,9677	13,4706	10,4971	$474,9 \times 10^{-5}$	2210,4
$BiNbO_4$ "3%" Cr	14,8056	8,8943	5,9114	$267,4 \times 10^{-5}$	2210,7
$BiNbO_4$ "4%" Cr	16,7586	10,9854	5,7731	$258,6 \times 10^{-5}$	2232,4

Como pode ser visto na Figura 35, as isotermas B.E.T. obtidos para as amostras do $BiNbO_4$ estão mais próximas das isotermas do tipo II (Figura 24). Assim, em termo de classificação B.E.T., as amostras se classificariam como não porosas, mesmo tendo encontrado uma alta área de microporos por volume e ainda porque, a razão $A_{dos\ microporos}/A_{\ superfacial\ externa}$ se apresenta < 1 .

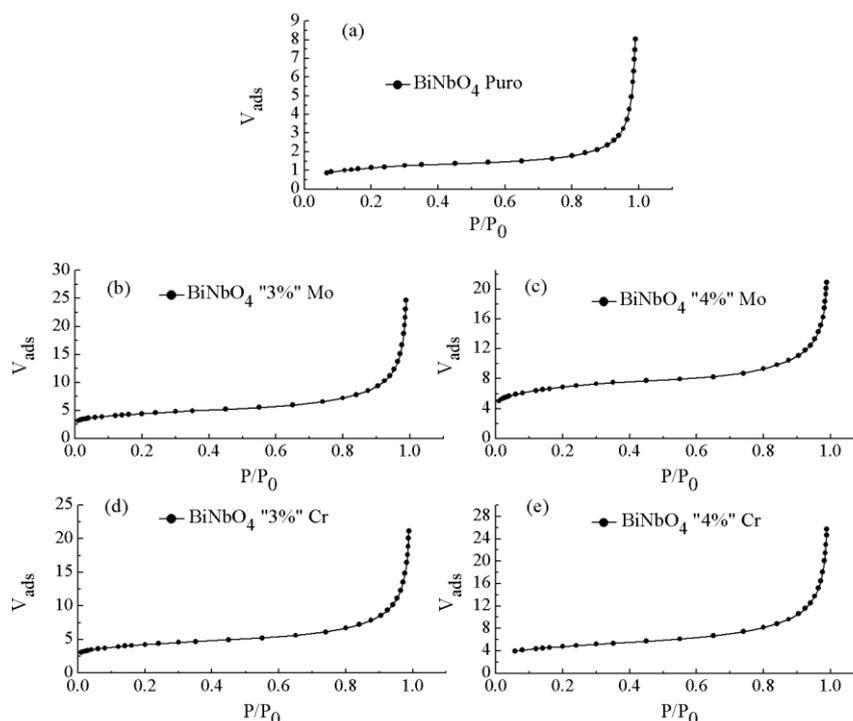


Figura 35: Gráficos B.E.T. obtidos para as amostras do $BiNbO_4$ puro e com dopantes.

3.4.4 Efeitos das impurezas nas propriedades eletrônicas e fotoacústica das amostras

O *band gap* para todas as amostras do BiNbO₄ foram obtidas pelo método linear (Figura 36). A Tabela 6 e Figura 36 dispõem os valores dos *gaps* obtidos. A amostra de BiNbO₄ preparada sem a presença de dopantes, como já discutido anteriormente, apresentou uma porcentagem de impureza, representada pela concentração atômica de Tântalo (Figura 32). O efeito do Tântalo para esta amostra pode está influenciando o valor do *band gap* (2,65 eV), porém o seu valor difere pouco do resultados que é encontrado na literatura para a amostra de BiNbO₄ puro (2,64 eV) [3].

De acordo com a Tabela 6, todas as amostras dopadas reduziram o valor do *band gap*. Por exemplo, as amostras nominadas aqui como BiNbO₄ com “3%” e “4%” de Mo, diminuíram o valor do *band gap*, quando comparada à aquela nominada como pura, para 2,48 eV e 2,18 eV, respectivamente. Embora, os dados obtidos pelo EDS (Figura 32 (b) e (c)) mostraram que há uma maior concentração de Mo na amostra taxada aqui como BiNbO₄ com “3%” de Mo (2,49% de Mo detectado pelo EDS) com relação à aquela amostra taxada aqui como BiNbO₄ com “4%” de Mo (1,57% de Mo detectado pelo EDS), houve uma maior redução no valor do *band gap* para a amostra com a menor concentração de Mo medida pelo EDS. Porém, aquela amostra com uma maior concentração de Mo (BiNbO₄ com “3%” de Mo), apresentou também concentrações de impurezas que podem está afetando a tendência que esperaríamos: maior concentração de Mo, menor o valor do *band gap*.

Tabela 6: Resultados dos *gaps* obtidos para amostras do BiNbO₄ puro e dopado a partir a espectroscopia de fotoacústica.

Amostra	<i>gap</i> (eV)
BiNbO ₄ “Puro”	2,65 (2,64 ^(a))
BiNbO ₄ “3%” Mo	2,48
BiNbO ₄ “4%” Mo	2,18
BiNbO ₄ “3%” Cr	1,84
BiNbO ₄ “4%” Cr	1,68

^(a)Ref. [3]

Já as amostras de BiNbO₄ dopadas com Cr, obedeceram a tendência esperada para a redução do valor do *band gap* de energia. Aquela taxada aqui como BiNbO₄ com “3%” Cr, reduziu o *band gap* para 1,84 eV e aquela amostra taxada aqui como BiNbO₄ com “4%” de Cr, reduziu o valor do *band gap* para 1,68 eV. É importante lembrar aqui, que a

concentração de Cr encontrada para as duas amostras de BiNbO_4 discutidas acima, é bastante diferente do valor esperado (ver Figura 32 (d) e (e)). Além disso, foi observado concentrações atômicas de impurezas em ambas as amostras, o que pode influenciar de alguma maneira o valor do *band gap*, porém manteve a tendência esperada para a redução do *gap*.

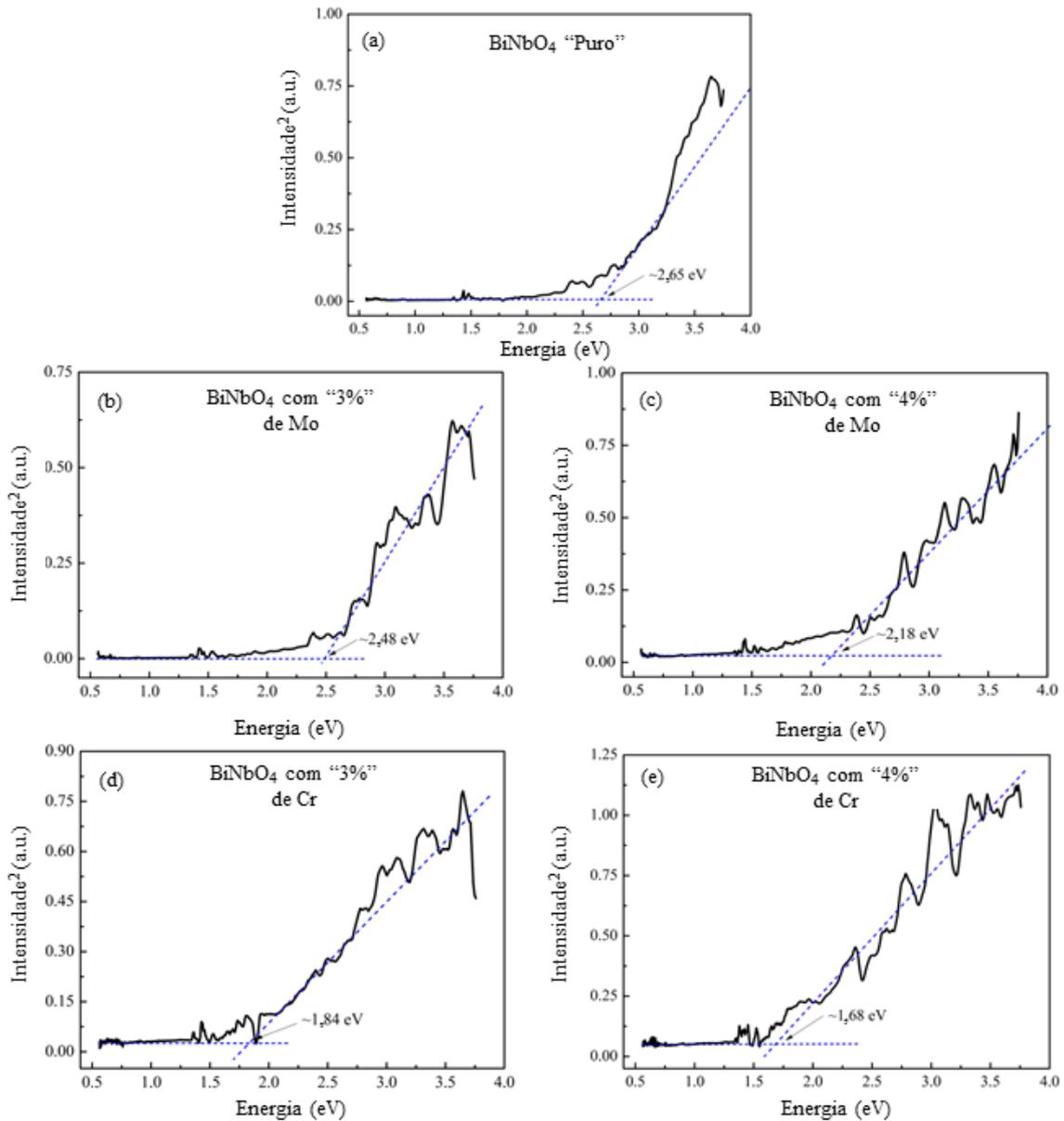


Figura 36: Valores dos *gaps* determinados a partir do gráfico da intensidade fotoacústica ao quadrado pela energia para as amostras do BiNbO_4 .

3.5 Análise do sinal fotoacústico das amostras baseado no modelo de Rosencwaig e Gersho

O modelo de Rosencwaig e Gersho [27] é um dos modelos mais conhecidos para a análise de sinais fotoacústico na literatura. De acordo com este modelo (como discutido anteriormente), a luz que incide sobre uma determinada amostra é modulada a partir de uma determinada frequência, e o calor que surge na parte superficial da amostra é transferido à camada de gás próxima a esta superfície, gerando assim, uma onda de gás circundante que expande-se e contraí-se periodicamente.

Para todas as amostras do BiTaO₄ e BiNbO₄ obtivemos as curvas do sinal fotoacústico, em fase e em quadratura, em função da variação da frequência e ajustamos ao modelo RG. Antes deste ajustamento, reescrevemos este modelo a fim de se adaptar aos sinais fotoacústicos obtidos neste trabalho. Na análise abaixo, mostramos esta adaptação do modelo para o exemplar do BiNbO₄ com “3%” de Cr e repetimos a mesma análise para as demais amostras. No apêndice, é possível visualizar a adaptação do modelo teórico feita aos dados experimentais. Com o modelo adaptado, é então feito a definição das constantes como segue abaixo. A partir daí é então encontrada a expressão para o modelo adaptado em módulo e uma expressão para verificação se o sinal encontra-se em fase e em quadratura, se atentando a defasagem de fase entre os dois sinais.

A) Módulo

Definindo as constantes:

$$A = \frac{\beta \cdot I_0}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)}, \quad B = \alpha_a^2 \cdot \beta^4, \quad C = \frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \alpha_g}, \quad D = \frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \alpha_g}, \quad E = \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}$$

e $F = \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}$, achamos as expressões “simplificadas”:

$$\text{Re}(Ta(0, \omega)) = \frac{A}{B + \omega^2} \cdot \left(\frac{C}{\sqrt{\omega}} + D \cdot \sqrt{\omega} - E \right) \quad (31)$$

e

$$\text{Im}(Ta(0, \omega)) = \frac{A}{B + \omega^2} \cdot \left(-\frac{C}{\sqrt{\omega}} + D \cdot \sqrt{\omega} - F \cdot \omega \right) \quad (32).$$

Nas expressões acima, observamos algumas relações, tais como: $\frac{C}{D} = \frac{E}{F} = \sqrt{B}$.

Ajustamos as expressões (31) e (32) às curvas do sinal experimental fotoacústico, em fase e em quadratura, em função da variação da frequência para o BiNbO₄ com “3%” Cr, como mostra a Figura 37.

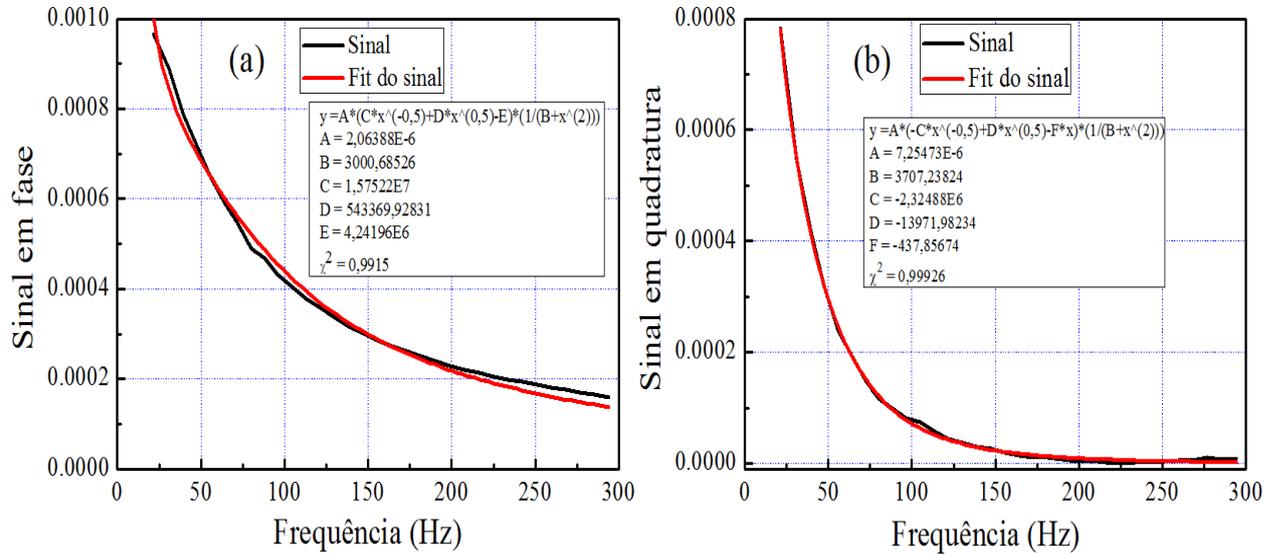


Figura 37: Ajuste das expressões (31) e (32) para o (a) sinal em fase e (b) em quadratura, respectivamente, para a amostra do BiNbO₄ com “3%” de Cr.

Como pode ser observado na Figura 37, os ajustes tanto para o sinal em fase quanto em quadratura, se ajustam bem com a curva obtida experimentalmente. Porém, quando analisamos os valores dos parâmetros comuns a ambos os gráficos (os parâmetros A, B, C e D), verificamos que os valores são bastantes diferentes. Como os dois sinais foram obtidos simultaneamente, esta diferença não é aceitável. Afim de verificar a causa desta discrepância, ajustamos o módulo do sinal fotoacústico, que é dado por $|T_a(0, \omega)| = \sqrt{\text{Re}((T_a(0, \omega))^2) + \text{Im}((T_a(0, \omega))^2)}$. Da expressão (31) e (32), a expressão para o módulo do sinal é dada por:

$$|T_a(0, \omega)| = \frac{\beta \cdot I_0}{\sqrt{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2}} \cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}\right)^2 + \left(\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2}\right)^2}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} + \frac{k_g}{k_a}\right)} \quad (33)$$

Utilizando a definição de λ_g , acha-se:

$$|T_a(0, \omega)| = \frac{\beta \cdot I_0}{\sqrt{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\beta^2 \cdot \alpha_{eg}}{2 \cdot \omega} - \beta \cdot \alpha_g \cdot \sqrt{\frac{2}{\alpha_a \cdot \omega} + \frac{\alpha_{eg}}{\alpha_a}}}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)} \quad (34)$$

Que pode ser simplificada com as definições seguintes: $G = \frac{\beta^2 \cdot \alpha_{eg}}{2}$, $H = \beta \cdot \alpha_g \cdot \sqrt{\frac{2}{\alpha_a}}$ e

$I = F^2$ em:

$$|T_a(0, \omega)| = \frac{A}{\sqrt{B + \omega^2}} \cdot \sqrt{\frac{G}{\omega} - \frac{H}{\sqrt{\omega}} + I} \quad (35)$$

A expressão (33) pode ser simplificada de outra maneira quando adotamos o parâmetro K , que é característico da amostra e cuja definição é dada por $K = \sqrt{\alpha_a} \cdot \beta = \sqrt[4]{B}$:

$$|T_a(0, \omega)| = A \cdot \sqrt{\frac{\frac{K^2}{\omega} - K \cdot \sqrt{\frac{2}{\omega}} + 1}{K^4 + \omega^2}} \quad (36)$$

O parâmetro K , expressa o quanto a amostra absorve calor e/ou, ao mesmo tempo, se ajusta à temperatura em torno dela. No sistema internacional, a unidade deste parâmetro é dada por $s^{-1/2}$.

Assim, ajustamos a expressão (36) ao módulo do sinal fotoacústico, como mostra a Figura 38.

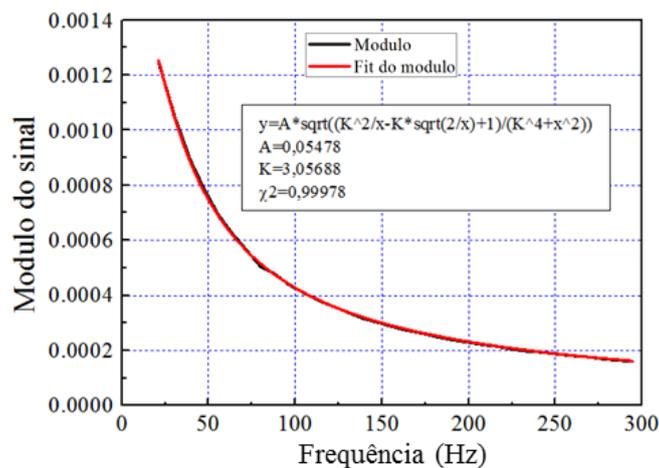


Figura 38: Ajuste da expressão (36) ao módulo do sinal fotoacústico.

A Figura 38 mostra que a expressão (36) se ajusta bem ao módulo do sinal fotoacústico.

Iremos agora analisar se os sinais estão realmente em fase e em quadratura, se atentando à defasagem de fase entre os dois sinais.

B) Fase

Experimentalmente a fase é dada por:

$$\text{tg}(\Phi(\omega)) = \frac{S_{90}(\omega)}{S_0(\omega)} \quad (37),$$

onde, $S_0(\omega)$ e $S_{90}(\omega)$ representam o sinal em fase e em quadratura, respectivamente.

No modelo RG a fase é dada por:

$$\begin{aligned} \text{tg}(\Phi(\omega)) &= \frac{\text{Im}(\text{Ta}(0, \omega))}{\text{Re}(\text{Ta}(0, \omega))} = \frac{D \cdot \sqrt{\omega} - \frac{C}{\sqrt{\omega}} - F \cdot \omega}{D \cdot \sqrt{\omega} + \frac{C}{\sqrt{\omega}} - E} = \frac{\frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \alpha_g \cdot \omega} - \frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_g}{\omega}} - \omega \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}}{\frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \alpha_g \cdot \omega} + \frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_g}{\omega}} - \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}} \\ &= \frac{\frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \omega} - \frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\omega}} - \omega \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha_a}}}{\frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \omega} + \frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{\omega}} - \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha_a}}} = \frac{\sqrt{\frac{\omega}{2}} - \frac{\alpha_a \cdot \beta^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - \frac{\omega}{\sqrt{\alpha_a \cdot \beta}}}{\sqrt{\frac{\omega}{2}} + \frac{\alpha_a \cdot \beta^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - \sqrt{\alpha_a \cdot \beta}} = \frac{\sqrt{\frac{\omega}{2}} - \frac{K^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - \frac{\omega}{K}}{\sqrt{\frac{\omega}{2}} + \frac{K^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - K}, \quad (38) \end{aligned}$$

na última igualdade da expressão (38), utilizamos a definição $K = \sqrt{\alpha_a} \cdot \beta$.

O ajuste desta função à fase experimental revelou uma defasagem constante da ordem de 80° . Desta forma foi acrescentado à fórmula a ser ajustada um termo de fase constante:

$$\Phi = \Phi_0 + \text{Arctg} \left(\frac{\sqrt{\frac{\omega}{2}} - \frac{K^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - \frac{\omega}{K}}{\sqrt{\frac{\omega}{2}} + \frac{K^2}{\sqrt{2 \cdot \omega}} - K} \right) \quad (39)$$

O resultado desse ajuste é dado na Figura 39.

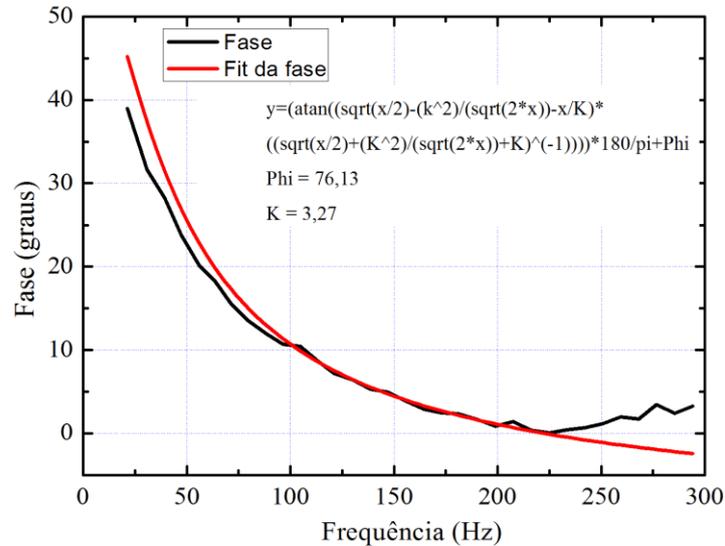


Figura 39: Ajuste da expressão (39) com K fixo (curva em vermelho).

Na Figura 39, para a amostra com K fixo, levamos em consideração a relação $K = \sqrt[4]{B}$ e o valor de B encontrado no ajuste da expressão (35) à curva do módulo do sinal fotoacústico ($B = 114,4$). Desta figura, observamos que há uma defasagem de aproximadamente 80 graus entre os sinais medidos e o sinal de referência, ou seja, os sinais não estão em perfeita quadratura. Portanto, possivelmente esta é a origem da discrepância entre os parâmetros comuns para ambos os sinais.

Na Tabela 7, constam os valores dos parâmetros obtidos a partir do módulo do sinal e a partir da fase do sinal fotoacústico.

Tabela 7: Dados obtidos a partir do módulo do sinal fotoacústico e a partir da fase do sinal.

Parâmetros	Modulo	Fase
A	0,0279	----
B	114,3965	----
G	8,3114	----
H	13,1963	----
I	3,5985	----
K	3,0569	2,6732

Lembrando as definições dos parâmetros:

$$A = \frac{\beta \cdot I_0}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)}, B = \alpha_a^2 \cdot \beta^4, G = \frac{\beta^2 \cdot \alpha_g}{2}, H = \beta \cdot \alpha_g \cdot \sqrt{\frac{2}{\alpha_a}}, I = \frac{\alpha_g}{\alpha_a} \text{ e } K = \sqrt{\alpha_a} \cdot \beta$$

O parâmetro A depende da intensidade da fonte. Já os outros parâmetros podem se relacionarem de algumas maneiras:

- i. Parâmetros B e K: $K = \sqrt[4]{B}$
- ii. Parâmetros G, I e K: $G = I \cdot \frac{\beta^2 \cdot \alpha_a}{2} = I \cdot \frac{K^2}{2}$
- iii. Parâmetros H, I e K: $H = I \cdot \beta \cdot \alpha_a \cdot \sqrt{\frac{2}{\alpha_a}} = I \cdot \beta \cdot \sqrt{2 \cdot \alpha_a} = I \cdot K \cdot \sqrt{2}$

Para o caso *i*, inserindo o valor de B na relação entre K e B, obtemos $K \approx 3,27 \text{ s}^{-1/2}$. Este valor está mais próximo daquele valor para K, obtido a partir do módulo do sinal fotoacústico ($K \approx 3,06 \text{ s}^{-1/2}$). Assim, o valor de K obtido a partir do módulo do sinal, aparentemente, se apresenta com uma melhor concordância com o valor de B, em relação ao valor de K obtido a partir da fase ($K \approx 2,67 \text{ s}^{-1/2}$).

Levando em consideração o caso *ii*, inserindo o valor de I e o valor do melhor K obtido (a partir do módulo) na relação entre G, K e I, obtemos $G \approx 16,81$. Este valor é aproximadamente duas vezes o valor obtido para G a partir do módulo do sinal. Assim, para este caso, os valores obtidos de G, K e I, não obedecem a relação que existe entre esses parâmetros.

Por fim, levando em consideração o caso *iii*, inserido o valor de I e o valor do melhor K obtido (a partir do módulo) na relação entre H, K e I, obtemos $H = 15,56$. Este valor é razoável, quando comparado ao valor de H (13,20) obtido a partir do módulo do sinal.

O parâmetro I leva em consideração a razão entre a difusividade térmica do ar e a difusividade térmica do material. Ou seja, este parâmetro nos diz o quanto mais “rápido/lento” o calor se propaga no ar, com relação a propagação do mesmo na amostra. Para a amostra analisada, o valor de I revelou que o calor se propaga em uma taxa de três vezes mais rápido no ar do que no material, apesar do mesmo ser um material poroso. É importante ainda observar, que a partir deste parâmetro e supondo conhecido o valor de α_g , é possível obter o valor da difusividade térmica do material. Com o valor da

difusividade térmica do material é possível obter o valor o valor do coeficiente de absorção térmica do material, através do parâmetro K. Em nossas medidas iremos utilizar o valor para $\alpha_g = 4,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Com exceção da amostra do BiTaO₄ “puro” e da amostra do BiNbO₄ com “3%” de Cr, foram feitas duas medidas do sinal fotoacústico para as outras amostras (medida A e medida B). Com isso, tomamos o valor médio de K obtidos por ambas medidas de cada amostra. Na Tabela 8 e na Tabela 9 estão resumidos os valores de K, para as amostras do BiTaO₄ e para as amostras do BiNbO₄. Esses valores foram relacionados aos valores da área superficial BET, através da relação $(S_{\text{BET}})^{1/2}/K$. Esta relação, expressa em termos de área, o quanto a amostra absorve calor e/ou se ajusta à temperatura em torno dela. Se esta relação é alta, isso indica que o material ou possui uma alta área BET ou tem uma baixa absorção de calor e/ou lento ajuste da amostra á temperatura em torno dela.

Tabela 8: Valores de K (em $\text{s}^{-1/2}$) encontrados a partir do módulo do sinal e a partir da fase do sinal para ambas medidas fotoacústica das amostras (medida A e medida B), porcentagem efetiva de dopantes encontrados, área superficial BET (S_{BET}) e a relação entre a S_{BET} e o parâmetro K ($(S_{\text{BET}})^{1/2}/K$) para as amostras do BiTaO₄ puro. O sobrescrito “i” ou “n” nos valores da porcentagem efetiva de dopantes nas amostras indicam a presença ou ausência de impurezas, respectivamente.

Amostra	Curva	K (Módulo)	K (Fase)	K (Médio)	% dopante efetivo	S_{BET} (m^2/g)	$(S_{\text{BET}})^{1/2}/K$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$)
BiTaO ₄ “Puro”	-	1,2177	1,5077	1,36	0 ⁽ⁿ⁾	6,05	1,81
BiTaO ₄ “1%” Mo	A	2,3979	2,2987	2,37	2,79 ⁽ⁿ⁾	1,171	0,56
	B	2,4819	2,3051				
BiTaO ₄ “2%” Mo	A	3,5944	3,1973	3,44	3,00 ⁽ⁿ⁾	1,969	0,41
	B	3,6250	3,3375				
BiTaO ₄ “2%” Cr	A	2,5915	2,6137	2,51	0,44 ⁽ⁿ⁾	2,644	0,68
	B	2,7009	2,1371				
BiTaO ₄ “3%” Cr	A	2,2457	1,6547	1,94	0,60 ⁽ⁿ⁾	2,686	0,84
	B	2,1031	1,7490				

Analisando a Tabela 8, vemos que a amostra do BiTaO₄ puro é a que possui o maior valor da relação entre a área BET e o parâmetro K ($(S_{\text{BET}})^{1/2}/K = 1,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$), dentre todas as amostras investigadas do BiTaO₄. Este valor é devido a maior área superficial BET (6,05 m^2/g) e ao mesmo tempo, o menor valor médio de K (1,36 $\text{s}^{-1/2}$)

entre todas as amostras deste exemplar. Já com relação às amostras com dopantes, o valor da relação $S_{\text{BET}}^{1/2}/K$ ficaram na faixa de 0,84 à 0,41 $\text{m.s}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$.

Tabela 9: Valores de K (em $\text{s}^{-1/2}$) encontrados a partir do módulo do sinal e a partir da fase do sinal para ambas medidas fotoacústica das amostras (medida A e medida B), porcentagem efetiva de dopantes encontrados, área superficial BET (S_{BET}) e a relação entre a S_{BET} e o parâmetro K ($(S_{\text{BET}})^{1/2}/K$) para as amostras do BiNbO_4 puro. O sobrescrito “i” ou “n” nos valores da porcentagem efetiva de dopantes nas amostras indicam a presença ou ausência de impurezas, respectivamente.

Amostra	Curva	K (Módulo)	K (Fase)	K (Médio)	% dopante efetivo	S_{BET} (m^2/g)	$(S_{\text{BET}})^{1/2}/K$ ($\text{m.s}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$)																																							
BiNbO_4 “Puro”	A	2,1583	1,3303	1,58	0,00 ⁽ⁱ⁾	4,19	1,30																																							
	B	1,4003	1,4168					BiNbO_4 “3%” Mo	A	2,5211	2,7775	2,64	2,49 ⁽ⁱ⁾	15,49	1,49	B	2,5611	2,7119	BiNbO_4 “4%” Mo	A	3,0124	3,7689	3,00	1,57 ⁽ⁿ⁾	23,97	1,63	B	2,8385	2,3639	BiNbO_4 “3%” Cr	----	----	----	2,87	0,57 ⁽ⁱ⁾	14,81	1,34	B	3,0569	2,6732	BiNbO_4 “4%” Cr	A	2,5262	2,0743	2,40	0,78 ⁽ⁱ⁾
BiNbO_4 “3%” Mo	A	2,5211	2,7775	2,64	2,49 ⁽ⁱ⁾	15,49	1,49																																							
	B	2,5611	2,7119					BiNbO_4 “4%” Mo	A	3,0124	3,7689	3,00	1,57 ⁽ⁿ⁾	23,97	1,63	B	2,8385	2,3639	BiNbO_4 “3%” Cr	----	----	----	2,87	0,57 ⁽ⁱ⁾	14,81	1,34	B	3,0569	2,6732	BiNbO_4 “4%” Cr	A	2,5262	2,0743	2,40	0,78 ⁽ⁱ⁾	16,76	1,71	B	2,6576	2,3309						
BiNbO_4 “4%” Mo	A	3,0124	3,7689	3,00	1,57 ⁽ⁿ⁾	23,97	1,63																																							
	B	2,8385	2,3639					BiNbO_4 “3%” Cr	----	----	----	2,87	0,57 ⁽ⁱ⁾	14,81	1,34	B	3,0569	2,6732	BiNbO_4 “4%” Cr	A	2,5262	2,0743	2,40	0,78 ⁽ⁱ⁾	16,76	1,71	B	2,6576	2,3309																	
BiNbO_4 “3%” Cr	----	----	----	2,87	0,57 ⁽ⁱ⁾	14,81	1,34																																							
	B	3,0569	2,6732					BiNbO_4 “4%” Cr	A	2,5262	2,0743	2,40	0,78 ⁽ⁱ⁾	16,76	1,71	B	2,6576	2,3309																												
BiNbO_4 “4%” Cr	A	2,5262	2,0743	2,40	0,78 ⁽ⁱ⁾	16,76	1,71																																							
	B	2,6576	2,3309																																											

Analisando agora os exemplares do BiNbO_4 , da Tabela 9 observamos observamos que a amostra que possui o maior valor da relação entre a área BET e o valor de K ($1,71 \text{ s}^{-1/2}$), é a amostra do BiNbO_4 com “4%” de Cr. O valor desta relação, para os outros exemplares desta amostra, apesar de serem menores, não foram tão distantes com relação ao maior valor encontrado. A faixa de valores da relação para as outras amostras foi de 1,30–1,63 $\text{m.s}^{1/2}/\text{g}^{1/2}$.

Da relação para I, encontradas anteriormente e com o parâmetro K, calculamos os valores do coeficiente de difusividade térmica e de absorção térmica de todas as amostras de BiTaO_4 e BiNbO_4 . Esses valores, juntamente com os valores médios de K (mesmo da Tabela 8 e Tabela 9) são dispostos nas Tabela 10 e Tabela 11 para os exemplares de BiTaO_4 e BiNbO_4 , respectivamente. Para os valores de I e K, tomamos os valores médios desses coeficientes obtidos pelas curvas A e B das amostras (exceção da amostra do

BiTaO₄ puro e da amostra do BiNbO₄ com “3%” de Cr, que foram apenas obtidos uma única medida fotoacústica).

Tabela 10: Valores médio do parâmetro I e K, de α_a , β e do comprimento de absorção ótica (μ_β), calculados a partir do valor médio do parâmetro I e K do módulo do sinal fotoacústico das duas medidas (A e B) feitas nas amostras, bem como o valor médio de K encontrado em cada amostra de BiTaO₄.

Amostra	I	K (s ^{-1/2})	α_a ($\times 10^{-5}$ m ² /s)	β ($\times 10^2$ m ⁻¹)	μ_β ($\times 10^{-3}$ m)
BiTaO ₄ “Puro”	0,8406	1,36	5,59	1,82	5,49
BiTaO ₄ “1%” Mo	1,7620	2,37	2,67	4,59	2,18
BiTaO ₄ “2%” Mo	1,6456	3,44	2,86	6,44	1,55
BiTaO ₄ “2%” Cr	1,8405	2,51	2,55	4,97	2,01
BiTaO ₄ “3%” Cr	2,0418	1,94	2,30	4,04	2,47

Os dados da Tabela 10 mostram que o BiTaO₄ “puro” é a amostra, dentre todas deste exemplar, que possui maior valor de difusividade térmica. Assim, esta amostra se ajusta mais rapidamente às condições térmicas ao seu entorno do que às amostras de BiTaO₄ dopadas. Porém, apesar de se ajustar mais rápido às condições térmica em seu entorno, esta amostra é a que possui a menor capacidade de absorção térmica. Ainda, esta amostra é a que possui o maior comprimento de absorção ótica ($\mu_\beta = 5,49 \times 10^{-3}$ m). A amostra que se ajusta mais lentamente às condições em seu entorno é a amostra do BiTaO₄ com “3%” Cr e a que possui a maior capacidade de absorção é a amostra do BiTaO₄ com “2%” Mo ($\beta = 6,44 \times 10^2$ m⁻¹). Esta última, é também a amostra que possui o menor valor do comprimento de absorção ótica ($\mu_\beta = 1,55 \times 10^{-3}$ m).

Já para as amostras do BiNbO₄, os dados da Tabela 11 mostram que o BiNbO₄ com “4%” Cr é a amostra que se ajusta mais rapidamente às condições térmicas em seu entorno ($\alpha_a = 5,61 \times 10^{-5}$ m²/s). A amostra que possui o maior comprimento de absorção ótica ($\mu_\beta = 3,61 \times 10^{-3}$ m) foi a amostra do BiNbO₄ “puro”. Enquanto que, a amostra que mais lentamente se ajusta às condições em seu entorno, é a amostra do BiNbO₄ com “3%” Cr ($\alpha_a = 1,31 \times 10^{-5}$ m²/s). Esta última, é também, a amostra que possui a maior capacidade de absorção ($\beta = 7,94 \times 10^2$ m⁻¹) e o menor comprimento de absorção ótica ($\mu_\beta = 1,26 \times 10^{-3}$ m).

Tabela 11: Valores médio do parâmetro I e K, de α_a , β e do comprimento de absorção ótica (μ_β), calculados a partir do valor médio do parâmetro I e K do módulo do sinal fotoacústico das duas medidas (A e B) feitas nas amostras, bem como o valor médio de K encontrado em cada amostra de BiNbO₄.

Amostra	I	K (s ^{-1/2})	$\alpha_a (\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$	$\beta (\times 10^2 \text{ m}^{-1})$	$\mu_\beta (\times 10^{-3} \text{ m})$
BiNbO ₄ “Puro”	1,4443	1,58	3,25	2,77	3,61
BiNbO ₄ “3%” Mo	0,9389	2,64	5,01	3,73	2,68
BiNbO ₄ “4%” Mo	2,6841	3,00	1,75	7,17	1,39
BiNbO ₄ “3%” Cr	3,5985	2,87	1,31	7,94	1,26
BiNbO ₄ “4%” Cr	0,8383	2,40	5,61	3,20	3,13

Os dados da Tabela 10 e da Tabela 11 mostram que não existe uma relação direta entre a capacidade de absorção térmica e a velocidade de ajuste às condições térmicas entorno da amostra. Porém, com relação à capacidade de absorção e o comprimento de absorção ótica, essas duas propriedades mostraram uma certa relação, aparentemente direta: aquelas amostras com a maior (menor) capacidade de absorção, possuem o menor (maior) comprimento de absorção ótica.

Como mostraram os resultados MEV (seção 3.2.5 e seção 3.4.3), as amostras analisadas neste trabalho, são todas granulares e de diferentes tamanhos. Assim, não foi possível obter a espessura l_A das amostras, e portanto, não foi possível classificar essas amostras com relação ao coeficiente de absorção ótica.

4 Discussão dos resultados

Neste trabalho analisamos um total de 10 amostras, sendo cinco delas do BiTaO_4 (amostra pura e com dopantes) e outras cinco do BiNbO_4 (amostra pura e com dopantes). A essas amostras, foram feitas medidas da composição química, da morfologia, e do efeito dos dopantes sobre as propriedades eletrônicas e térmica com relação à amostra pura.

As medidas da composição química foram realizadas pela técnica experimental EDS. Os resultados, a partir desta técnica, revelaram que a composição química efetiva dos dopantes foram todas diferentes do valor esperado. Ainda, para as amostras do BiNbO_4 (com exceção da amostra do BiNbO_4 com “4%” de Mo), foram encontradas concentrações de impurezas, tais como Ta, Cu, F e Al. A presença destas impurezas, podem estar relacionadas a diversos fatores, como por exemplo, uma possível contaminação dos precursores utilizados na produção das amostras, ou uma possível contaminação em alguma das etapas durante o processo de produção das amostras.

A morfologia e textura das amostras foi analisada respectivamente através das técnicas experimentais MEV e BET. O MEV revelou que as amostras possuem formas granulares. Ainda, essa técnica mostrou que esses grãos possuem uma superfície bastante irregular, a qual da origem a uma alta área superficial. Esta alta área superficial foi possível ser medida, através da técnica B.E.T.. Além da alta área superficial, os resultados B.E.T. mostrou que o volume de microporos, quando comparado ao volume total, é muito baixa e ainda, os resultados revelaram que as amostras possuem uma área superficial de microporos por volume significativa.

A espectroscopia Raman revelou que, nos espectros das amostras dopadas comparados ao espectro da amostra “pura”, existem deslocamentos e/ou surgimentos de alguns picos. Estes surgimentos ou deslocamentos podem ser devidos à existência de novos modos de vibração envolvendo os dopantes e/ou impurezas, como também à uma estrutura cristalográfica diferente devida a modificações no processo de fabricação.

Com as medidas do sinal fotoacústico das amostras, foi possível obter o valor do *band gap* por meio do método linear. Os resultados, mostraram que nossos valores para as

amostras “puras” estão em perfeito acordo com os valores encontrados na literatura e ainda que a presença dos dopantes, reduzem o valor do *band gap*.

Por fim, apresentamos uma proposta de um modelo fotoacústico, baseado no modelo RG, para a análise dos sinais fotoacústico medidos nas amostras deste trabalho. Nesta proposta, mostramos como obter os coeficientes de difusividade térmica, de absorção térmica e o comprimento de absorção ótica, a partir da adaptação do modelo RG aos sinais fotoacústico medidos. Para os sinais em fase e em quadratura, a nossa proposta revelou que a fase efetiva dos sinais não está bem resolvida. Por exemplo, para a amostra do BiNbO₄ com “3%” de Cr, os sinais são em quadratura, mas existe um offset da ordem de 80 graus. Uma possível origem desta defasagem pode está na calibração do aparelho de medidas fotoacústicas utilizado (chopper, lockin, defasagem entre pressão e temperatura, microfone, etc.). Ainda, mostramos que o módulo do sinal é muito bem ajustado pelo modelo de Rosencwaic e Gersho. Além do valor de $\alpha_a^2 \cdot \beta^4$, ele permite determinar a razão α_g/α_a . A fase do sinal é independente da condução no gás e permite determinar o offset de fase e verificar o valor de $\alpha_a^2 \cdot \beta^4$. Esta proposta oferece um método padrão para determinar os coeficientes α_a e β do material a partir do valor de α_g suposto conhecido.

5 Referências

- [1] A. Kudo, Y. Miseki, *Chemical Society Reviews* **38** (2009) 253.
- [2] R. Shi, J. Lin, Y. Wang, J. Xu, Y. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 6472.
- [3] J. Nisar, B.C. Wang, B. Pathak, T.W. Kang, R. Ahuja, *Applied Physics Letters* **99** (2011) 051909.
- [4] K. Shimada, C. Izawa, T. Watanabe, *ISRN Materials Science* **2012** (2012) 1.
- [5] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, *Solid State Communications* **119** (2001) 471.
- [6] B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, T.N. Guru Row, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 3919.
- [7] C.G. Almeida, R.B. Araujo, R.G. Yoshimura, A.J.S. Mascarenhas, A. Ferreira da Silva, C.M. Araujo, L.A. Silva, *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (2014) 1220.
- [8] B. Wang, J. Nisar, C.G. Almeida, A.J.S. Mascarenhas, L.A. Silva, D.G.F. David, P. Bargiela, C.M. Araujo, R. Ahuja, A. Ferreira da Silva, *Physica Status Solidi* **251** (2014) 1034.
- [9] J. Nisar, L. Almeida Silva, C. Gomes Almeida, A.J. Santos Mascarenhas, B. Wang, C. Moysés Araújo, R. Ahuja, I. Pepe, J. Souza de Almeida, A. Ferreira da Silva, *Physica Status Solidi* **9** (2012) 1593.
- [10] J.J. Zhang, P.S. Tang, *Applied Mechanics and Materials* **178-181** (2012) 535.
- [11] R. Ullah, H.M. Ang, M.O. Tadó, S. Wang, *Chemical Engineering Journal* 185-186 (2012) 328.
- [12] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica de Varredura : Aplicações E Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos E Semicondutores*, EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- [13] D. Brandon, W.D. Kaplan, Wiley: *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd Edition - David Brandon, Wayne D. Kaplan, Second, 2008.
- [14] G. Dehm, J.M. Howe, J. Zweck, Wiley: *In-Situ Electron Microscopy: Applications in Physics, Chemistry and Materials Science* - Gerhard Dehm, James M. Howe, Josef Zweck, First, 2012.
- [15] Manual do Aparelho MEV, Oxford Instruments, 2010-2012.

- [16] T.E. Everhart, R.F.M. Thornley, *Journal of Scientific Instruments* **37** (1960) 246.
- [17] P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Third Edition, 3rd ed., CRC Press, 2000.
- [18] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed., Springer, New York, 1998.
- [19] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* **29** (2007) 92.
- [20] T. Nagatani, S. Saito, M. Sato, M. Yamada, *Scanning Microscopy* **1** (1987) 901.
- [21] A. M. Maliska, *Microscopia Eletrônica de Varredura*, Apostila, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [22] Herman Sander Mansur, in: *Biomateriais - Fundamentos & Aplicações*, 1st ed., Cultura Médica, 2012, p. 551.
- [23] *Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists* (The Jones and Bartlett Series in Biol by Bozzola, John J.; Russell, Lonnie D.: Jones & Bartlett Pub 9780867201260 Hardcover - Atlanta Book Company, 2nd ed., Sudbury:MA Jones and Barllet, 1991.
- [24] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Echlin, P., Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* - Third Edition, 3rd ed., New York Springer, 2003.
- [25] A. Rosencwaig, *Journal of Applied Physics* **49** (1978) 2905.
- [26] A.H. Pfund, *Science* **90** (1939) 326.
- [27] A. Rosencwaig, *Journal of Applied Physics* **47** (1976) 64.
- [28] O. Raghu, J. Philip, *Measurement Science and Technology* **17** (2006) 2945.
- [29] L.C. Aamodt, J.C. Murphy, *Journal of Applied Physics* **49** (1978) 3036.
- [30] L.C. Aamodt, J.C. Murphy, J.G. Parker, *Journal of Applied Physics* **48** (1977) 927.
- [31] F.A. McDonald, G.C. Wetsel, *Journal of Applied Physics* **49** (1978) 2313.
- [32] H.S. Bennett, R.A. Forman, *Applied Optics* **16** (1977) 2834.
- [33] C. Cesar, H. Vargas, J. Meyer, L. Miranda, *Physical Review Letters* **42** (1979) 1570.
- [34] O. Nakamura, O que é Fotoacústica? Acessado em 21 de dezembro de 2014 <http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html> .

- [35] L.C. Miranda, *Applied Optics* **21** (1982) 2923.
- [36] L.S. Lima, *Síntese e Estudo das Propriedades Luminescentes do SrGa₂O₄ Dopado com Íons de Cr⁺³*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.
- [37] A.C. Bento, *Caracterização de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica*, Universidade Estadual de Campinas, 1990.
- [38] L. Olenka, *Utilização da Técnica Fototérmica na Determinação de Propriedades Óticas e Térmicas de Polímeros Impregnados*, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
- [39] A. Rosencwaig, *Review of Scientific Instruments* **48** (1977) 1133.
- [40] Éverton Carlos Sant'Ana Magalhães, *Propriedades Óticas de Filmes Finos de Dióxidos de Estanho Puro e Dopados com Flúor*, Universidade Federal da Bahia, 2006.
- [41] W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, Courier Corporation, 2012.
- [42] C. V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928) 501.
- [43] M. Planck, *Annalen Der Physik* **553** (1901) 553.
- [44] J. Smit, *Physical Review B* **3** (1971) 4330.
- [45] S. Milena, *Caracterização de Carotenóides e Lipídeos de Microalgas in Vivo Utilizando Espectroscopia Raman*, Universidade Federal da Bahia (2012).
- [46] K. Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **187-188** (2001) 3.
- [47] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2013.
- [48] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309.
- [49] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, 1991.
- [50] P.S. Northrop, R.C. Flagan, G.R. Gavalas, *Langmuir* **3** (1987) 300.
- [51] W.C. Walker, A.C. Zettlemoyer, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **52** (1948) 47.
- [52] S.S. Dunkle, K.S. Suslick, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 10341.
- [53] B.C. Wang, J. Nisar, B. Pathak, T.W. Kang, R. Ahuja, *Applied Physics Letters* **100** (2012) 182102.

- [54] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Chemical Physics Letters* **343** (2001) 303.
- [55] J. Nisar, B. Wang, C.M. Araujo, A. Ferreira da Silva, T.W. Kang, R. Ahuja, *International Journal of Hydrogen Energy* **37** (2012) 3014.
- [56] T. Koivula, M. Koivusalo, *Biochimica et Biophysica Acta* **410** (1975) 1.
- [57] R.S. Roth, J.L. Waring, *J. Res. Nat Bur. Stand., Sect. A* **66A** (1962) 451.
- [58] R.S. Roth, J.L. Waring, *The American Mineralogist* **48** (1963) 1348.
- [59] Z. Zou, H. Arakawa, J. Ye, *Journal of Materials Research* **17** (2002) 1446.
- [60] C.-Y. Lee, R. Macquart, Q. Zhou, B.J. Kennedy, *Journal of Solid State Chemistry* **174** (2003) 310.
- [61] X. Tao, W. Ma, T. Zhang, J. Zhao, *Angewandte Chemie* **40** (2001) 3014.
- [62] A.A. Belhekar, S.V. Awate, R. Anand, *Catalysis Communications* **3** (2002) 453.
- [63] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **293** (2001) 269.
- [64] Cristiane Gomes Almeida, *Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Fotocatalítica de BiTa(Nb)O₄ Dopados com Cromo e Molibdênio na Geração de Hidrogênio*, Universidade Federal da Bahia, 2013.
- [65] P. Ayyub, M. Multani, V. Palkar, R. Vijayaraghavan, *Physical Review B* **34** (1986) 8137.

Anexo 1

Adaptação do modelo teórico aos dados experimentais

Lembrando da expressão (11) com o valor de A explícito:

$$T_a(0, \omega) = \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a \cdot \beta^2 - i \cdot \omega} \cdot \frac{\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} - i \cdot \frac{\beta \cdot \lambda_g}{2}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)}, \quad (40)$$

Esta expressão pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} T_a(0, \omega) &= \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2} \cdot (\alpha_a \cdot \beta^2 + i \cdot \omega) \cdot \frac{\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} - i \cdot \frac{\beta \cdot \lambda_g}{2}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)} \\ &= \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2} \cdot \frac{\alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \left(\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} \right) + \omega \cdot \frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} + i \cdot \left(\omega \cdot \left(\frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} \right) - \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \frac{\beta \cdot \lambda_g}{2} \right)}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)} \\ &= \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2} \cdot \frac{\alpha_a \cdot \beta^3 \cdot \frac{\lambda_g}{2} - \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} + \beta \cdot \frac{\omega \cdot \lambda_g}{2} + i \cdot \left(\beta \cdot \frac{\omega \cdot \lambda_g}{2} - \omega \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} - \alpha_a \cdot \beta^3 \cdot \frac{\lambda_g}{2} \right)}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)} \quad (41) \end{aligned}$$

Levando em conta que: $\lambda_g = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_g}{\omega}}$, achamos para a parte real e a parte imaginária de $T_a(0, \omega)$:

$$\text{Re}(T_a(0, \omega)) = \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2} \cdot \frac{\frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_g}{\omega}} + \frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \omega \cdot \alpha_g} - \alpha_a \cdot \beta^2 \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a} + \frac{k_g}{k_a}} \right)} \quad (42)$$

$$\text{Im}(T_a(0, \omega)) = \frac{\beta \cdot I_0}{\alpha_a^2 \cdot \beta^4 + \omega^2} \cdot \frac{-\frac{\alpha_a \cdot \beta^3}{2} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha_g}{\omega}} + \frac{\beta}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot \omega \cdot \alpha_g} - \omega \cdot \sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}}}{2 \cdot \rho_a \cdot c_a \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha_g}{\alpha_a}} + \frac{k_g}{k_a} \right)} \quad (43)$$

Medidas DRX das amostras feitas no trabalho de mestrado da Ref. [7] nos laboratórios de Química da UFBA.

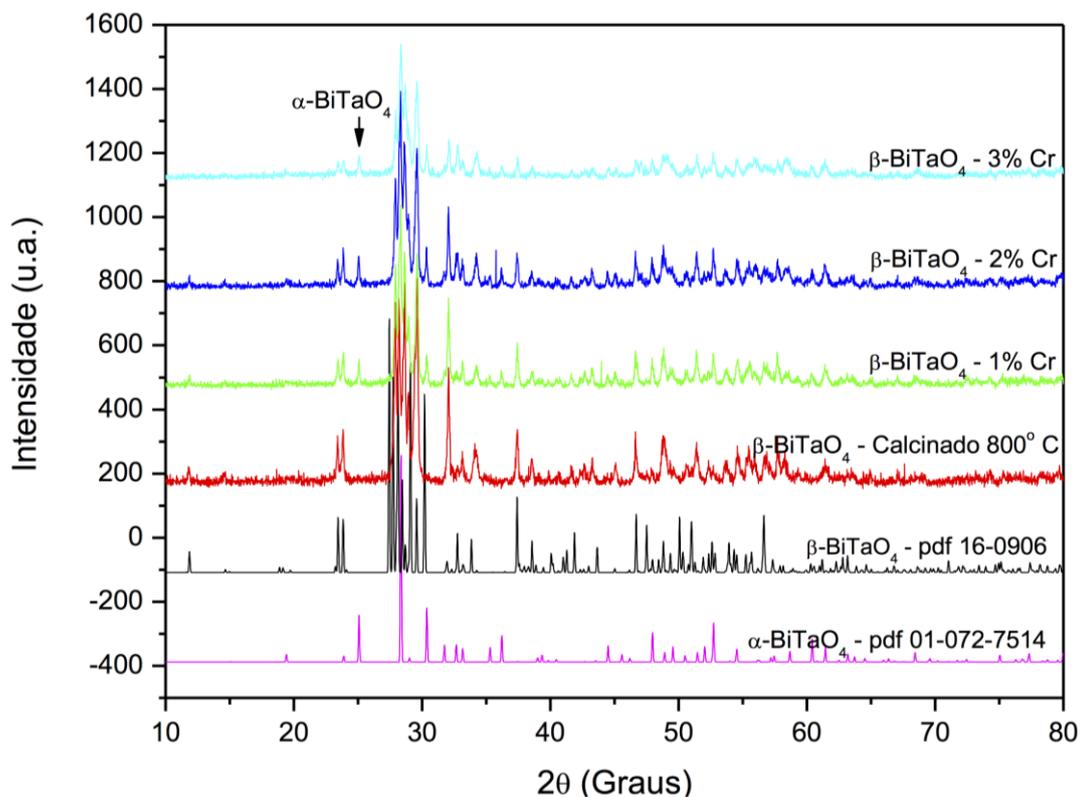


Figura 1A: Difratomogramas dos materiais calcinados a 800°C de BiTaO₄ puro com Cr (III) a diferentes concentrações de mol.

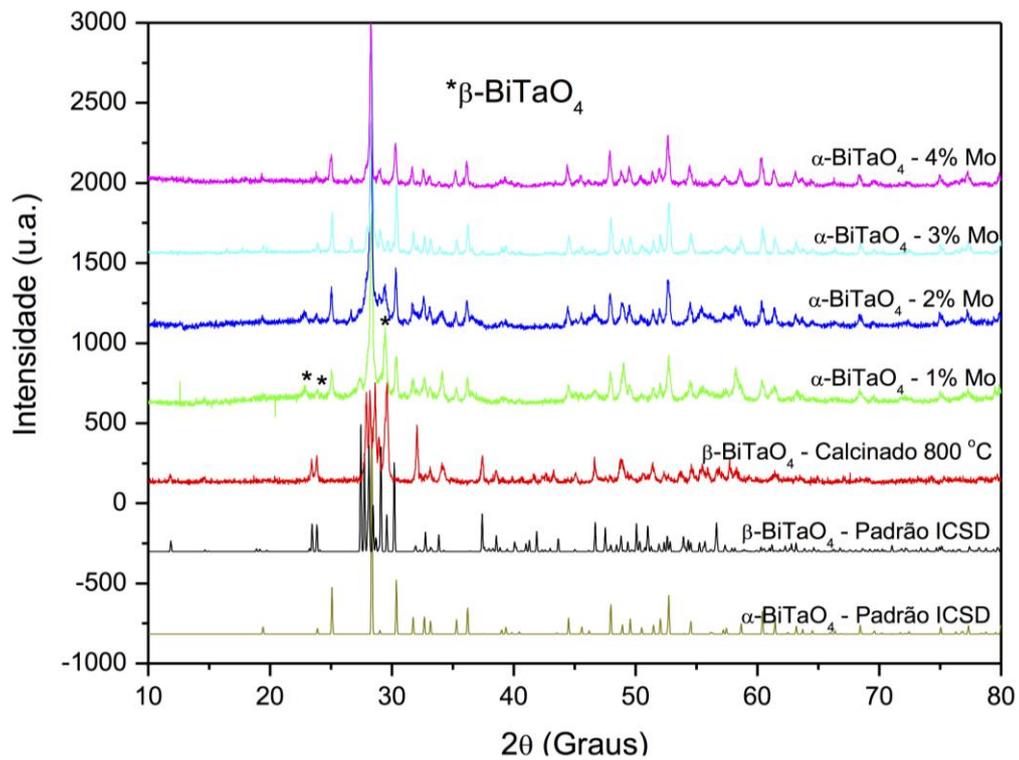


Figura 2A: Difractogramas dos materiais calcinados a 800°C de BiTaO_4 puro e dopado com Mo (V) a diferentes concentrações de mol.

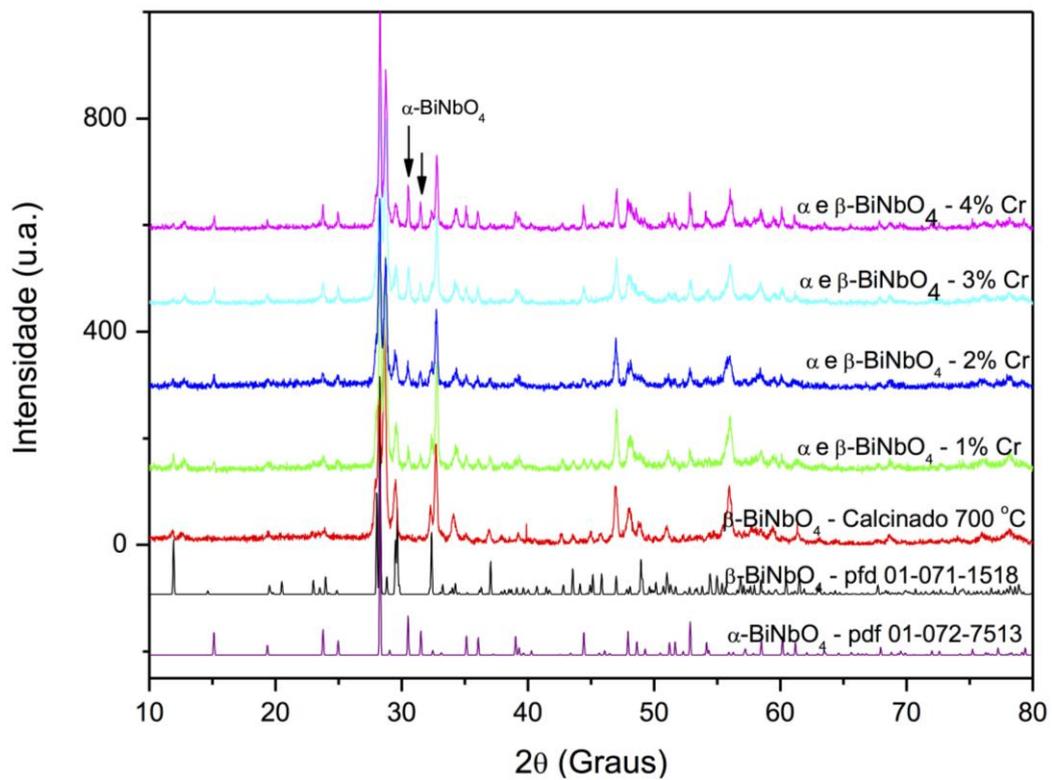


Figura 3A: Difratomogramas dos materiais calcinados a 700°C de BiNbO₄ puro e dopado com Cr (III) a diferentes concentrações em mol.

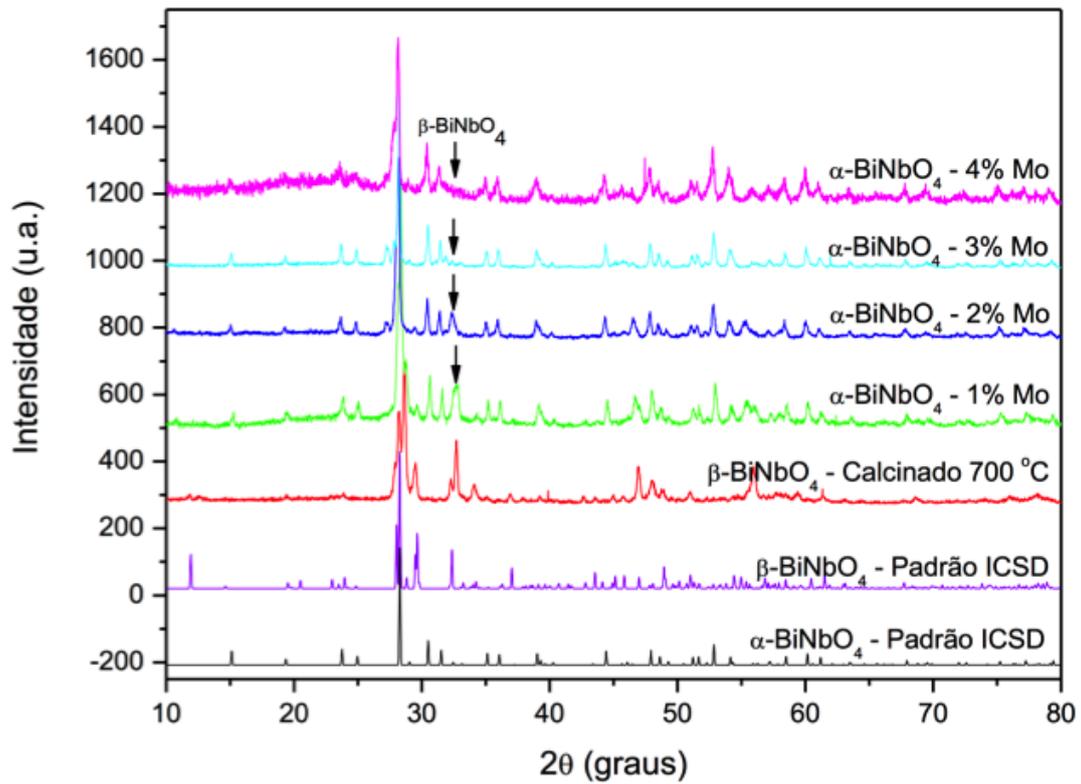


Figura 4A: Difratoograma dos materiais calcinados a 700°C de BiNbO₄ puro e dopado com Mo (V) a diferentes concentrações em mol.

Desvios padrões das porcentagem em massa das amostras do BiTaO_4 e BiNbO_4 , respectivamente.

Tabela 1A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiTaO_4 “Puro” para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,11
Ta	0,11
Bi	0,14

Tabela 2A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiTaO_4 com “1%” Mo para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,37
Mo	0,34
Ta	0,52
Bi	0,52

Tabela 3A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiTaO_4 com “2%” Mo para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,37
Mo	0,27
Ta	0,44
Bi	0,54

Tabela 4A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiTaO₄ com “2%” Cr para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,36
Cr	0,08
Ta	0,52
Bi	0,50

Tabela 5A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiTaO₄ com “3%” Cr para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,21
Cr	0,05
Ta	0,30
Bi	0,29

Tabela 6A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiNbO₄ “Puro” para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,15
Nb	0,09
Ta	0,11
Bi	0,21

Tabela 7A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiNbO₄ com “3%” Mo para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,22
F	0,13
Cu	0,07
Nb	0,19
Mo	0,23
Bi	0,32

Tabela 8A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiNbO₄ com “4%” Mo para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,39
Nb	0,28
Mo	0,33
Bi	0,61

Tabela 9A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiNbO₄ com “3%” Cr para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,47
F	0,32
Cr	0,07
Cu	0,10
Nb	0,32
Bi	0,54

Tabela 10A: Desvio padrão (σ) da porcentagem em massa do BiNbO_4 com “4%” Cr para a medida EDS realizada para esta amostra.

Elemento	σ %massa
O	0,18
Al	0,03
Cr	0,04
Cu	0,07
Nb	0,14
Bi	0,21