

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
FERROELÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ EM ESCALA
NANOMÉTRICA**

São Carlos

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
FERROELÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ EM ESCALA
NANOMÉTRICA**

Alexandre Mesquita

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro

São Carlos

2007

Mesquita, Alexandre

“Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em Escala Nanométrica” / Alexandre Mesquita – São Carlos, 2007

Dissertação (Mestardo) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2007 – 117 páginas

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Cerâmicas Ferroelétricas, Titanato de Chumbo e Lantânio, Nanomateriais

1. Título

A minha família

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

À Dra. Maria Inês B. Bernardi, pela amizade, apoio e imprescindível contribuição ao trabalho.

Ao Prof. Dr. José A. Eiras, pela disposição dos laboratórios e equipamentos do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas.

À Profa. Dra. Márcia R. Gallas, pela sinterização das amostras cerâmicas em alta pressão.

Ao Dr. Manuel H. Lente, pela caracterização dielétrica e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Pisani, pela caracterização por espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Fenelon M. L. Pontes, pelo auxílio na preparação de amostras na forma de filmes finos.

À Profa. Dra. Dulcinei Garcia, pela colaboração nas discussões sobre o processo de sinterização.

À Dra. Mirta Mir e ao Dr. Marcello B. R. Andreetta, pelo auxílio na análise dos dados de difração de raios X.

Aos técnicos Cássio Domenicucci, Geraldo Frigo, Luis Carashi e Manoel Roncon, pela amizade e inestimável apoio técnico.

Ao técnico Francisco Picon, pelo auxílio na sinterização das amostras.

Aos técnicos Rorivaldo de Camargo e Ronald Tararam, pelas imagens de microscopia.

A todos os colegas do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, pela amizade, apoio e auxílio.

À Elisangela M. Miranda, João S. Fossa e J. Dirceu Vollet F.º, pelo companheirismo e amizade em todos os momentos.

Às agências de fomento CNPq e Fapesp pelo suporte financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vii
Resumo	ix
Abstracts	ii
1. Introdução	1
2. Ferroeletricidade	3
2.1 Aspectos históricos da ferroeletricidade	3
2.2 Definição de ferroeletricidade	5
2.3 Domínios ferroelétricos	7
2.4 Materiais ferroelétricos de estrutura perovisquita	9
2.5 Transição de fase ferro-paraelétrica	11
2.6 Materiais ferroelétricos relaxores	14
2.7 Influência do tamanho de partícula nas propriedades ferroelétricas	17
3. Objetivos	21
4. Materiais e Métodos	23
4.1 Método de síntese utilizado na preparação do composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	23
4.1.1 Reações envolvidas na obtenção das amostras do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	26
4.1.2 Preparação das resinas e das amostras na forma de pó calcinadas de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	27
4.2 Obtenção de amostras cerâmicas de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	31
4.2.1 O Processo de Sinterização	31
4.2.2 Processo convencional de sinterização das cerâmicas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	32
4.2.3 Processo de sinterização de cerâmicas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ sob alta pressão	36
4.3 Deposição de filmes finos $Pb_{1-x}La_xTiO_3$	38
4.4 Técnicas de Caracterização	39
4.4.1 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria	39
4.4.2 Difração de raios X	40
4.4.3 Espectroscopia Raman	42
4.4.3.1 Modos vibracionais do $PbTiO_3$	44
4.4.4 Espectroscopia de absorção de raios X	45
5. Resultados e Discussão	49
5.1 Caracterização térmica	49
5.2 Caracterização estrutural das amostras PLT calcinadas	56
5.2.1. Difração de raios X	56

5.2.1.1 Amostras PLT calcinadas em função da composição	56
5.2.1.2 Amostras PLT em função da temperatura de calcinação.....	61
5.2.2 Espectroscopia Raman	66
5.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X	71
5.2.3.1 XANES das amostras PLT em função da temperatura de calcinação	71
5.2.3.2 XANES das amostras PLT em função da composição	77
5.2.3.3 Espectros EXAFS	79
5.2.4 Microestrutura das amostras PLT calcinadas	80
5.3 Caracterização estrutural das amostras cerâmicas PLT	83
5.3.2 Difração de raios X	83
5.3.2.1 Amostras cerâmicas PLT sinterizadas convencionalmente	83
5.3.2.2 Amostras cerâmicas PLT sinterizadas sob alta pressão	84
5.3.3 Microestrutura das amostras cerâmicas PLT	86
5.3.4 Caracterização elétrica	89
5.4 Caracterização estrutural das amostras de composição PLT20 na forma de filmes finos	95
6. Conclusões.....	101
6.1 Conclusões gerais.....	101
6.2 Propostas para trabalhos futuros	104
7. Anexos	105
Anexo A.....	105
Anexo B.....	106
Anexo C	113
8. Referências Bibliográficas.....	115

Lista de Figuras

Figura 1 - Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica reportado por J. Valasek [3].....	4
Figura 2 - Típico ciclo de histerese ferroelétrica [1].....	6
Figura 3 - Orientação dos domínios ferroelétricos num ciclo de histerese ferroelétrica.	8
Figura 4 - Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de 90° e 180° em um ferroelétrico com simetria tetragonal [13].....	9
Figura 5 - Cella unitária de uma estrutura tipo perovisquita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO ₆ (b).	10
Figura 6 - Direção do vetor polarização dentro de uma cela de estrutura do tipo perovisquita de simetria cúbica (a), tetragonal (b), ortorrômbica (c) e romboédrica (d).	11
Figura 7 – Transição de fase de primeira ordem: energia livre em temperaturas superior (T ₂), igual (T _C) e inferior (T ₁) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, T _C > T ₀ [1].....	13
Figura 8 – Transição de fase de segunda ordem: energia livre em temperaturas superior (T ₂), igual (T _C) e inferior (T ₁) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, T _C = T ₀ [1].....	13
Figura 9 - Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para um dado material ferroelétrico relaxor (a) [] e para um ferroelétrico normal (b) [22].....	14
Figura 10 - Polarização em função da temperatura na transição de fase para relaxores ferroelétricos (a) e ferroelétricos normais (b) [22].....	16
Figura 11 - Ciclo de histerese ferroelétrica para um material relaxor ferroelétrico (a) e um material ferroelétrico normal (b) [22].	16
Figura 12 - Descrição esquemática do efeito do tamanho de grão na estrutura de domínio ferroelétrica [26].....	19
Figura 13 – Citrato metálico resultante da complexação do ácido cítrico com metais (a) e poliéster após reação de esterificação do citrato com etilenoglicol (b). As esferas azuis representam os átomos de Ti, as brancas os átomos de H, as vermelhas os átomos de O, as cinzas os átomos de C e as verdes os átomos de La ou Pb.	25
Figura 14 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese das resinas PLT.	30

Figura 15 – Fluxograma do processo de calcinação das amostras PLT na forma de pó.	30
Figura 16 - Esquema ilustrativo do procedimento de sinterização para evitar perdas de Pb na estequiometria da amostra.....	33
Figura 17 – Amostras PLT20 em cinco configurações diferentes.	38
Figura 18 – Representação esquemática dos tipos de espalhamento [63].....	43
Figura 19 – Representação das vibrações dos modos ópticos transversais dos átomos de uma cela de PbTiO_3 projetados no plano x-y [].	44
Figura 20 - Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio.....	46
Figura 21 – Curva DSC da resina de composição PLT10.....	50
Figura 22 - Curva DSC da resina de composição PLT15.	50
Figura 23 – Curva DSC da resina de composição PLT20.....	51
Figura 24 – Curva DSC da amostra PLT10 sem hidróxido de amônio em sua composição.	52
Figura 25 – Curva TG – DTG da resina de composição PLT10.....	53
Figura 26 - Curva TG – DTG da resina de composição PLT15.	53
Figura 27 - Curva TG – DTG da resina de composição PLT20.	54
Figura 28 - Curva TG – DTG da resina da amostra PLT10 sem NH_4OH em sua composição.	55
Figura 29 – Difratogramas das amostras na forma de pó PLT10, 15 e 20 calcinadas à 400°C durante 4 h.	57
Figura 30 – Difratogramas das amostras na forma de pó PLT10, 15 e 20 calcinadas à 500°C durante 2 h.	57
Figura 31 – Difratogramas das amostras na forma de pó PLT00, 10, 15 e 20 calcinadas à 900°C durante 2 h.	58
Figura 32 - Difratogramas entre os ângulos 49° e 53° das amostras calcinadas PLT00, 10, 15 e 20 preparadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas à 900°C durante 2 h.	60
Figura 33 - Difratogramas entre os ângulos 49° e 53° das amostras cerâmicas PLT em várias composições preparadas por reação do estado sólido e sinterizadas a 1100°C [2].	60
Figura 34 – Difratogramas de amostras PLT10 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900°C	61
Figura 35 - Difratogramas de amostras PLT15 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900°C	62

Figura 36 - Difrátogramas de amostras PLT20 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C.	62
Figura 37 – Razão entre os parâmetros de rede c e a em função do tamanho de cristalito. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.....	65
Figura 38 – Parâmetros de rede c e a e a razão c/a em função da composição de La para amostras calcinadas à 900 °C. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.....	65
Figura 39 – Espectros Raman das amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20.....	67
Figura 40 – Espectros Raman da amostra na forma de pó PLT10 em diferentes temperaturas de calcinação e da amostra cerâmica de mesma composição.....	68
Figura 41 – Evolução do número de onda do modo E(TO ₁) em amostras de composição PLT10 em diferentes tamanhos de cristalito. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.	69
Figura 42 - Espectros Raman da amostra na forma de pó PLT15 em diferentes temperaturas de calcinação e da amostra cerâmica de mesma composição.....	70
Figura 43 - Espectros Raman da amostra na forma de pó PLT20 em diferentes temperaturas de calcinação e da amostra cerâmica de mesma composição.....	70
Figura 44 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT10 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.....	72
Figura 45 – Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT10 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.	74
Figura 46 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT15 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.....	75
Figura 47 - Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT15 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.	75
Figura 48 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT20 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.....	76
Figura 49 - Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT20 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmicas de mesma composição.	76

Figura 50 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 600 °C.	77
Figura 51 – Transições A e B dos Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 600 °C.	78
Figura 52 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 900 °C.	78
Figura 53 – Transições A e B dos Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 900 °C.	79
Figura 54 - Espectros EXAFS $K\chi(k)$ e da amostra de composição PLT15 calcinada à 600 e à 900 °C.	79
Figura 55 - Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS $K\chi(k)$ da amostra de composição PLT15 calcinada à 600 e à 900 °C.	80
Figura 56 – Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras PLT10 calcinadas a (a) 700 e a (b) 900 °C.	81
Figura 57 - Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras PLT15 calcinadas a (a) 700 e a (b) 900 °C.	82
Figura 58 - Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras PLT20 calcinadas a (a) 700 e a (b) 900 °C.	82
Figura 59 – Difratomogramas as amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente.	84
Figura 60 – Difratomogramas das amostras cerâmicas PLT20 sinterizadas sob pressão a temperatura ambiente, a 400 °C e a 800 °C em comparação com o difratograma do pó utilizado na sinterização das amostras.	85
Figura 61 – Imagem obtida por MEV-FEG da amostra cerâmica PLT10 sinterizada convencionalmente.	87
Figura 62 - Imagem obtida por MEV-FEG da amostra cerâmica PLT15 sinterizada convencionalmente.	87
Figura 63- Imagem obtida por MEV-FEG da amostra cerâmica PLT20 sinterizada convencionalmente.	87
Figura 64 - Imagem obtida por MEV-FEG da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão.	88
Figura 65 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT10.	89

Figura 66 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT15.	90
Figura 67 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT20.	90
Figura 68 – ϵ' e ϵ'' em função da temperatura da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão em alta (a) e baixa (b) temperatura.	93
Figura 69 – Comparação dos expoentes da lei de Curie-Weiss modificada das amostras cerâmicas PLT20 sinterizadas sob pressão e convencionalmente.	94
Figura 70 – Difrátograma de raios X da amostra PLT20 na forma de filme fino.	96
Figura 71 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em ph = 5.	97
Figura 72 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em ph = 2 sem adição de NH_4OH	99
Figura 73 – Ampliação de imagens obtidas por microscopia de força atômica para a amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em ph = 2 sem adição de NH_4OH	99
Figura 74 – Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatométria para amostra de composição PLT10.	105
Figura 75 - Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatométria para amostra de composição PLT15.	106
Figura 76 - Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatométria para amostra de composição PLT20.	106
Figura 77 – Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 500 °C.	107
Figura 78 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 600 °C.	107
Figura 79 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 700 °C.	108
Figura 80 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 800 °C.	108
Figura 81 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 900 °C.	108
Figura 82 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 500 °C.	109
Figura 83 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 600 °C.	109

Figura 84 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 700 °C.	109
Figura 85 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 800 °C.	110
Figura 86 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 900 °C.	110
Figura 87 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 500 °C.	110
Figura 88 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 600 °C.	111
Figura 89 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 700 °C.	111
Figura 90 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 800 °C.	111
Figura 91 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 900 °C.	112
Figura 92 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT10 sinterizada convencionalmente.	112
Figura 93 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT15 sinterizada convencionalmente.	112
Figura 94 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT20 sinterizada convencionalmente.	113
Figura 95 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão.	113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reagentes utilizados na obtenção da resina PLT.....	29
Tabela 2 - Temperatura de sinterização e densidade relativa para amostras PLT obtidas através do processo de sinterização convencional.	35
Tabela 3 – Eventos térmicos de perda de massa para as resinas PLT.	55
Tabela 4 – Eventos térmicos de perda de massa para a resina PLT sem NH ₄ OH..	56
Tabela 5 – Parâmetros de rede a e c, tamanho médio de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas.....	64
Tabela 6 - Parâmetros de rede a e c, tamanho de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20.....	84
Tabela 7 - Parâmetros de rede a e c, tamanho médio de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld nas amostras PLT20 na forma de pó e cerâmica sinterizada sob pressão.....	86
Tabela 8 – Valores de ε'_{\max} , temperatura de ε'_{\max} e tamanho de grão das amostras cerâmicas PLT preparadas pelo método dos precursores poliméricos e reação de estado sólido.	91

Resumo

Esse trabalho de dissertação de mestrado teve como principal objetivo obter amostras do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (PLT) com $x = 0,10, 0,15$ e $0,20$ e, a partir desse material, produzir amostras cerâmicas e filmes finos nanoestruturados e caracterizar suas propriedades estruturais e elétricas. As nanopartículas para a produção das cerâmicas e a solução para a deposição de filmes finos foram obtidas através do método dos precursores poliméricos. As amostras cerâmicas foram sinterizadas através do método convencional e do método de prensagem e aquecimento simultâneo. A caracterização estrutural foi realizada através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de raios X. Através das técnicas de DRX e espectroscopia Raman foi possível observar os processos de transição de fase estrutural em função da quantidade de lantânio e do tamanho de partícula. Amostras calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, que foram caracterizadas como amorfas, apresentam um espectro de absorção de raios X diferente das demais amostras caracterizadas como cristalinas. As amostras cerâmicas sinterizadas em alta temperatura e a pressão atmosférica apresentaram um comportamento microestrutural (grãos micrométricos) e elétrico (ferroelétrico normal) semelhante ao das amostras preparadas através do método de reação do estado sólido. Por outro lado, a amostra cerâmica com $x = 0,20$ preparada em alta pressão ($7,4\text{ GPa}$) e a temperatura ambiente apresentou somente grãos nanométricos. A manutenção dos grãos em uma escala nanométrica fez com que essa amostra cerâmica apresentasse um comportamento característico de um material ferroelétrico relaxor ao passo que a mesma amostra preparada através do método de síntese convencional (grãos micrométricos) apresentou um comportamento típico de um material ferroelétrico normal.

Abstracts

The main objective of this work was to obtain ferroelectric materials of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT) composition, with $x = 0.10, 0.15$ and 0.20 , in nanometer scale in order to prepare nanostructured ceramic and thin films and characterize their structural and electric properties. The nanoparticles used to prepare ceramic samples and the solution used to prepare thin films was obtained using the polymeric precursor method. The ceramic samples were prepared by using the conventional high temperature sintering method and by using high pressure and high temperature simultaneously. The structural modification due to particle size and lanthanum amount was followed by X-Ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and X-Ray absorption techniques. The phase transition process was followed from XRD patterns and from the Raman spectra. Samples calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$ that were characterized as amorphous present different X-ray absorption spectra. The ceramic samples sinterized at high temperature and ambient pressure presented a microstructure (microsized grains) and electrical properties (normal ferroelectric) similar to that observed in the same samples obtained from the solid-state reaction method. On the other hand, the ceramic sample with $x = 0.20$ prepared at high pressure and at room temperature formed only by nanoparticles present a behavior characteristic of a relaxor ferroelectric material showing the influence of the grain size on the electrical properties of these samples.

1. Introdução

O titanato de chumbo (PbTiO_3) é um material de estrutura perovisquita que tem sido muito estudado por apresentar uma alta anisotropia cristalina, alta temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e excelentes propriedades piezoelétricas e eletro-ópticas.[1] Na fase ferroelétrica, possui uma estrutura tetragonal com grupo espacial $P4mm$ [1] . A transição de fase ferro-paraelétrica ocorre aproximadamente em $490\text{ }^\circ\text{C}$, passando para uma estrutura cúbica com grupo espacial $Pm3m$ [1]. O deslocamento dos íons na direção $[001]$ da cela unitária é responsável por esta transição de fase tetragonal para cúbica, além de este deslocamento estar relacionado com a polarização espontânea.

Contudo, as cerâmicas de PbTiO_3 são mecanicamente frágeis e a introdução de elementos modificadores ou dopantes em proporções adequadas na estrutura deste material torna-o mais resistente do ponto de vista mecânico [2]. Dentre os elementos mais utilizados para este fim, inclui-se o lantânio, formando o composto $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$. Além de melhorar as propriedades mecânicas, a substituição de átomos de chumbo por átomos de lantânio altera as propriedades estruturais do PbTiO_3 . A transição de fase ocorre em temperaturas menores, variando de acordo com a quantidade de lantânio e, em quantidades superiores a 25% molar de lantânio, o material torna-se um ferroelétrico relaxor [2]. Outro efeito importante é a diminuição da relação c/a da cela tetragonal do titanato de chumbo.

Quase todas as propriedades ferroelétricas estão relacionadas direta ou indiretamente com os domínios ferroelétricos. Isto implica que mudanças na estrutura ou na diferença do número de tipos de domínios na estrutura presentes num material resultam em propriedades ferroelétricas diferentes [1]. Outro fator que deve ser considerado entre as possíveis causas destas alterações é o tamanho das partículas que formam o material.

Na literatura todos os trabalhos onde têm sido avaliados os efeitos do tamanho das partículas sobre as propriedades ferroelétricas a partir de medidas elétricas têm sido realizados em amostras na forma de filmes finos. O grande desafio em realizar esse estudo em amostras na forma de cerâmicas está em obter uma amostra de boa qualidade para ser utilizada em medidas elétricas (densidade relativa superior a 90%) sem que ocorra um aumento demasiado do tamanho dos grãos ou das partículas.

2. Ferroeletricidade

2.1 Aspectos históricos da ferroeletricidade

Em 1920, Joseph Valasek, num estudo das propriedades dielétricas do sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), verificou que a polarização espontânea apresentada pelo material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo [3]. Pela primeira vez foi descrito o fenômeno da ferroeletricidade.

Entretanto, o que se conhece hoje por ferroeletricidade tem sido observado, mesmo que indiretamente, desde o século XVII em análises do efeito de eletrificação de cristais de turmalina por aquecimento [4]. Ainda no século XVII, Elie Seignette, um farmacêutico da cidade de La Rochelle, França, preparou pela primeira vez para fins medicinais o sal de Rochelle. Em 1824, Brewster estudou este material, entre outros, e denominou por piroeletricidade a propriedade física de eletrificação por aquecimento. Posteriormente, Lord Kelvin descobriu que este fenômeno ocorre somente em cristais polares. Todavia, os primeiros estudos sistemáticos no sal de Rochelle, feitos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, resultaram na descoberta da piezoeletricidade em 1880 [5]. Os irmãos Curie verificaram que a aplicação de tensões mecânicas provoca uma polarização elétrica neste tipo de material.

Em 1918 Cady [6] e Anderson [7] observaram uma anomalia nas características piezoelétricas do sal de Rochelle, indicando que o comportamento linear entre polarização e campo já não era válido para regimes de altos campos

elétricos. Dois anos depois, Valasek observou a ferroeletricidade no sal de Rochelle e, inicialmente, denominou este fenômeno como eletricidade de Seignette. O termo ferroeletricidade foi adotado apenas na década de 40 em referência ao ferromagnetismo, uma vez que os ciclos de histerese ferroelétrica apresentam semelhança com os ciclos de histerese ferromagnética. A Figura 1 exibe o primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek, publicado em seu trabalho seminal sobre ferroeletricidade intitulado *Piezo-eletric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, de 1921 [3].

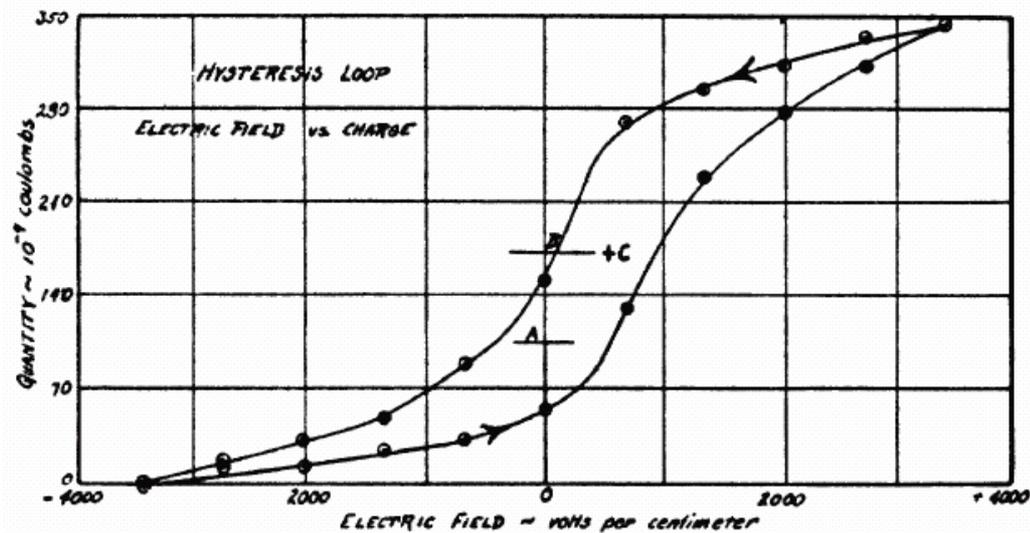


Figura 1 - Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica reportado por J. Valasek [3].

Logo após a descoberta do efeito ferroelétrico, poucos trabalhos foram realizados com o intuito de estudar a ferroeletricidade [4]. A falta de uma interpretação teórica, a pouca reprodutibilidade do sal de Rochelle na fase ferroelétrica e a ausência de uma aplicação tecnológica imediata figuraram entre as razões por este desinteresse inicial. Somente na década de 1940 este quadro se alterou com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário (BaTiO_3), impulsionando a pesquisa nesta área em função das possíveis aplicações deste material na indústria de componentes eletrônicos. Esta descoberta permitiu

uma melhor compreensão do fenômeno devido à simplicidade da estrutura do titanato de bário, denominada perovisquita. Até então, apenas o sal de Rochelle e outros fosfatos, como o KDP (KH_2PO_2) e o ADP ($\text{NH}_4\text{-H}_2\text{PO}_4$), tiveram suas propriedades ferroelétricas investigadas [8, 9].

Na década de 1950, Smolenskii e Isupov [10] apresentam a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos. Estudando as características físicas de amostras cerâmicas obtidas por solução sólida de $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, verificaram a existência de um comportamento anômalo em suas propriedades ferroelétricas. Os materiais desta nova classe foram denominados como relaxores ferroelétricos.

A polarização estável e a possibilidade desta poder ser invertida tornaram os materiais ferroelétricos suscetíveis à construção de memórias para computadores. Contudo, corpos cerâmicos ferroelétricos sintetizados na forma de pastilhas apresentavam um tamanho não favorável para a confecção de memórias. Diante deste obstáculo, intensos esforços foram despendidos até que, em 1983, foram sintetizados corpos policristalinos na forma de filmes finos [11].

Atualmente, além do interesse básico ligado a compreensão do fenômeno, a expansão do campo de aplicações tecnológicas e a evolução das técnicas de processamento de materiais têm mantido a ferroeletricidade como objeto de intenso estudo. Esta classe de materiais tem levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, microposicionadores e imagens de ultra-sons [12].

2.2 Definição de ferroeletricidade

Existe uma classe de materiais cristalinos polares que apresenta num determinado intervalo de temperatura uma polarização espontânea, ou seja, os momentos de dipolo por unidade de volume tendem a alinhar-se mesmo na ausência de um campo elétrico. Estes são os materiais denominados piroelétricos.

Os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos materiais piroelétricos e, como principal característica, exibem o fato de que sua polarização pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Desta forma, o material deve possuir polarização espontânea e reversibilidade da polarização para ser classificado como um material ferroelétrico.

A Figura 2 apresenta uma propriedade inerente a materiais ferroelétricos. Trata-se de uma curva típica denominada ciclo de histerese ferroelétrica, a qual é constituída pela dependência da polarização em função de um campo elétrico aplicado para um dado material ferroelétrico.

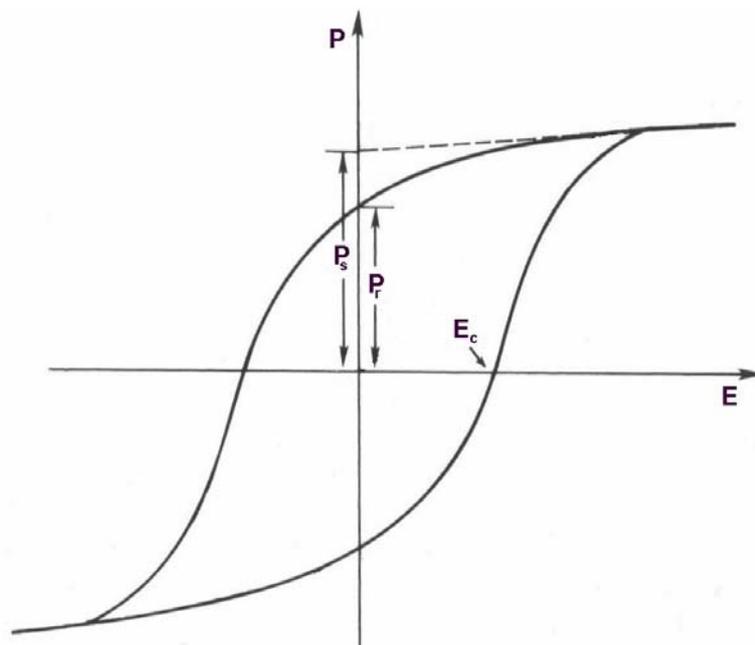


Figura 2 - Típico ciclo de histerese ferroelétrica [1].

Na Figura 2, são evidenciados três parâmetros importantes:

- P_s é a polarização de saturação ou polarização espontânea, que é a máxima polarização atingida pelo material;
- E_c é o campo coercitivo, no qual a polarização é anulada ($P = 0$) quando aplicado;
- P_r é a polarização remanescente, quando o campo externo aplicado é nulo ($E = 0$).

2.3 Domínios ferroelétricos

O deslocamento atômico do centro de simetria numa cela unitária provoca o surgimento de um dipolo elétrico com uma dada orientação. A orientação destes dipolos em uma dimensão de vários parâmetros de rede dentro da rede cristalina leva a uma polarização espontânea no material.

Entretanto, em temperaturas inferiores à temperatura de transição de fase e nenhum campo elétrico aplicado no material, os dipolos elétricos não estão orientados numa mesma direção por toda a estrutura cristalina. Estes estão somente orientados uniformemente dentro de uma região de muitos dipolos elétricos (ou celas), denominada domínio ferroelétrico [13]. Em materiais policristalinos, estes domínios estão dispostos dentro do retículo cristalino aleatoriamente, anulando-se, de maneira que a polarização total macroscópica é nula. A aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios numa mesma direção, polarizando o material como um todo. Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios tende a permanecer orientada, produzindo um efeito de memória. A Figura 3 ilustra a orientação dos domínios em função do campo elétrico aplicado num ciclo de histerese.

De acordo com a estrutura cristalina do material, os domínios ferroelétricos são classificados em função do ângulo que formam com os domínios adjacentes. Para a estrutura tetragonal, os domínios adjacentes formam entre si ângulos de 90° ou 180° enquanto que para a romboédrica formam ângulos de 180° , 71° e 109° [14, 15]. Em cerâmicas ferroelétricas com simetria tetragonal verificou-se que $1/3$ dos domínios são de 180° e $2/3$ são de 90° [16]. A formação de diferentes tipos de domínios ferroelétricos é resultado de um balanço entre energia elétrica e mecânica [10, 17]. Por exemplo, em cerâmicas de estrutura perovisquita na fase tetragonal, domínios de 90° minimizam a energia mecânica, enquanto que os domínios ferroelétricos de 180° minimizam a energia elétrica [10].

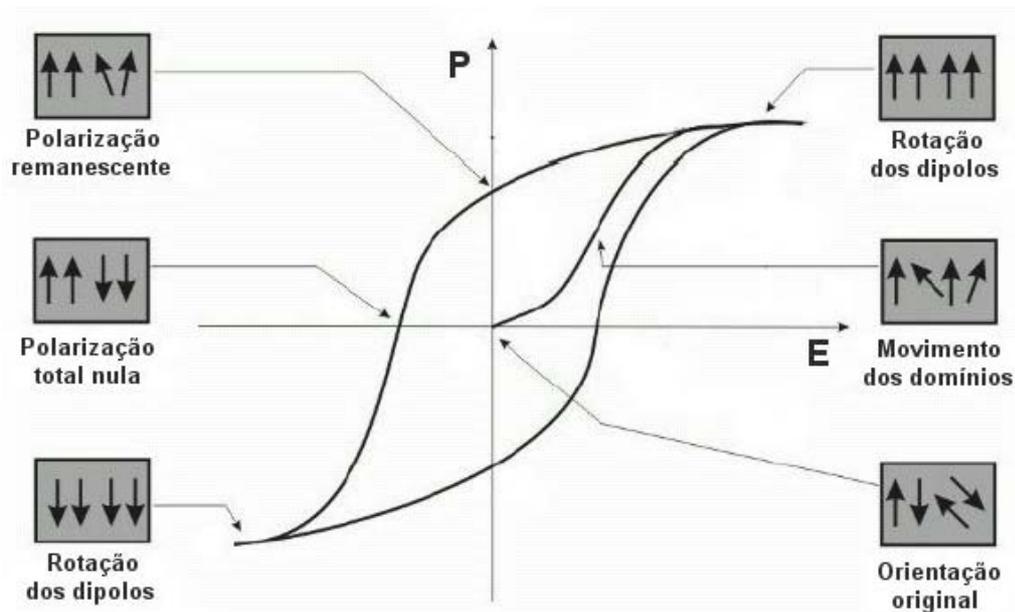


Figura 3 - Orientação dos domínios ferroelétricos num ciclo de histerese ferroelétrica.

A região que separa dois domínios ferroelétricos é denominada parede de domínio. Sua existência se dá em virtude da necessidade na continuidade dos vetores deslocamento e campo elétrico entre dois domínios [18, 19]. Existem dois modelos que explicam a distorção destes vetores as paredes de domínios. Um deles considera que os vetores de polarização sofrem uma gradual rotação entre dois domínios adjacentes, sem mudança na magnitude [13]. O outro afirma que há uma gradual redução na magnitude do vetor polarização até anular-se, seguido de um aumento da magnitude na direção do vetor polarização do domínio seguinte [20]. A Figura 4 representa esquematicamente os domínios de 90° e 180° , e suas respectivas paredes de domínios (AA' e BB'), encontrados em cristais ferroelétricos com simetria tetragonal.

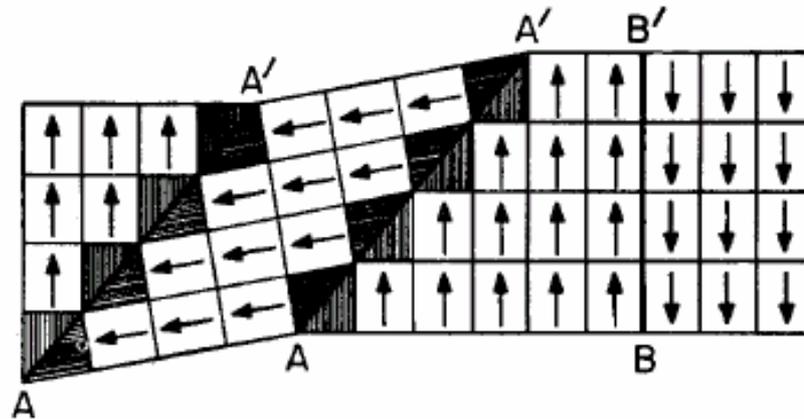


Figura 4 - Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de 90° e 180° em um ferroelétrico com simetria tetragonal [13].

2.4 Materiais ferroelétricos de estrutura perovisquita

Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas são encontrados em quatro tipos de configurações estruturais. Esta diferenciação ocorre com respeito à cela unitária do cristal, onde são observadas as estruturas cristalinas do tipo tungstênio-bronze, pirocloro, camadas de bismuto e octaedros de oxigênio.

O grupo dos octaedros de oxigênio é também chamado perovisquita, nome inicial dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Dentre os quatro grupos citados, este é o mais estudado em razão de suas aplicações tecnológicas fundamentadas não apenas em suas propriedades ferroelétricas, mas também por manifestar, em alguns materiais deste grupo, ferromagnetismo e supercondutividade [21].

A estrutura perovisquita possui fórmula química ABO_3 , onde A e B são cátions metálicos e O é o átomo de oxigênio. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto que o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente [9], sendo que o raio do cátion A maior que o raio do cátion B. A cela unitária típica da perovisquita pode ser visualizada na Figura 5.

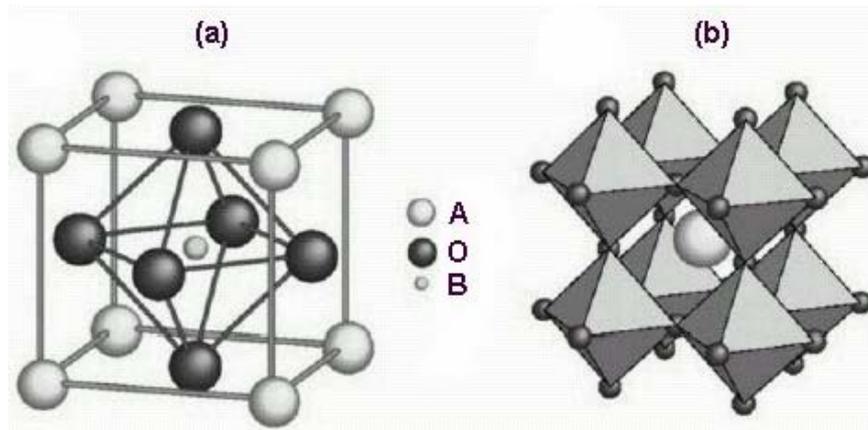


Figura 5 - Cella unitária de uma estrutura tipo perovisquita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).

Neste tipo de estrutura, na fase cúbica, os átomos do sítio A ocupam os vértices do cubo, ao passo que os cátions B ocupam seu centro. Os ânions oxigênio se situam no centro das faces do cubo, formando, junto aos átomos do sítio B, a estrutura dos octaedros BO_6 . Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovisquita é em termos dos octaedros (Figura 5(b)), na qual estes têm seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices. Este tipo de estrutura forma um sítio em seu centro, ocupado pelo cátion A.

Os sítios A podem ser caracteristicamente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca e Sr, enquanto que os átomos de Ti, Nb, Mg e Ta ocupam em geral os sítios B. Estes átomos são exemplos de cátions encontrados em compostos ferroelétricos e sua combinação deve satisfazer a estabilidade da estrutura. Entre os compostos clássicos formados por estes átomos estão os materiais de composição $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$. Uma vasta gama de outros compostos com propriedades otimizadas ou mesmo novas pode ser obtida a partir da adição de outros íons à composição destes materiais.

Contudo, a estrutura cúbica é apenas observada na fase paraelétrica para a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovisquita. Em baixas temperaturas, este tipo de simetria é alterado em função de deslocamentos do

cátion menor em relação ao eixo do octaedro de oxigênio [1]. A redução de simetria nas celas unitárias é de extrema importância no que diz respeito às propriedades ferroelétricas, uma vez que estas distorções são responsáveis pelo fenômeno da ferroeletricidade.

Em temperaturas inferiores à temperatura de Curie, materiais de estrutura perovisquita sofrem redução em sua estrutura cúbica (grupo pontual $m\bar{3}m$), podendo apresentar estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica na fase ferroelétrica. Na fase tetragonal, cujo grupo pontual é $4mm$, o deslocamento atômico ocorre na direção $[001]$, sendo esta a direção da polarização nesta situação.

Na fase ortorrômbica, de grupo pontual $mm2$, a direção do eixo polar é paralela à direção $[110]$, enquanto que a direção $[111]$ é a direção para a polarização de uma cela unitária romboédrica (grupo pontual $3m$) de um material de estrutura perovisquita. Estas possíveis direções da polarização numa cela unitária são exibidas na Figura 6.

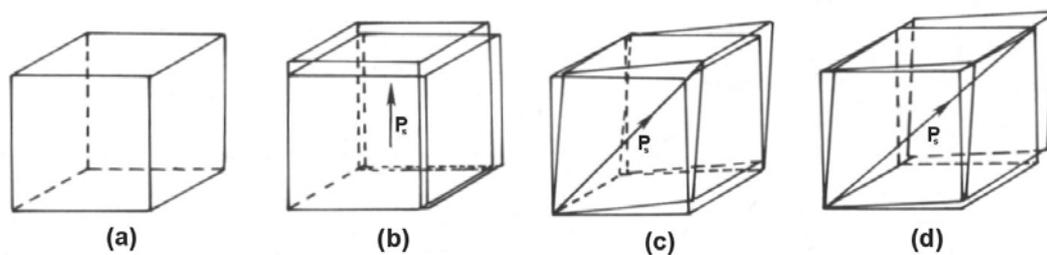


Figura 6 - Direção do vetor polarização dentro de uma cela de estrutura do tipo perovisquita de simetria cúbica (a), tetragonal (b), ortorrômbica (c) e romboédrica (d).

2.5 Transição de fase ferro-paraelétrica

Outra característica intrínseca a materiais ferroelétricos é a existência de uma temperatura de transição de fase, denominada ponto ou temperatura de Curie

(T_C). Para valores de temperatura superiores a T_C , o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser denominado de paraelétrico (fase paraelétrica).

A propriedade ferroelétrica de um material é criada por uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica. Por exemplo, em estruturas do tipo perovisquita, o cristal possui uma estrutura cúbica em temperaturas superiores à temperatura de Curie. Com o decréscimo da temperatura, ocorre uma distorção com os átomos na cela unitária se deslocando de sua posição centro-simétrica, provocando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material [1]. Desta forma, pode-se dizer que, com relação ao aquecimento do material, o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica.

Nas proximidades da temperatura de Curie, as propriedades dielétrica, elástica, óptica e térmica de um material ferroelétrico exibem anomalias [1]. Por exemplo, a constante dielétrica na maioria dos compostos ferroelétricos apresenta o valor máximo em torno do ponto de Curie. Este fenômeno é usualmente descrito como anomalia dielétrica. Na maioria dos cristais ferroelétricos, a dependência da constante dielétrica em termos de temperatura acima da temperatura de transição é governada pela lei de Curie-Weiss [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} + \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

onde ε_{\max} é o valor da constante dielétrica em T_C , C é a constante de Curie, T a temperatura e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. Contudo, é importante ressaltar que a temperatura de Curie-Weiss (T_0) é diferente do ponto de Curie (T_C). A igualdade entre estes dois termos ocorre apenas quando a transição de fase em questão é classificada como transição de fase de segunda ordem, enquanto que

em transições de fase de primeira ordem T_0 é menor que T_C . Esta distinção entre transição de fase de primeira e de segunda ordem existe em razão da natureza termodinâmica da transição. As principais diferenças entre estes dois tipos de transição estão indicadas na Figura 7 e na Figura 8.

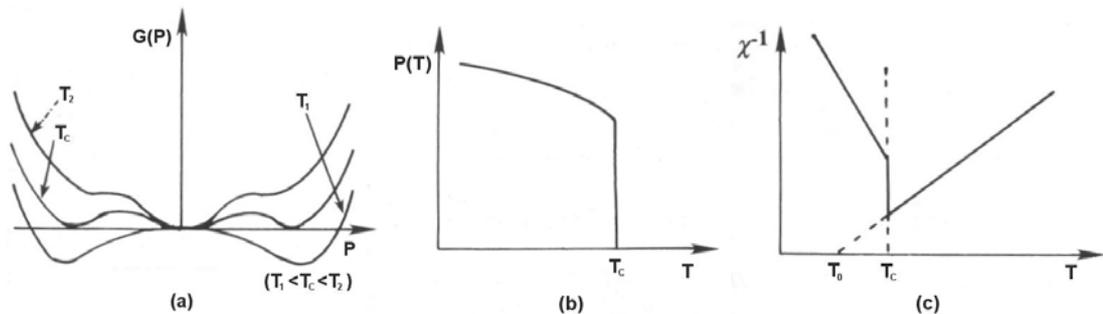


Figura 7 – Transição de fase de primeira ordem: energia livre em temperaturas superior (T_2), igual (T_C) e inferior (T_1) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, $T_C > T_0$ [1].

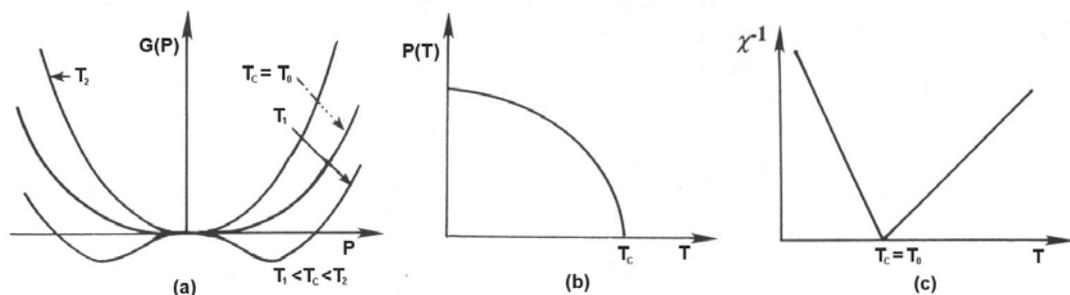


Figura 8 – Transição de fase de segunda ordem: energia livre em temperaturas superior (T_2), igual (T_C) e inferior (T_1) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, $T_C = T_0$ [1].

2.6 Materiais ferroelétricos relaxores

Dentre os materiais ferroelétricos, existe um grupo cuja transição ferro-paraelétrica não ocorre em uma temperatura definida. Diferentemente dos materiais ferroelétricos clássicos onde pode ser definido um valor de T_C , existe uma faixa de temperatura na qual a transição de fase se estende, não havendo exatamente uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, mas uma temperatura onde a constante dielétrica é máxima (T_m). Este tipo de transição é denominado na literatura de transição de fase difusa, ainda que hoje se saiba que não necessariamente ocorra uma transição de fase para alguns materiais [22]. Outra característica importante observada nesse tipo material ferroelétrico é a dependência da temperatura de máximo da constante dielétrica com a frequência (relaxação dielétrica). Os materiais que apresentam tais características são denominados materiais ferroelétricos relaxores. A Figura 9 mostra a parte real da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências para um dado relaxor ferroelétrico (a), contrastando com um ferroelétrico normal (b).

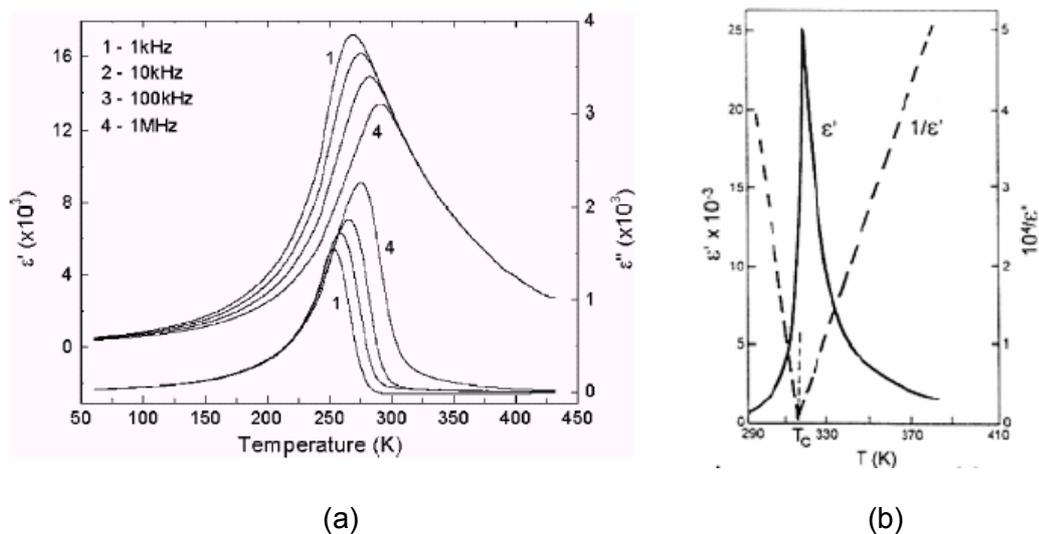


Figura 9 - Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para um dado material ferroelétrico relaxor (a) [23] e para um ferroelétrico normal (b) [22].

Além de apresentarem um comportamento difuso da permissividade dielétrica relativa e uma dependência da temperatura de máximo com a frequência, os ferroelétricos relaxores não podem ser descritos pela lei de Curie-Weiss. Nesse caso, a constante dielétrica para temperaturas superiores a T_m pode ser descrita por uma lei de Curie-Weiss modificada [1]:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'}, \quad (2)$$

onde ε_{\max} é o máximo valor da constante dielétrica, C' é a constante de Curie para materiais ferroelétricos relaxores, T a temperatura, T_m a temperatura em ε_{\max} e γ é um descritor do grau de difusidade da transição. Para γ igual a 1, a Equação 2 aplica-se a um material ferroelétrico normal, ao passo que para γ igual a 2, trata-se do caso de uma transição de fase completamente difusa, enquanto que para γ apresentando valores entre 1 e 2 a lei de Curie-Weiss modificada é válida para sistemas que exibem um intermediário grau de difusidade.

A polarização remanescente neste tipo de materiais decresce para valores desprezíveis em temperaturas muito menores que a temperatura de máximo da permissividade dielétrica, ao passo que nos materiais ferroelétricos normais, em T_C a polarização é nula.

As diferenças referentes à polarização em função da temperatura na região de transição de fase entre os materiais ferroelétricos normais e relaxores estão resumidas na Figura 10. O ciclo de histerese ferroelétrica também apresenta consideráveis alterações quando são comparados os ferroelétricos normais e os relaxores, como pode ser notado na Figura 11. Os relaxores apresentam um ciclo de histerese bastante estreito e baixo valor da polarização remanescente se deve ao fato de que os domínios podem readquirir seu estado de orientação aleatório quando o campo elétrico é removido.

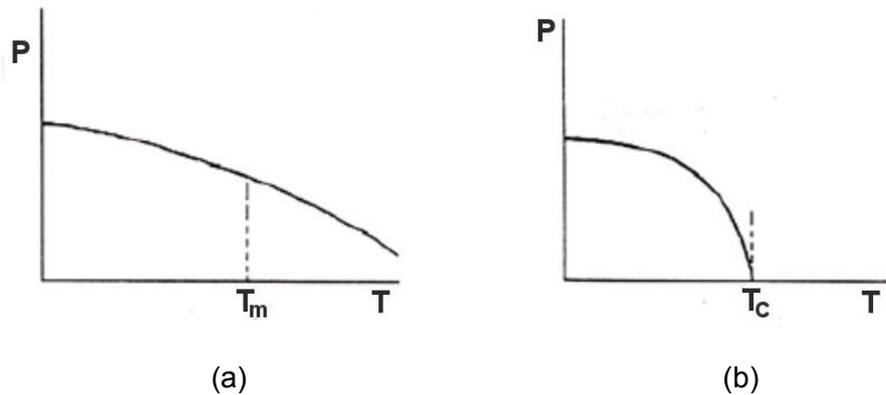


Figura 10 - Polarização em função da temperatura na transição de fase para relaxores ferroelétricos (a) e ferroelétricos normais (b) [22].

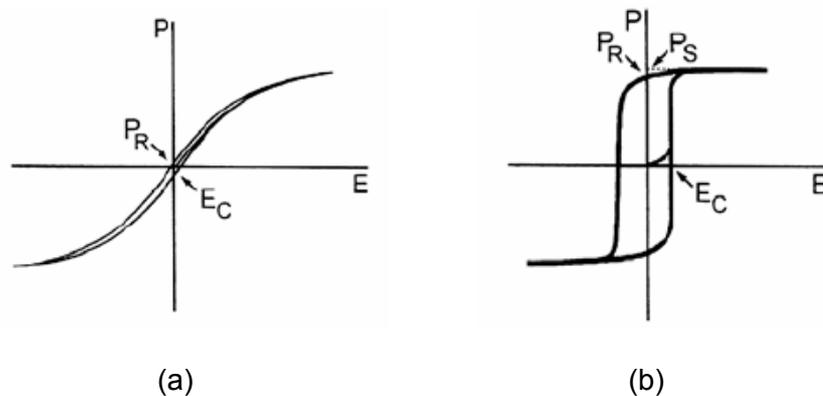


Figura 11 - Ciclo de histerese ferroelétrica para um material relaxor ferroelétrico (a) e um material ferroelétrico normal (b) [22].

A explicação para o comportamento relaxor em materiais ferroelétricos de estrutura perovisquita tem sido atribuída a existência de uma desordem composicional ou frustrações das interações responsáveis pela ferroeletricidade [2]. A existência de íons de diferentes tamanhos e valências e a polarizabilidade nos sítios A e B da rede produzem defeitos dipolares introduzindo um grau de desordem composicional, levando a descontinuidades nas interações de longo alcance que levam a formação do estado ferroelétrico. Flutuações na composição conduzem ao surgimento de regiões com fase ferroelétrica com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase. Em contraste com os materiais

ferroelétricos normais, nos relaxores com estrutura perovisquita não ocorrem mudanças macroscópicas na simetria do cristal da fase acima e abaixo de T_m , normalmente observadas por difração de raios X. Isto significa que não existe uma verdadeira transição de fase e que não ocorre à formação de uma polarização espontânea abaixo de T_m nem formação de domínios ferroelétricos. Entretanto, a presença de impurezas dipolares em determinados sítios da rede pode induzir dipolos em celas unitárias vizinhas e formar nanoregiões polares (nanodomínios), que existem a temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica. Com a diminuição da temperatura para valores abaixo de T_m , esses nanodomínios mantêm suas dimensões e segundo a literatura podem ser da ordem de alguns nanômetros [24].

2.7 Influência do tamanho de partícula nas propriedades ferroelétricas

O tamanho das partículas de um material pode ser modificado através da mudança da composição ou através da variação do método síntese. Diferentes trabalhos têm mostrado que alterações composicionais num material levam a alteração do tamanho de grão, causando obviamente mudanças em suas propriedades [1] A preparação de um material na forma de filmes finos também pode levar a uma redução drástica do tamanho de partículas do material [25]. A utilização de alguns métodos químicos de preparação, tais como sol-gel, hidrotermal, gel de ácido esteárico etc., permitiu a obtenção de materiais nanocristalinos [26]. Esses materiais vêm sendo sistematicamente estudados devido à influência das dimensões das partículas em suas propriedades [26].

Desde a década de 50, o efeito do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas tem sido estudado [27], principalmente aquelas relacionadas aos efeitos sobre a transição de fase ferro-paraelétrica. No sistema $BaTiO_3$, com amostras preparadas na forma de cerâmica e com tamanho de grãos da ordem de

micrômetros (1 – 5 μm), foi registrado que a diminuição do tamanho de grão provoca um aumento no valor da temperatura de Curie, um decréscimo no máximo da constante dielétrica e um alargamento do pico da constante dielétrica em função da temperatura [28]. Foi mostrado também nessas amostras que o comportamento em temperaturas superiores a T_C , governado pela Equação 2 (lei de Curie-Weiss), tem o grau de difusidade alterado em virtude da redução do tamanho de grão. Para o sistema $\text{Pb}_{1-\alpha}\text{La}_x\text{TiO}_{3+x(1,5-\alpha)}$, com tamanho de grão entre 0,8 e 10,9 μm , o resultado observado foi o mesmo com relação ao máximo da constante dielétrica e ao pico da constante dielétrica em função da temperatura e foi observada neste sistema uma redução na temperatura de Curie [29]. Outros sistemas apresentam um acréscimo na temperatura de transição de fase com a redução do tamanho de grão [30]. As alterações na temperatura de transição de fase foram atribuídas ao surgimento de tensões internas de compressão decorrentes da redução do tamanho de grão em uma ordem comparável ao tamanho do domínio ferroelétrico. Tais tensões seriam análogas a uma pressão hidrostática aplicada sobre a amostra [29].

Os efeitos causados pela redução do tamanho de grão são ainda mais acentuados quando o tamanho é inferior a 1 μm ou situa-se na faixa de dezenas a centenas de nanômetros. Estudos experimentais têm mostrado a existência de dois tamanhos críticos de partícula que causam forte influência nas propriedades ferroelétricas [26]. Os dois tamanhos críticos de partículas são esquematizados na Figura 12. O primeiro deles, que ocorre quando o tamanho de partícula é inferior a 1 μm , é caracterizado por uma transição de uma estrutura de multidomínios para uma estrutura de monodomínio. Nos filmes finos de PbTiO_3 , este tamanho crítico é da ordem de 40 nm [31], ao passo que para amostras na forma de pó de composição BaTiO_3 é cerca de 100 nm [32] e em filmes finos de composição

$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ é da ordem de 31 nm [33]. Este tamanho crítico é explicado na literatura pela minimização da energia total de uma estrutura de domínio [34].

O segundo tamanho crítico de partícula se refere ao desaparecimento do comportamento ferroelétrico, relacionado com a mudança para uma simetria de cela cúbica em sistemas de estrutura perovisquita tetragonal. Segundo Junquera *et al.*, este tamanho crítico é verificado em filmes finos de $BaTiO_3$ com espessura de 2,4 nm, ou seja, uma espessura de aproximadamente seis celas unitárias [35]. Em filmes finos de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ também é observado este tamanho críticos para filmes que apresentam espessura da ordem de 4 nm [36], enquanto que para filmes finos de $PbTiO_3$, a espessura mínima para a presença de uma fase ferroelétrica estável é igual 1,2 nm (ou 3 celas unitárias) [37]. Estes resultados indicam, portanto, que o tamanho crítico varia de um sistema para outro, bem como da forma de preparação do material, cerâmica ou filme fino.



Figura 12 - Descrição esquemática do efeito do tamanho de grão na estrutura de domínio ferroelétrica [26].

Outro efeito associado ao tamanho de partícula é a mudança de um comportamento ferroelétrico normal para um comportamento ferroelétrico com características relaxoras. No estudo do sistema $PbTiO_3$ nanocristalino [38], foi mostrado que para tamanho de partículas de aproximadamente 80 nm, o

coeficiente de difusidade (Equação 2) é igual a 1,0, enquanto que para tamanho de partícula em torno de 30 nm, é igual a 1,5. No estudo de Ziebert *et al* [39] para o sistema $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$, foi mostrado que tamanho de partículas inferior a 100 nm causam um coeficiente de difusidade igual a 2,0.

3. Objetivos

Este trabalho de mestrado tem como principal objetivo obter amostras nanoparticuladas do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT) com $x = 0,10, 0,15$ e $0,20$ e a partir desse material, produzir amostras cerâmicas e filmes finos nanoestruturados e caracterizar suas propriedades elétricas e estruturais. Para atingir esse objetivo, as nanopartículas para a produção das cerâmicas e uma solução para a deposição de filmes finos foram obtidas através do método dos precursores poliméricos. As amostras cerâmicas foram sinterizadas através do método convencional e através do método de prensagem e aquecimento simultâneo.

Espera-se com a realização deste trabalho verificar:

- a) o efeito do tamanho das partículas sobre a estrutura cristalográfica do material;
- b) o efeito do aumento da quantidade de lantânio em amostras nanoparticuladas em comparação com amostras microparticuladas de igual composição;
- c) verificar a possibilidade de obter amostras na forma de cerâmicas e na forma de filmes finos nanoestruturados;
- d) verificar o caráter ferroelétrico (normal ou relaxor) das amostras em função do tamanho das partículas, da quantidade de lantânio e do método de síntese utilizado.

4. Materiais e Métodos

4.1 Método de síntese utilizado na preparação do composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$

O composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (PLT) tem sido preparado por diferentes rotas de síntese, como reação do estado sólido, processo sol-gel e hidrotermal [2, 40, 41, 42] Neste trabalho, com intuito de explorar o efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades estruturais e elétricas do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$, fez-se o uso do método dos precursores poliméricos, também denominado método Pechini. Esse método tem sido utilizado com sucesso na preparação de diferentes compostos com estrutura perovisquita apresentando propriedades ferroelétricas tanto na forma de partículas nanométricas quanto na forma de filmes finos [43, 44, 45].

Por utilizar um controle da estequiometria em nível molecular, os métodos químicos são interessantes em razão de permitirem a obtenção de materiais em temperaturas mais baixas e com um grau superior de homogeneidade química [46]. Dentre os diferentes métodos químicos, pode-se citar o método sol-gel, que consiste basicamente na obtenção de um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos. A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um gel (difásico ou multifásico) origina a expressão sol-gel.

Segundo Kakihana [47], num estudo sobre a obtenção de óxidos pelo método de sol-gel, existem essencialmente três tipos diferentes de tecnologia sol-

gel ou gel: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos e rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

A rota de gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1 – 100 nm em um meio líquido para formar um “sol” que logo é convertido em um “gel”. Neste caso, a gelificação é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais do “sol”. Neste método, as interações interpartículas são interações físicas.

O segundo método (gel polimérico inorgânico) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas: de alcoóxidos metálicos estabilizados em um meio orgânico livre de água ou de quelatos metálicos estabilizados mesmo em solução aquosa.

O terceiro método (gel polimérico orgânico) baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions, distribuindo-os homogêaneamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas [48]. Um exemplo representativo desta abordagem do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini, o qual será tratado com mais ênfase por ser o método que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho [49].

O método dos precursores poliméricos é fundamentado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico. O processo de complexação ocorre com a reação em solução aquosa entre os sais metálicos e o

ácido carboxílico, em geral ácido cítrico, formando um citrato metálico, ilustrado na Figura 13 (a). A esta solução é adicionado um di-álcool, como o etilenoglicol. O grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produtos desta reação água e um produto dímero do éster. Esta reação ocorre sucessivamente e é formada então a cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação, cujo poliéster é ilustrado na Figura 13 (b). Neste processo, portanto, o ácido cítrico é um agente quelante e o etilenoglicol um agente polimerizante.

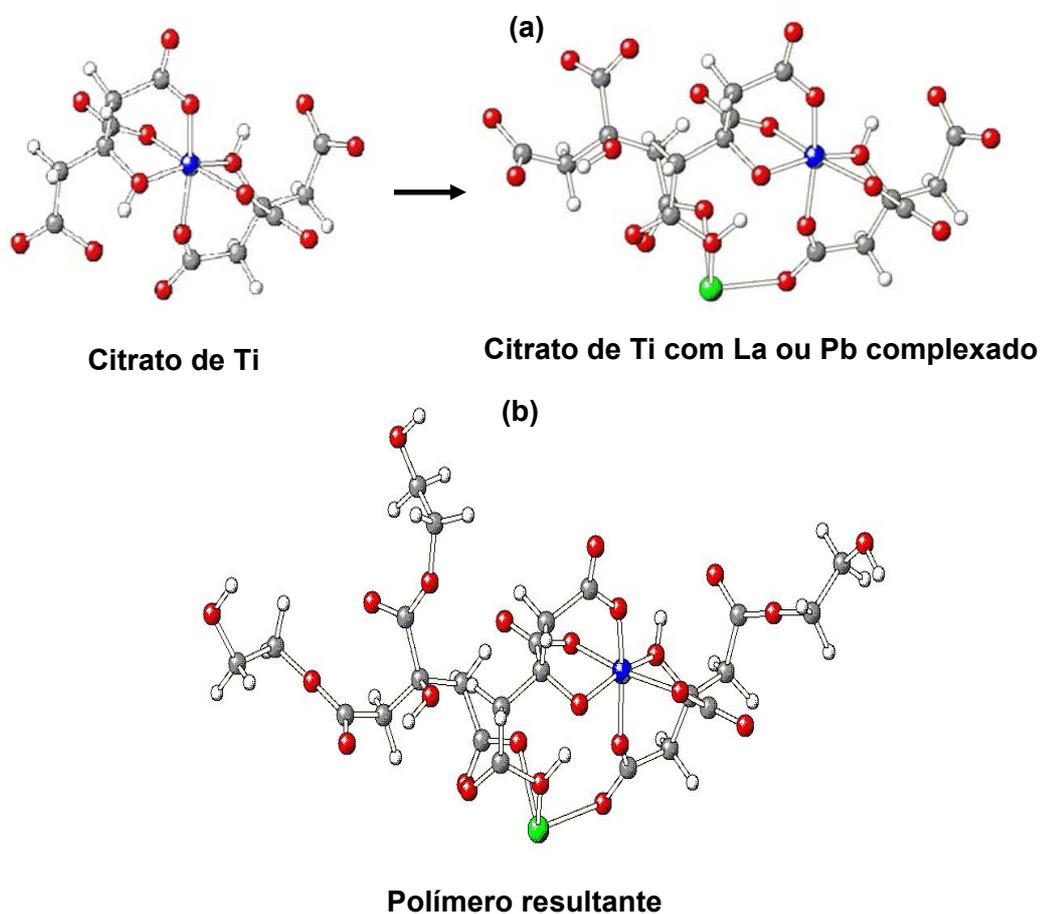


Figura 13 – Citrato metálico resultante da complexação do ácido cítrico com metais (a) e poliéster após reação de esterificação do citrato com etilenoglicol (b). As esferas azuis representam os átomos de Ti, as brancas os átomos de H, as vermelhas os átomos de O, as cinzas os átomos de C e as verdes os átomos de La ou Pb.

Posteriormente, o poliéster é submetido a tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação de material orgânico e água. Nesta etapa, existe a possibilidade da formação de uma fase intermediária de um carbonato misto dependendo dos íons metálicos presentes no poliéster [50, 51]. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subseqüentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado.

4.1.1 Reações envolvidas na obtenção das amostras do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$.

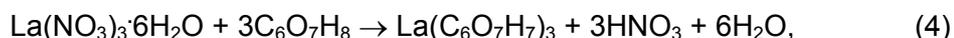
xLa_xTiO_3

No presente trabalho, as amostras de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ foram preparadas através do método dos precursores poliméricos utilizando, como precursores na complexação dos cátions, isopropóxido de titânio (IV) ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), nitrato de lantânio (III) hexahidratado ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e acetato de chumbo trihidratado ($(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$). O ácido cítrico monohidratado ($C_6O_7H_8 \cdot H_2O$) foi utilizado como agente quelante, enquanto que o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) foi utilizado como agente polimerizante.

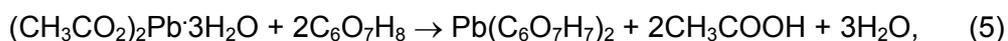
A complexação dos cátions foi realizada em solução aquosa, dissolvendo primeiramente o ácido cítrico e, em seguida, o sal constituinte do cátion. A complexação do titânio conduz à seguinte reação:



onde são formados o citrato de titânio ($Ti(C_6O_7H_7)_4$) como produto da reação e álcool isopropílico ($(CH_3)CHOH$) como subproduto. Na complexação do lantânio, a reação envolvida é:

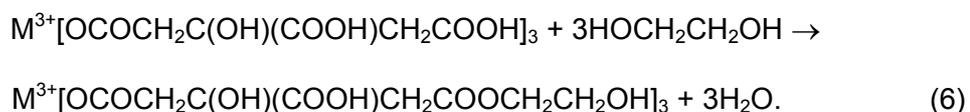


formando o citrato de lantânio ($\text{La}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_3$), ácido nítrico (HNO_3) e água. Para a complexação do chumbo, ocorre a reação:

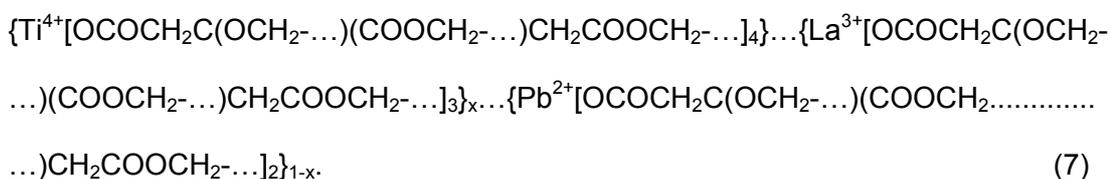


com a formação do citrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_2$), ácido acético (CH_3COOH) e água.

A mistura desses complexos metálicos (citratos metálicos) juntamente com o etilenoglicol resulta na reação de esterificação:



A reação de esterificação ocorre continuamente até a formação da cadeia polimérica. Baseado nas reações descritas anteriormente, as seguintes unidades básicas podem ser formadas na cadeia polimérica, com os cátions inseridos nela na proporção molar de modo a originar a composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$:



Portanto, os principais compostos orgânicos contidos na resina são álcool, ácido acético, ácido nítrico, poliéster e água.

4.1.2 Preparação das resinas e das amostras na forma de pó calcinadas de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

A solução precursora contendo os cátions metálicos foi preparada nas composições com x igual a 0,10 (PLT10), 0,15 (PLT15) e 0,20 (PLT20). Para tanto, foi preparada uma solução aquosa de citrato de titânio, na qual o ácido cítrico é dissolvido inicialmente em água, seguido da adição do isopropóxido de titânio. Este

procedimento foi realizado em constante agitação a uma temperatura de aproximadamente 70 °C.

Separadamente, foi realizada a dissolução em água de ácido cítrico para a complexação dos cátions La^{+3} e Pb^{+2} . A esta solução, foram adicionados o nitrato de lantânio hexahidratado e o acetato de chumbo trihidratado, nesta ordem, a uma temperatura de aproximadamente 70 °C sob agitação constante. A escolha por estes reagentes se dá pelo fato destes serem solúveis em água e pela fácil eliminação dos íons nitrato e acetato.

A solução contendo citrato de titânio foi então adicionada à solução com citrato de lantânio e citrato de chumbo, de maneira que a relação metal:ácido cítrico fosse de 1:3 em mol. O próximo passo foi o ajuste do pH com hidróxido de amônio (NH_4OH) para a prevenção da precipitação do citrato de chumbo. Entretanto, grande quantidade de hidróxido de amônio pode favorecer o surgimento de precipitados de um sal de citrato misto de fórmula $(\text{NH}_4)\text{-Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [52]. Rangel em seu trabalho afirma que pH igual a 6 é suficiente para eliminar precipitados e obter o material $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ livre de aglomerados [53]. Contudo, isto não foi verificado e apenas em pH igual a 5 a resina se manteve estável por semanas, não sendo observada a formação de precipitados. Assim, após a adição da solução com citrato de titânio, o pH foi ajustado em 5. Também foi preparada uma solução de composição 10% molar de La sem a adição de NH_4OH mas com uma quantidade de ácido cítrico superior a relação 1:3 em mol referida anteriormente para avaliar o efeito da adição de NH_4OH no processo de pirólise da cadeia polimérica que foi formada como é descrito a seguir.

Com a solução ainda sob agitação, foi adicionado etilenoglicol na proporção de 40:60 em massa com relação ao ácido cítrico a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Através deste procedimento, ocorreu uma reação de poliesterificação. Em seguida, foi elevada a temperatura da solução para 150 °C

para a eliminação de água, formando uma resina polimérica, contendo os cátions metálicos. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados, seus respectivos fornecedores e graus de pureza.

Uma vez obtidas as resinas poliméricas PLT, foram realizados alguns processos para a obtenção do material de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e posterior caracterização. Os filmes finos deste material foram depositados a partir das resinas PLT por *spin coating*, cujo procedimento é descrito no item 4.3.

Para a obtenção das amostras na forma de pó, as resinas PLT foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico à 400 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min durante quatro horas para eliminação de parte da cadeia polimérica. Em seguida, as amostras foram calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C à uma taxa de 10 °C/min durante duas horas. A composição sem a incorporação de lantânio (PLT00) foi também preparada com a finalidade de comparar com as amostras PLT na forma de pó calcinadas. A Figura 14 mostra de forma sucinta o processo de síntese das resinas PLT e a Figura 15 apresenta um fluxograma indicando os tratamentos térmicos utilizados na calcinação das amostras PLT na forma de pó. As amostras calcinadas à 900 °C foram utilizadas na obtenção das amostras cerâmicas, como pode ser observado no item 4.2.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na obtenção da resina PLT.

Reagentes	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio (IV)	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	Alfa Aesar	97
Acetato de chumbo trihidratado	$(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$	Aldrich	99
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,9
Ácido cítrico monohidratado	$C_6O_7H_8 \cdot H_2O$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Aldrich	99

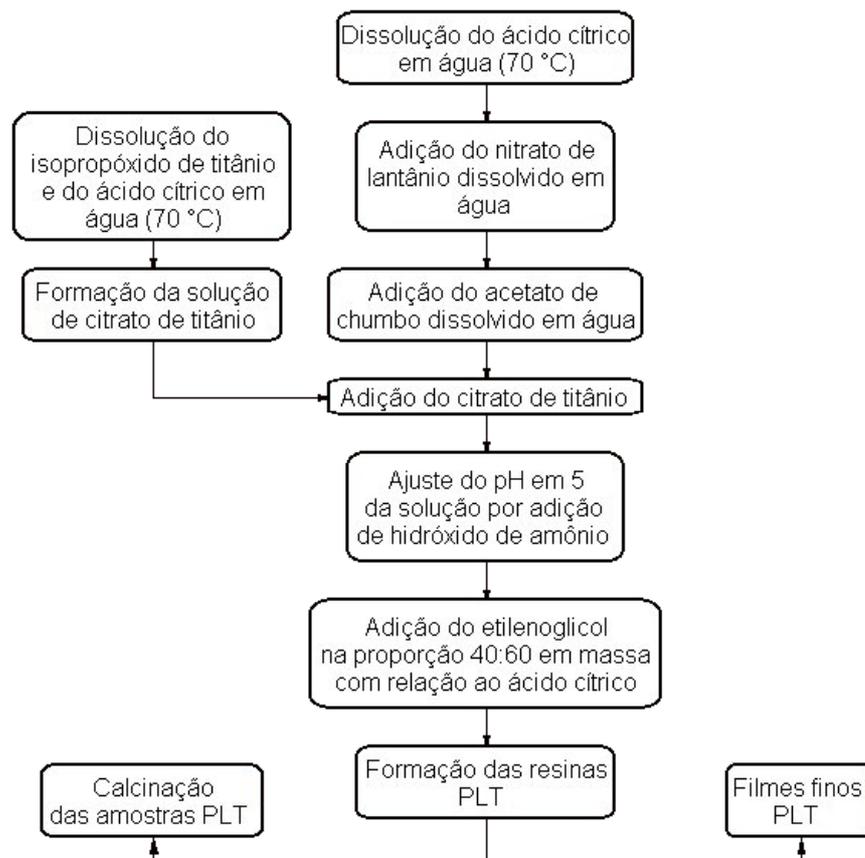


Figura 14 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese das resinas PLT.

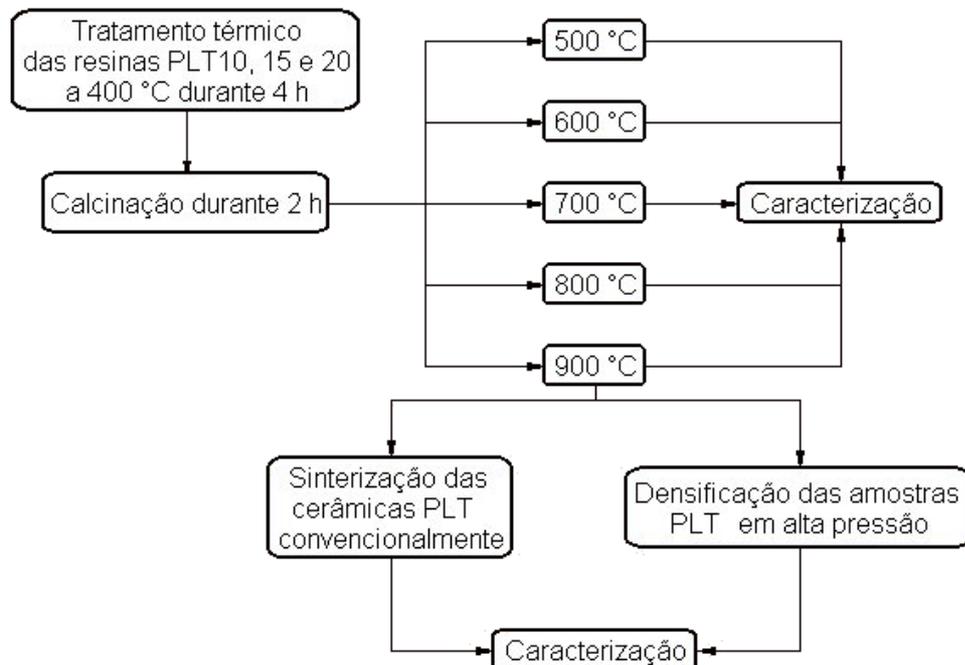


Figura 15 – Fluxograma do processo de calcinação das amostras PLT na forma de pó.

4.2 Obtenção de amostras cerâmicas de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$

4.2.1 O Processo de Sinterização

O processo de sinterização consiste no tratamento térmico de pó compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo [54]. A principal força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, que atua em nível atômico por meio das diferenças de curvaturas que ocorrem nas superfícies das partículas. Isso pode ser conseguido reduzindo a área superficial das interfaces do compactado (crescimento do grão), e também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia, ou seja, sólido com sólido (densificação). Assim, da combinação do crescimento de grão e densificação, obtém-se as variações microestruturais que levam ao processo de sinterização.

São cinco as variáveis importantes neste processo:

- temperatura de processamento;
- tempo utilizado em cada processo;
- tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico inicial;
- composição do sistema, incluindo aditivos e atmosfera;
- controle de pressão para casos onde é usado prensagem a quente ou controle de atmosfera.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização pode ser dividido em três estágios: o inicial, no qual ocorre a formação dos contornos de partícula, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados; o intermediário, quando ocorre um grande fechamento de poros acompanhadas de uma alta taxa de densificação; e o estágio final, onde ocorre um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena taxa final de densificação.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de defeitos através do contato (pescoço) formado entre as partículas. Esse fluxo de defeitos é diretamente proporcional ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação do pescoço. O movimento dos átomos se dá por um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas às superfícies de diferentes curvaturas e por diferenças nas concentrações de vacâncias. São vários os mecanismos de transporte de massa que contribuem para a sinterização, entre eles: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de partículas, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação desses processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força motriz é a redução da energia livre total do sistema [55].

4.2.2 Processo convencional de sinterização das cerâmicas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$

As amostras na forma de pó previamente calcinadas a 900 °C durante duas horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foram utilizadas na preparação das amostras cerâmicas PLT sinterizadas convencionalmente em forno elétrico. As amostras tratadas nesta temperatura de calcinação foram utilizadas na obtenção das amostras sinterizadas pois se mostrou ser a mais adequada na obtenção de amostras cerâmicas mais densas.

Para a preparação das cerâmicas sinterizadas, as amostras na forma de pó calcinadas previamente a 900 °C foram maceradas em almofariz de ágata e então submetidas a uma prensagem uniaxial de 100 kgf/cm² (10 MPa) e conformadas em um pastilhador com diâmetro de 12,5 mm. A espessura das amostras conformadas neste pastilhador foi igual a 1,4 mm. A densidade relativa das amostras apenas conformadas apresentou um valor em torno de 49%. A densidade relativa é a relação percentual entre a densidade aferida experimentalmente e a densidade

teórica obtida através dos parâmetros de rede calculados por difração de raios X, cujos resultados são apresentados no item 5.2.1.2.

De forma a evitar a volatilização do chumbo nas amostras durante o processo de sinterização, foi adotado um procedimento que consiste em manter as amostras fechadas num cadinho de alumina durante todo o processo [56]. A vedação do cadinho é utilizando uma pasta composta de pó de zirconato de chumbo e uma quantidade de álcool polivinílico suficiente para tornar esta mistura moldável para vedação, como está ilustrado na Figura 16. O zirconato de chumbo é utilizado para esse fim em razão de sua capacidade em volatilizar PbO mais facilmente que o próprio PLT no intervalo de temperatura no qual ocorre a sinterização. Neste intervalo, ocorre a precipitação de ZrO_2 e a eliminação de PbO, levando a formação de uma atmosfera rica em PbO dentro do cadinho em que a amostra está condicionada. Assim, a volatilização de Pb na amostra é reduzida, evitando grandes alterações na estequiometria do sistema.

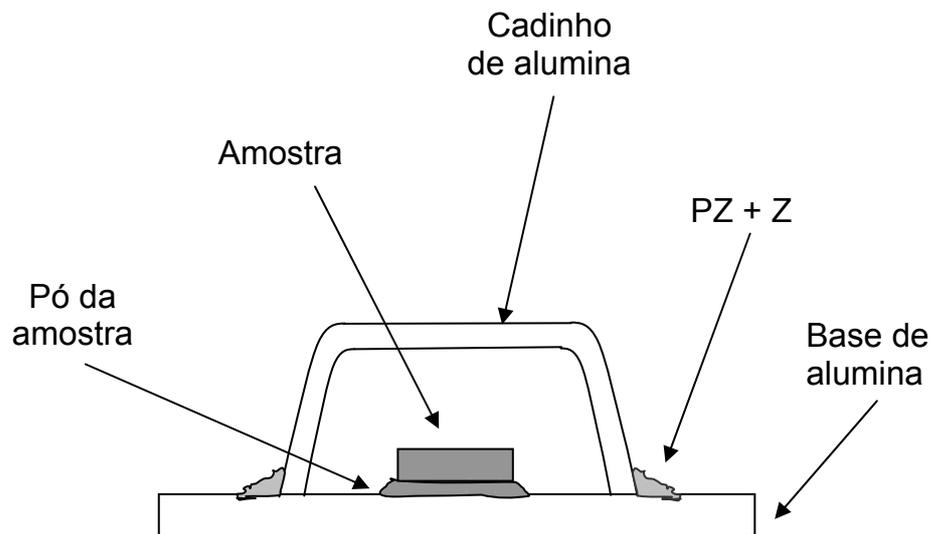


Figura 16 - Esquema ilustrativo do procedimento de sinterização para evitar perdas de Pb na estequiometria da amostra.

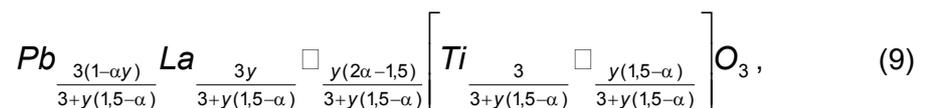
O zirconato de chumbo foi preparado a partir de óxido de chumbo (PbO) e dióxido de zircônio (ZrO₂) na proporção de 1:1 em mol dos cátions, mais 10% em massa de ZrO₂ (PZ + Z). Sobre a amostra dentro do cadinho foi colocada uma certa quantidade de pó da própria amostra de modo a evitar qualquer alteração composicional provocada pelo contato da amostra com a placa de alumina.

A medida de densidade das amostras cerâmicas foi realizada considerando o método de Arquimedes, o qual utiliza como fundamento o princípio do empuxo. Nesta técnica, a densidade é calculada a partir da equação:

$$\rho_s = \frac{m}{m - m_l} \rho_l, \quad (8)$$

onde m é a massa da amostra, m_l é a massa da amostra aferida com a amostra submersa num líquido e ρ_l é a densidade do líquido. Nesta medida, água foi utilizada como líquido.

No sistema Pb_{1-x}La_xTiO₃, os raios dos cátions La⁺³, Pb⁺² e Ti⁺⁴ são 1,32 Å, 1,49 Å e 0,61 Å, respectivamente, e desta forma, comparado com o cátion La⁺³, o cátion Pb⁺² é 10% maior, enquanto que o raio do Ti⁺⁴ é menor que a metade do raio do cátion La⁺³. Assim, é menos provável que os cátions La⁺³ substituam os cátions Ti⁺⁴. Isto significa, portanto, que a substituição ocorre preferencialmente no sítio A. Para manter a neutralidade de cargas do material em razão da diferença entre as valências dos cátions Pb⁺² e La⁺³, deve ocorrer a formação de vacâncias neste sítio. Hunnings *et al.* [40], num estudo da distribuição de vacâncias, verificaram que o sistema Pb_{1-x}La_xTiO₃ pode ser descrito pela equação:



onde \square é uma vacância e α é um fator de eliminação de Pb que compreende valores entre 1,50 (vacância apenas no sítio A) e 0,75 (vacância apenas no sítio B).

A densidade relativa é uma relação entre densidade medida experimentalmente pelo método de Arquimedes (ρ_s) e entre a densidade teórica (ρ_x). A densidade teórica foi calculada em função dos parâmetros de rede obtidos através dos resultados da técnica de difração de raios X apresentados na seção 5.3.2 e em função da massa molar de cada composição considerando a condição de eletroneutralidade apresentada na Equação 9 em que somente são consideradas vacâncias no sítio A..

A sinterização convencional foi realizada durante duas horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. em temperaturas determinadas através de análise dilatométrica, cujos resultados são apresentados no Anexo A. A Tabela 2 apresenta a temperatura de sinterização para cada amostra e suas respectivas densidades relativas.

Tabela 2 - Temperatura de sinterização e densidade relativa para amostras PLT obtidas através do processo de sinterização convencional.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	ρ_s/ρ_x (%)
PLT10	1230	99,2
PLT15	1230	100,5
PLT20	1240	99,6

Os valores de densidade apresentados na Tabela 2 estão em bom acordo com os valores obtidos por outros autores que prepararam essas mesmas composições através do método de reação de estado sólido [2, 56]. Os valores de densidade relativa superiores a 100% são atribuídos a um excesso na composição nominal de chumbo, possivelmente não eliminado durante o processo de sinterização [56].

4.2.3 Processo de sinterização de cerâmicas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ sob alta pressão

Além da sinterização convencional em forno elétrico e com controle de atmosfera, foi realizada uma sinterização com prensagem e aquecimento simultâneo [57].

Esta prensagem foi efetuada utilizando câmaras do tipo “bigornas” com uma geometria toroidal, conhecidas como câmaras toroidais. Possuem um volume útil de até 20 cm³ e são colocadas em uma prensa hidráulica que permite gerar forças de até 1000 tonf. Neste sistema consegue-se obter pressões de até 8,0 GPa. Entre as “bigornas” é colocada uma cela de pressão que é a região que será comprimida pelas “bigornas”, compreendendo um contêiner cilíndrico, onde se coloca a amostra, uma gaxeta de material cerâmico (onde é colocado o contêiner com a amostra) e outras peças. Neste sistema a pressão local varia de uma forma difícil de ser expressa analiticamente, sendo impossível calculá-la simplesmente dividindo a força aplicada pela área da amostra. São então usados sensores de pressão colocados junto à amostra, por meio dos quais pode-se inferir a pressão através de um sinal elétrico (variação de resistência elétrica).

Para processamentos em alta pressão e temperatura ambiente neste sistema, a amostra é confinada num contêiner de chumbo, que é um meio transmissor de pressão quasi-hidroestático. Para processamentos em alta pressão e alta temperatura, a amostra é confinada numa camisa de nitreto de boro (BN) e este conjunto é colocado num contêiner de grafite, que funciona como um forno aquecedor por onde se faz passar uma corrente elétrica. A medida de temperatura é realizada colocando um termopar junto à amostra.

A amostra PLT20 foi submetida a este tipo de sinterização em três condições diferentes de temperatura: ambiente, 400 °C e 800 °C. Em todas elas, foi aplicada uma pressão de 7,7 GPa por 10 minutos com o mesmo pó utilizado na

sinterização convencional, ou seja, o pó PLT20 calcinado à 900 °C por duas horas a taxa de aquecimento de 10°C/min.

Os valores de densidade relativa para a amostra cerâmica de composição PLT20 prensada à temperatura ambiente, à 400 °C e à 800 °C foram 93,9%, 98,8% e 100,5% respectivamente. A escolha por esta composição foi motivada em razão de que medidas de difração de raios X mostraram que a estrutura dessa amostra apresentava características de uma estrutura cúbica e que, portanto, poderia apresentar um comportamento relaxor. Nesse procedimento de sinterização a alta pressão e baixa temperatura, são minimizados processos de crescimento de grão se comparado com a sinterização convencional. Como têm sido apresentado na literatura, para sistemas cujo tamanho de partículas são similares, espera-se obter uma cerâmica relaxora para a composição $Pb_{0,80}La_{0,20}TiO_3$ a partir de partículas cristalinas nanométricas [38, 39]. Este comportamento tem sido atribuído a ao surgimento de nanodomínios quando o tamanho de partículas é da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Como foi abordado na seção 2.6, a presença de nanodomínios é observada em materiais ferroelétricos relaxores.

Na Figura 17 é apresentada uma fotografia da amostra cerâmica de composição PLT20 em cinco situações: (a) pó calcinado à 900 °C conformado como pastilha, (b) cerâmica sinterizada convencionalmente, (c) cerâmica sinterizada sob pressão a temperatura ambiente, (d) à 400 °C e (e) à 800 °C. Observa-se que a amostra sinterizada sob pressão em temperatura ambiente tem uma coloração amarela um pouco mais escura que o pó calcinado à 900 °C. Isso não é observado nas amostras sinterizadas sob pressão e aquecimento. Elas apresentam uma coloração negra, aparentemente resultado do processo de redução ou metalização destas amostras.

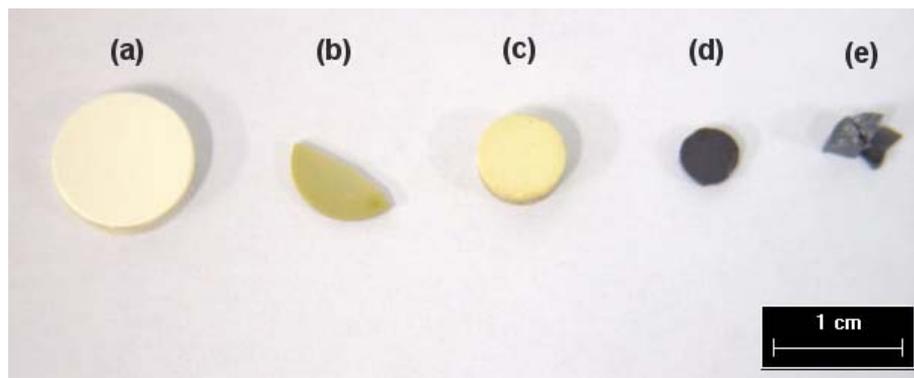


Figura 17 – Amostras PLT20 em cinco configurações diferentes.

4.3 Deposição de filmes finos $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Filmes finos são definidos como uma cobertura contínua de um material em estado sólido sobre um determinado substrato (escolhido de acordo com as necessidades e aplicações) com espessura de até $1 \mu\text{m}$ [48]. Filmes finos com espessura superiores a $1 \mu\text{m}$ são denominados como filmes de camadas espessas.

Vários métodos têm sido empregados na deposição de filmes finos. Estas técnicas podem ser classificadas como métodos físicos ou métodos químicos. Os métodos físicos são caracterizados pela deposição do material na forma de vapor e compreendem as técnicas de *laser ablation*, *sputtering* (rf e feixe de elétrons) e o método de deposição química de vapor organometálico (MOCVD), enquanto que os métodos químicos, cuja deposição é realizada na fase líquida do material, se resumem na decomposição de organometálicos (MOD) e nos métodos sol-gel [48].

O método dos precursores poliméricos também permite a deposição de filmes finos por *spin* ou *dip coating* e entre suas vantagens sobre os outros métodos de obtenção incluem o baixo custo, homogeneidade da composição química, alta pureza, processamento a baixas temperaturas e possibilidade de recobrimento de grandes áreas do substrato.

Para a preparação de amostras de PLT na forma de filmes finos, inicialmente a resina deste sistema teve sua viscosidade ajustada de maneira a possuir um valor de 10 cP. Este ajuste foi realizado por evaporação e adição de água.

Os filmes finos obtidos neste trabalho foram depositados sobre um substrato de quartzo (SiO_2). Para a limpeza do substrato, foi utilizada uma solução de sulfocrômica, na qual o substrato foi imerso por um minuto, seguido de lavagem com água e secagem a jato de ar. A deposição foi realizada via *spin coating* por meio de um aparelho Headway Research Inc. Foram depositadas três camadas onde o processo de deposição de cada camada é dividido em dois estágios: inicialmente, o material é depositado e submetido à rotação em velocidade de 300 rpm por 10 s e logo em seguida nova rotação a 3000 rpm por 30 s. A cada camada depositada, o filme foi aquecido em placa de aquecimento por 15 minutos a 150 °C e submetido a tratamento térmico a 400 °C por 4 horas e a 550 °C por 2 horas e taxas de aquecimento de 1 °C/min e 5 °C/min respectivamente.

Será feita uma análise da microestrutura, estrutura cristalina e espessura dos filmes obtidos.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria

A análise térmica das resinas PLT foi realizada por meio das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e termogravimetria (TG). Esta caracterização visou inferir acerca dos processos de decomposição dos compostos orgânicos e cristalização. Este procedimento foi realizado em um aparelho Netzch STA 409C sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento de 5 °C/min tendo alumina (Al_2O_3) como material

de referência durante a análise térmica. Para este tipo de análise, as resinas PLT foram secas por 15 dias a 120 °C. Com o intuito de verificar a influência do hidróxido de amônio no processo de pirólise dos compostos orgânicos e cristalização, a resina PLT10 preparada sem a adição de NH₄OH também foi analisada, tendo sua secagem em tratamento térmico a 80 °C por 15 dias.

4.4.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma técnica extremamente útil para o estudo de materiais cristalinos. Esta técnica permite o estudo da estrutura cristalina a longa distância, podendo ser determinados seus parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, além de uma análise quantitativa de fases e avaliação do grau de cristalinidade.

Neste trabalho, a técnica de DRX foi empregada para análise do pó das amostras calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C bem como na análise das cerâmicas PLT sinterizadas convencionalmente e em alta pressão, as quais foram trituradas na forma de pó para realizar estas medidas. Os filmes finos também foram analisados por esta técnica. As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU200B utilizando radiação K_α do cobre (50Kv, 100 mA, 1,5405 Å).

Os dados referentes a parâmetros de rede e tamanho de cristalitos foram obtidos por meio de refinamento dos difratogramas de raios X pelo método Rietveld [58, 59, 60]

O refinamento calcula o difratograma ponto a ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. Durante o processamento dos dados, são refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não instrumentais (aqueles advindos de parâmetros instrumentais). Assim, o uso de

um padrão de estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade faz-se necessário. Uma das grandes vantagens deste método é que ele permite refinar simultaneamente e com grande precisão a posição atômica, os parâmetros de ocupação de sítio, os parâmetros do retículo, os parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), além do *background*, existência de uma fase amorfa e o ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra.

No método Rietveld, o refinamento chega ao fim quando o difratograma calculado é o mais próximo possível do difratograma observado e nesta situação, como em todos os processos que utilizam o método dos mínimos quadrados, o quadrado da diferença é mínimo. E para avaliar a qualidade do refinamento são calculados alguns parâmetros estatísticos e entre eles os principais são R_{Bragg} e χ^2 . O R_{Bragg} é uma porcentagem obtida em função das intensidades e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado. É descrito por:

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \frac{\sum_h |I_{\text{obs},h} - I_{\text{calc},h}|}{\sum_h |I_{\text{obs},h}|}, \quad (10)$$

onde $I_{\text{obs},h}$ e $I_{\text{calc},h}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para o h-ésimo ponto. O χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2, \quad (11)$$

onde R_{exp} é uma análise estatística dos dados com intenção de se prever o valor final do refinamento e R_{wp} é o parâmetro ponderado e indica quão bom foi o refinamento. Quanto mais próximo R_{exp} estiver de R_{wp} , melhor será o refinamento. Assim, quanto mais próximo de 1 estiverem R_{Bragg} e χ^2 , maior qualidade terá o refinamento.

O programa utilizado no refinamento dos dados de difração de raios X das amostras PLT foi o FullProf 2000 [61]. Os refinamentos de todas as amostras foram

iniciados considerando como modelo a estrutura do PbTiO_3 no grupo espacial $P4mm$ publicado por Glazer *et al.* [62].

4.4.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman, basicamente, consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Quando um feixe de luz monocromático é espalhado pelas moléculas de um composto, verifica-se que uma pequena parte da luz espalhada tem uma frequência que difere da radiação incidente.

O espectro Raman é observado quando um feixe de luz intenso de radiação monocromática atravessa uma amostra que contém moléculas suscetíveis a sofrerem uma alteração em sua polarizabilidade molecular à medida que vibrem. A variação da polarizabilidade da amostra ocorre na contração e alongamento alternados da densidade eletrônica. Desta variação resulta a modulação da luz espalhada na frequência de vibração. Desta forma, o dipolo oscilante induzido irradia não apenas na frequência da luz incidente, mas também nas frequências correspondentes à soma e à diferença daquela frequência em relação às frequências vibracionais moleculares.

Os espalhamentos causados pelas colisões dos fótons incidentes com as moléculas da amostra podem ser classificados em três maneiras diferentes [63]:

- elástico com a mesma energia do fóton incidente (Rayleigh);
- inelástico com perda de parte da energia do fóton incidente (Stokes);
- inelástico e com espalhamento em uma energia maior do que o fóton incidente (Anti-Stokes).

A maior parte das colisões dos fótons incidentes com as moléculas do material são elásticas. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem alteração de frequência. Entretanto, cerca de uma em cada um milhão de colisões é

inelástica e envolve uma troca quantificada de energia entre as moléculas e o fóton incidente. No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$, passa de um estado intermediário que não precisa ser um estado estacionário da molécula e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado e_v . O fóton espalhado ($h\nu_0 - e_v$) terá energia menor que o incidente. No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado vibracionalmente excitado e após a interação, a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. Os tipos de espalhamento estão representados esquematicamente na Figura 18.

No espalhamento Stokes, assim como no Anti-Stokes, o deslocamento da frequência da radiação Raman espalhada varia proporcionalmente com a energia vibracional que intervém na transição. Assim, o espectro Raman ocorre na forma de uma série de frequências discretas, situadas simetricamente acima e abaixo da frequência incidente, segundo um modelo característico da molécula. O deslocamento é independente da frequência da luz incidente, mas a intensidade da radiação espalhada varia com a frequência.

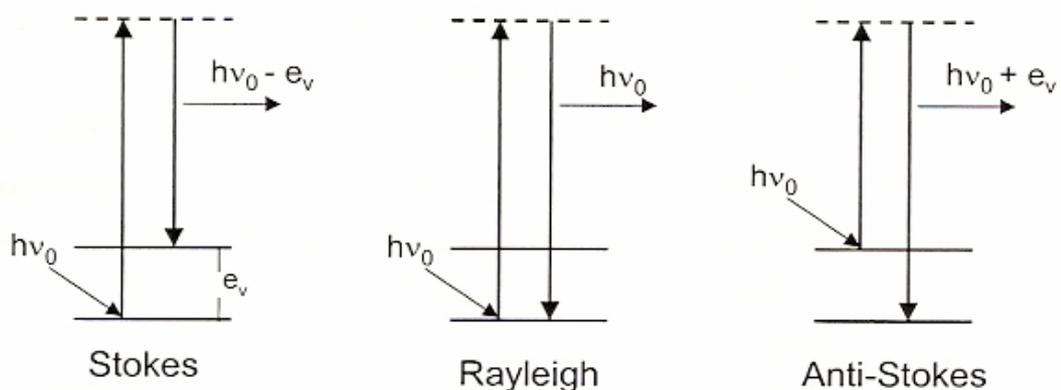


Figura 18 – Representação esquemática dos tipos de espalhamento [63].

Como as transições Anti-Stokes são menos prováveis de ocorrer que as Stokes, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso e usualmente utilizado para estudos de espectroscopia.

4.4.3.1 Modos vibracionais do PbTiO₃

O titanato de chumbo na simetria tetragonal pertence ao grupo pontual C_{4v} , com fórmula tipo ABO_3 por cela. Em razão disto, o $PbTiO_3$ apresenta doze modos ópticos, os quais podem ser divididos em três modos de simetria A_1 , oito modos de simetria E e um modo de simetria B_1 [64]. De acordo com a direção de propagação do modo com respeito a sua polarização, os modos podem ser ópticos longitudinais (LO) ou ópticos transversais (TO). Para o grupo C_{4v} , os modos são denominados $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E(TO)$, $E(LO)$ e B_1 . Os modos de menor frequência ($E(TO_1)$ e $A_1(TO_1)$) são denominados *soft modes*. Na Figura 19 estão representadas esquematicamente as vibrações dos modos ópticos transversais.

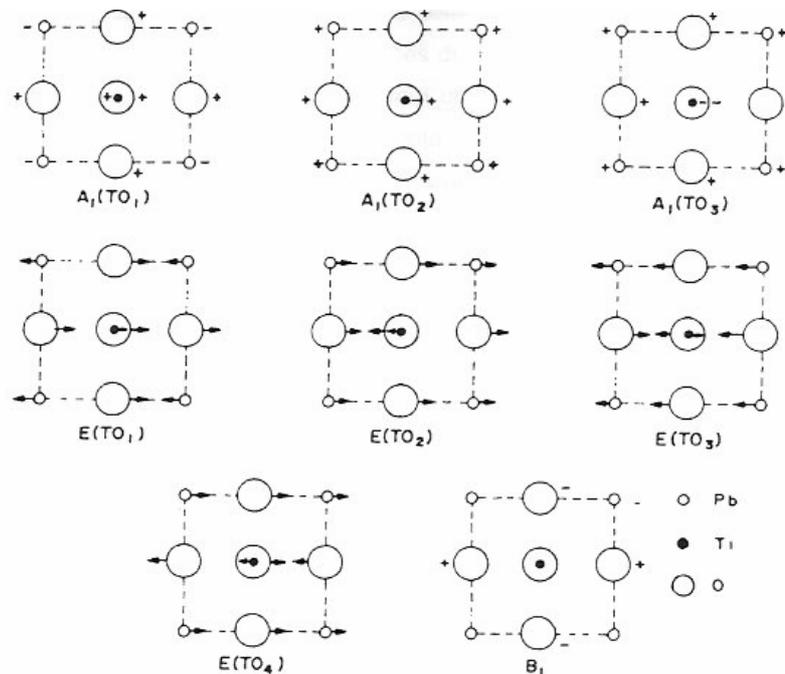


Figura 19 – Representação das vibrações dos modos ópticos transversais dos átomos de uma cela de $PbTiO_3$ projetados no plano x-y [65].

Os espectros Raman do sistema PLT foram realizados nas amostras na forma de pó em temperatura ambiente submetidas a vários tratamentos térmicos. Para tanto, foi utilizado um laser Coherent modelo INNOVA 70C Spectrum e um espectrômetro Jobin-Yvon U1000. A potência do laser e o comprimento de onda utilizados neste experimento foram de 5 mW e 514 nm, respectivamente.

4.4.4 Espectroscopia de absorção de raios X

Na espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*), um fóton de uma determinada energia atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto, como exhibe a Figura 20 para o titânio do material $Pb_{1-x}La_xTiO_3$. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível 1s, essa borda de absorção é chamada de K. A borda L corresponde à retirada de um elétron do nível $n = 2$ e a borda M corresponde ao nível $n = 3$ e assim por diante. Na verdade existem três bordas L, pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis 2s (borda L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}) e $2p_{3/2}$ (L_{III}). Analogamente, existem cinco bordas M.

Na Figura 20 pode-se observar as duas regiões principais do espectro: a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção. Para valores de energia logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo, o espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. Para energias do fóton maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo

com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como pode ser observado na Figura 20. Essas oscilações são chamadas de oscilações EXAFS e fornecem informações sobre a estrutura atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem) em torno do átomo absorvedor.

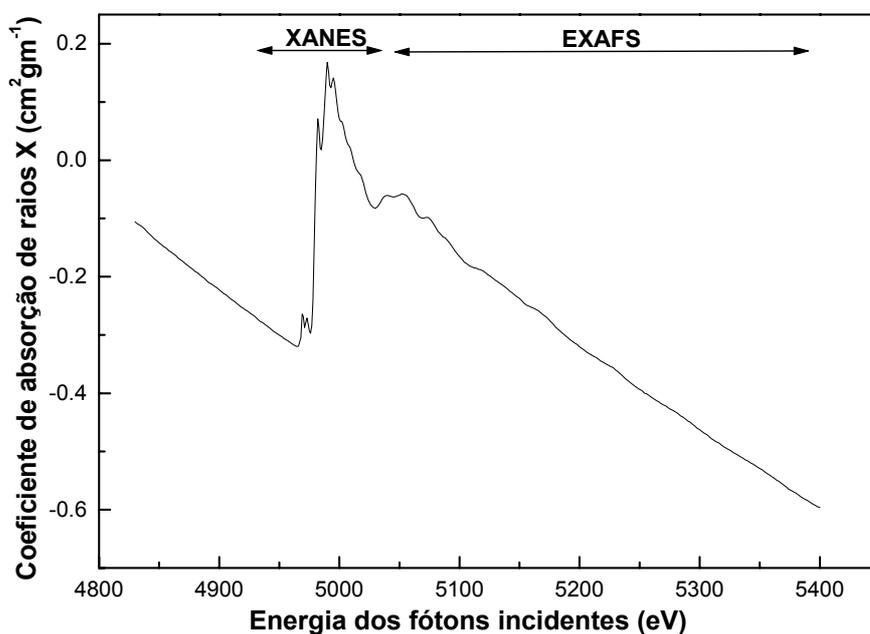


Figura 20 - Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio.

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local e de médio alcance de átomos em fases condensadas [2]. Em contraste com técnicas de difração de raios X, esta técnica não necessita da existência de ordem a longo alcance no sistema em estudo. Através da escolha da borda de absorção adequada, essa técnica fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor, sendo possível o uso desta ferramenta nos mais variados sistemas, desde sólidos amorfos e sistemas

dispersos assim como filmes finos e materiais cristalinos. Uma descrição mais detalhada sobre a origem das oscilações EXAFS, do espectro XANES e da análise de dados podem ser encontrada nas referências [66] e [2].

Os espectros de XAS das amostras PLT foram coletados na borda K do átomo titânio. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D04B-XAS1, localizado na cidade de Campinas-SP. A energia do anel é igual a 1,36 GeV e a corrente varia entre 120 e 200 mA. O monocromador utilizado durante os experimentos depende da energia da borda a ser analisada. Na borda do átomo de titânio, foi o Si (111). O modo de detecção utilizado foi o de transmissão utilizando-se câmaras de ionização. As amostras na forma de pó utilizadas nos experimentos de XAS foram obtidas em diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico.

Os espectros XANES da borda K do átomo de Ti para cada uma das amostras do sistema PLT foram obtidos entre 4910 e 5200 eV, com passo de 0,5eV. Nas medidas do espectro EXAFS, o intervalo de energia medido foi entre 4840 e 5400 eV, com passo de 2 eV. Este limite no intervalo se deve à presença da borda L_{III} do átomo de La em 5483 eV. Quatro aquisições foram feitas para cada amostra para melhorar a razão sinal/ruído. Para garantir a reprodutibilidade dos espectros XANES, a energia do monocromador foi checada usando uma folha de titânio metálico durante as aquisições.

A análise dos dados de EXAFS foi realizada em um microcomputador Macintosh utilizando um programa desenvolvido por Michalowiz [67], de acordo com procedimentos recomendados pelo “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*” [66]. Após a remoção e normalização da absorção atômica, obteve-se a transformada de Fourier da oscilação EXAFS, sendo o sinal EXAFS $\chi(k)$ multiplicado por k^3 . O intervalo em k nas medidas da borda K do átomo de titânio foi de 2,0-10 Å. Uma janela de corte do tipo *Kaiser* com $\tau = 2,5$ foi utilizada

em todos os casos. A energia da borda de absorção foi selecionada arbitrariamente no ponto de inflexão do espectro de absorção. A contribuição da primeira esfera de coordenação foi obtida através da transformada inversa de Fourier no espaço de distâncias e então ajustadas utilizando a fase e amplitude de retroespalhamento teóricas.

A interpretação qualitativa dos espectros XANES obtidos da borda K do átomo de titânio foi realizada utilizando-se o *software* desenvolvido por Michalowicz e Noinville [68]. Para comparações entre os diferentes espectros das diferentes amostras e diferentes temperaturas de calcinação, os espectros XANES tiveram o *background* removido e normalizado utilizando, como unidade, o ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização térmica

Nas Figuras 21, 22 e 23 são apresentadas às curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as resinas PLT10, PLT15 e PLT20 respectivamente. A partir da análise dessas curvas, nota-se que quase todos os eventos térmicos detectados são exotérmicos e ocorrem em intervalos de temperatura semelhantes para as três composições.

Os eventos exotérmicos referentes ao intervalo de temperatura entre temperatura ambiente até as temperaturas de 420 e 450 °C nas Figuras 21, 22 e 23 são correlacionados à evaporação dos compostos orgânicos presentes nas resinas, tais como ácido acético, álcool isopropílico, além de água, hidróxido de amônio, grupos NO_x e bem como da degradação da cadeia polimérica (liberação de grupos CO e CO_2). A partir de temperaturas entre 420 e 450 °C, observam-se picos exotérmicos sobrepostos, de maior intensidade que podem ser atribuídos à queima do restante do material orgânico que compõe a cadeia polimérica e ao processo de cristalização das amostras. A partir dessas curvas DSC pode-se afirmar que nas três composições não existem compostos orgânicos em temperaturas superiores à 550 °C para a amostra PLT10 e 510 °C para as amostras PLT15 e 20.

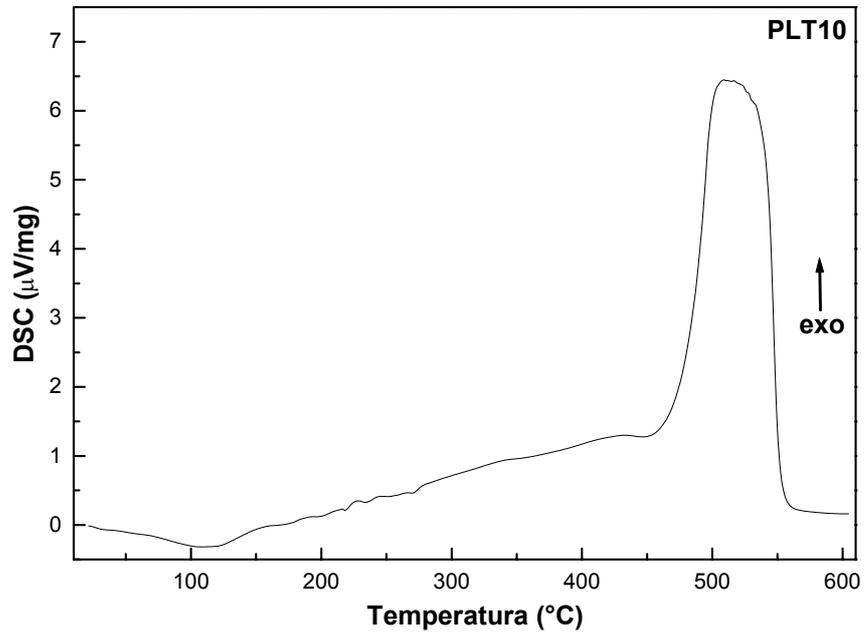


Figura 21 – Curva DSC da resina de composição PLT10.

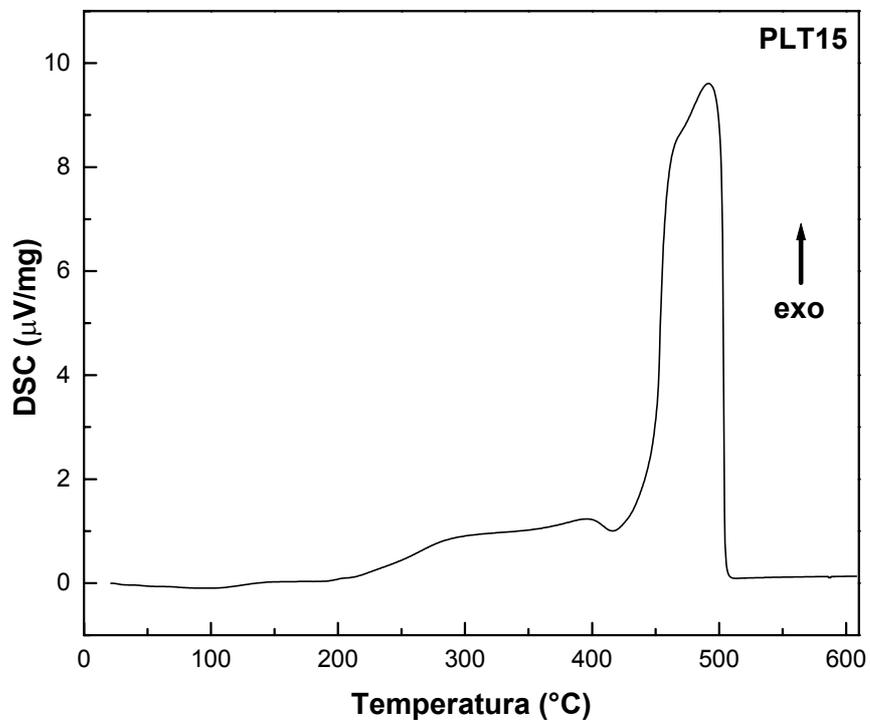


Figura 22 - Curva DSC da resina de composição PLT15.

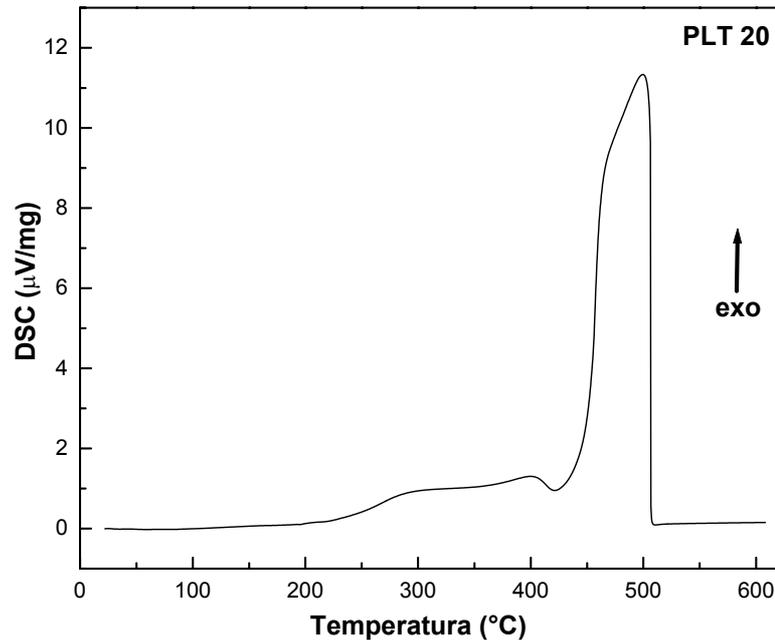


Figura 23 – Curva DSC da resina de composição PLT20.

A Figura 24 apresenta a curva DSC para a amostra PLT10 onde ao invés de utilizar o hidróxido de amônio na sua síntese (cuja adição tem a função de evitar a formação de precipitados), foi adicionada uma quantidade em excesso de ácido cítrico para evitar a formação de precipitados e a formação de uma resina mais estável. O comportamento desta curva difere-se das demais apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23 quando se comparam os intervalos de temperatura nos quais ocorrem os eventos exotérmicos. Os processos de evaporação de compostos, decomposição da cadeia polimérica e cristalização ocorrem em temperaturas menores. Em uma temperatura em torno de 440 $^{\circ}\text{C}$, verifica-se que já ocorreu o último evento térmico, possivelmente a cristalização. Baseado nestes resultados, pode-se afirmar que a ausência de hidróxido de amônio na síntese das resinas favorece a formação de uma cadeia polimérica menos estável em temperaturas inferiores.

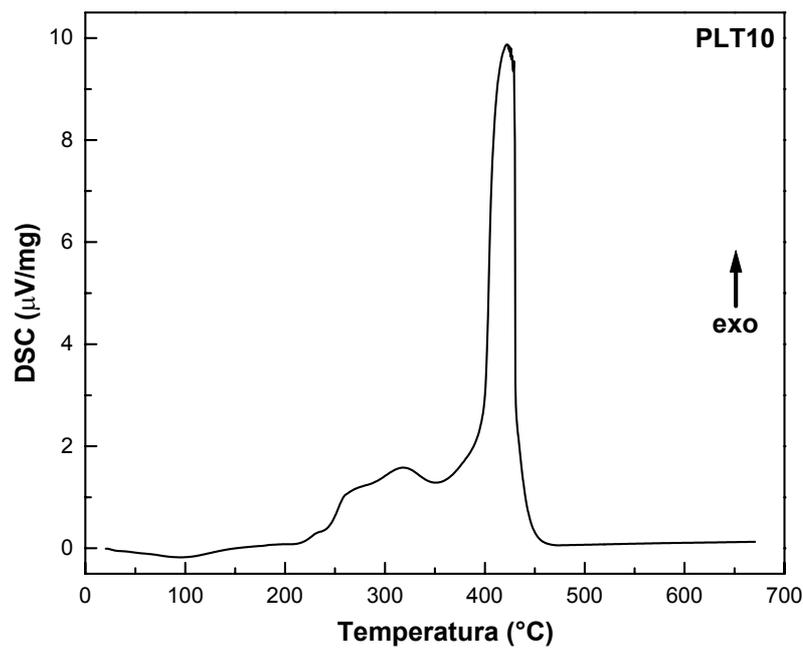


Figura 24 – Curva DSC da amostra PLT10 sem hidróxido de amônio em sua composição.

A perda de massa das resinas PLT10, PLT15 e PLT20 durante o aquecimento pode ser analisada a partir das Figuras 25, 26 e 27, respectivamente, onde são apresentados os dados colhidos através de análise termogravimétrica (TG). Nessas mesmas figuras também são apresentadas as derivadas das respectivas curvas termogravimétricas (DTG) em função da temperatura. A partir da curva DTG é possível definir os intervalos de temperatura nos quais ocorrem os eventos térmicos de perda de massa e, em função da faixa de temperatura, inferir sobre quais compostos são responsáveis pela perda de massa. A Tabela 3 apresenta a faixa de temperatura na qual ocorrem os eventos térmicos de perda de massa para as resinas PLT preparadas neste trabalho. Nota-se que as maiores perdas de massa decorrentes do processo de pirólise da cadeia polimérica ocorre entre 420 °C e 550 °C. É neste intervalo que todo o restante do composto orgânico será eliminado, restando apenas o composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$.

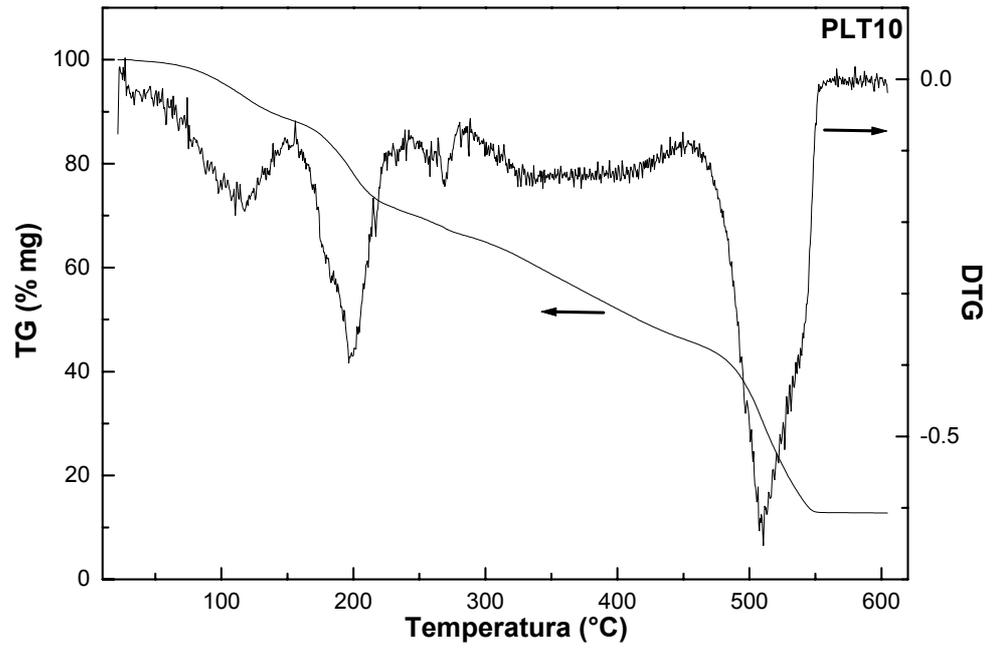


Figura 25 – Curva TG – DTG da resina de composição PLT10.

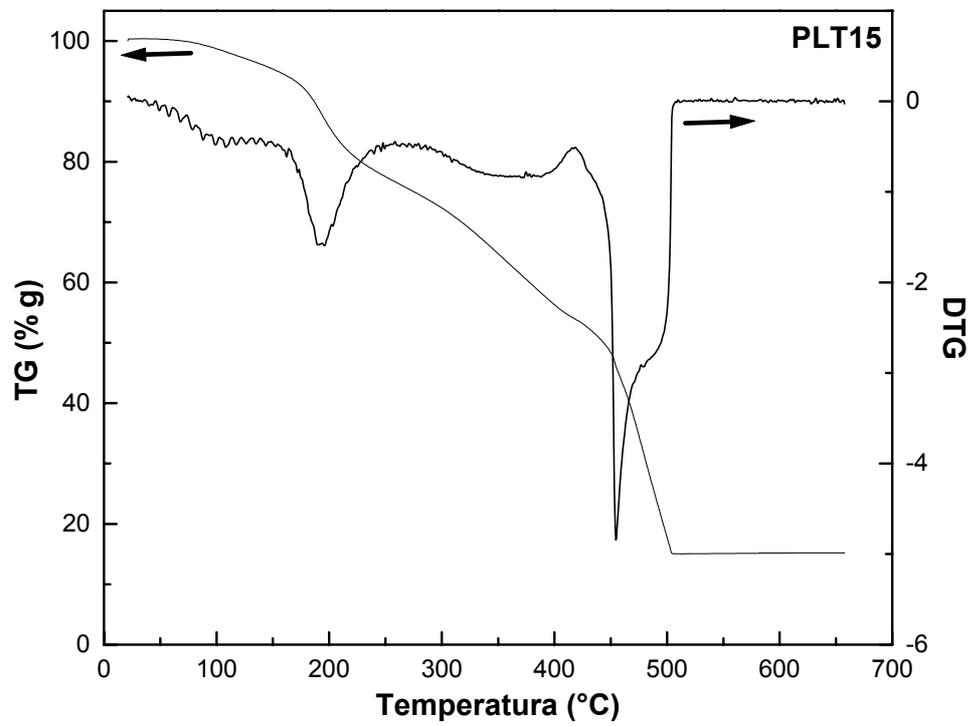


Figura 26 - Curva TG – DTG da resina de composição PLT15.

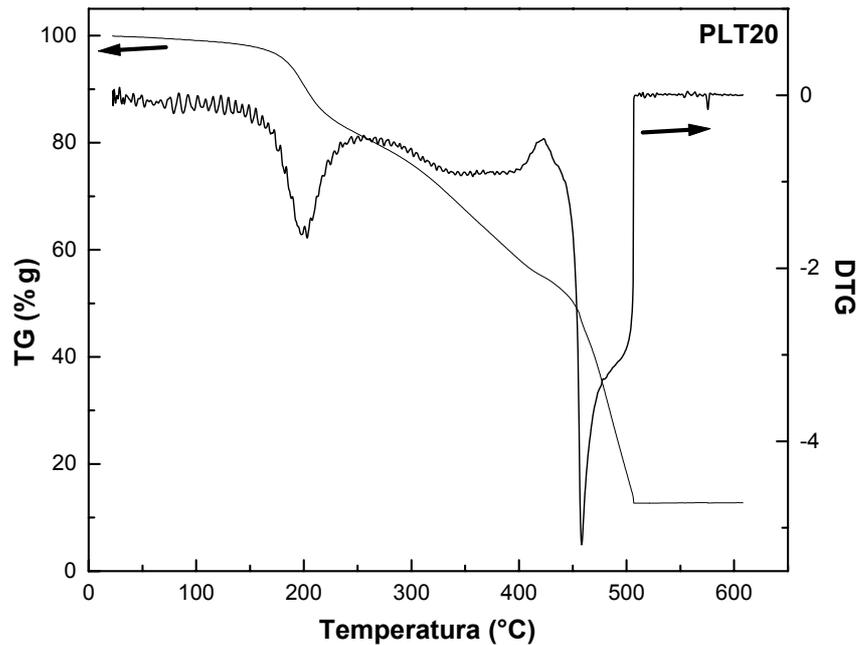


Figura 27 - Curva TG – DTG da resina de composição PLT20.

Na Figura 28 são apresentadas as curvas TG e DTG para a amostra PLT10 em cuja síntese não foi adicionado hidróxido de amônio mas adicionada uma quantidade em excesso de ácido cítrico. Na Tabela 4 constam os valores referentes à perda de massa e seus respectivos intervalos de temperatura para essa amostra. Como foram observados nas medidas de DSC, nessa amostra os eventos térmicos ocorrem em temperaturas inferiores se comparada com as amostras contendo NH_4OH em suas composições.

Rangel em seu trabalho também observou esse efeito em amostras do sistema PLT preparadas pelo método dos precursores poliméricos [53]. Este autor verificou que em amostras com valores de pH menores, a degradação da cadeia polimérica ocorre em temperaturas menores e que, em meio ácido, ocorre um afastamento dos grupos citratos, facilitando sua eliminação. Rangel também observou que um meio mais básico favoreceria a aproximação dos grupos citratos, promovendo mais reações do etilenoglicol com os grupos citratos, resultando numa cadeia polimérica mais estável.

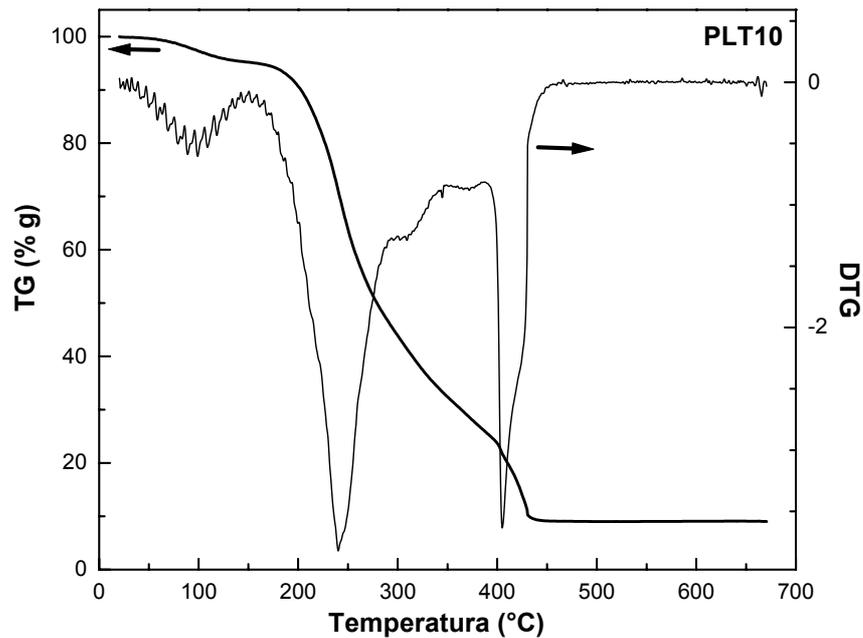


Figura 28 - Curva TG – DTG da resina da amostra PLT10 sem NH_4OH em sua composição.

Tabela 3 – Eventos térmicos de perda de massa para as resinas PLT.

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento térmico
PLT10	30 – 154	11,7	H_2O , NO_x , álcool, ácido acético, NH_4
	154 – 240	17,8	H_2O , NO_x , degradação do polímero
	240 – 283	4,4	
	283 – 456	20,6	degradação do polímero
	456 – 550	32,7	
	550 – 600	-	12,8% de massa residual = $\text{Pb}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{TiO}_3$
PLT15	30 – 159	5,7	H_2O , NO_x , álcool, ácido acético, NH_4
	159 – 266	17,9	H_2O , NO_x , NH_4 , degradação do polímero
	266 – 417	22,8	
	417 – 510	38,6	degradação do polímero
	510 – 600	-	15,1% de massa residual = $\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$
PLT20	30 – 160	2,5	H_2O , NO_x , álcool, ácido acético, NH_4
	160 – 260	16,8	H_2O , NO_x , NH_4 , degradação do polímero
	260 – 421	25,4	
	421 – 511	42,5	degradação do polímero
	511 – 600	-	12,8% de massa residual = $\text{Pb}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{TiO}_3$

Tabela 4 – Eventos térmicos de perda de massa para a resina PLT sem NH₄OH

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento térmico
PLT10 sem NH ₄ OH	30 – 160	5,1	H ₂ O, NO _x , álcool, ácido acético
	160 – 291	45,9	H ₂ O, NO _x , degradação do polímero
	291 – 347	10,5	
	347 – 391	12,9	degradação do polímero
	391 – 467	16,5	
	467 – 600	-	9,1% de massa residual = Pb _{0,90} La _{0,10} TiO ₃

5.2 Caracterização estrutural das amostras PLT calcinadas

5.2.1. Difração de raios X

5.2.1.1 Amostras PLT calcinadas em função da composição

As Figuras 29 e 30 mostram os difratogramas de raios X das amostras PLT10, 15 e 20 calcinadas, respectivamente, à 400 °C durante quatro horas e à 500 °C por duas horas; em ambos os casos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Como foi observado através das medidas de DSC para as três amostras contendo hidróxido de amônio em sua composição (Figuras 21 a 23), o último evento térmico exotérmico ocorre em uma temperatura próxima mas inferior à 520 °C. Como pode ser observado nos difratogramas apresentados nas Figuras 29 e 30, este evento pode ser também atribuído à cristalização do material. Nota-se na Figura 29 que as três composições tratadas à 400 °C são amorfas, ao passo que as amostras calcinadas à 500°C são cristalinas. Desta forma, pode-se afirmar que a cristalização das amostras do sistema Pb_{1-x}La_xTiO₃ ocorre em temperaturas entre 400 e 500 °C.

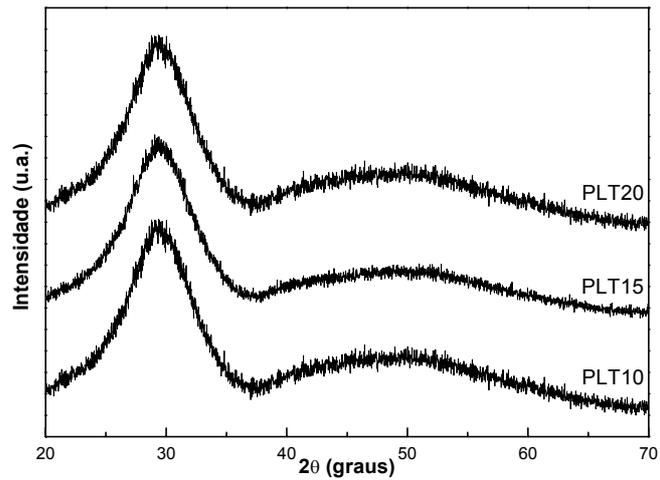


Figura 29 – Difratomogramas das amostras na forma de pó PLT10, 15 e 20 calcinadas à 400°C durante 4 h.

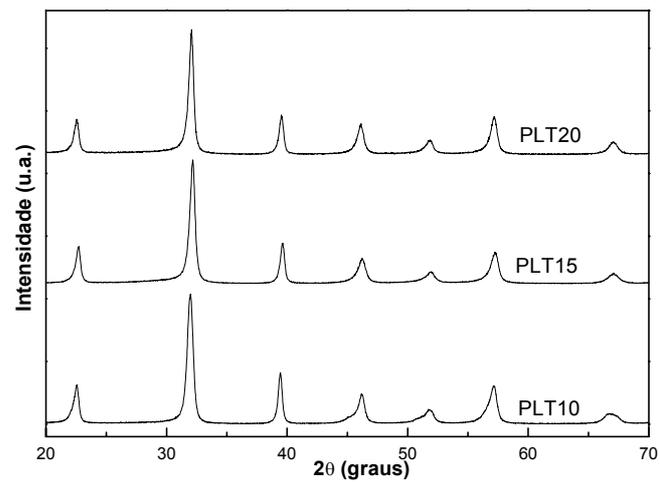


Figura 30 – Difratomogramas das amostras na forma de pó PLT10, 15 e 20 calcinadas à 500°C durante 2 h.

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de difração de raios X das amostras calcinadas à 900 °C durante duas horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A título de comparação, o difratograma da amostra PLT00 (PbTiO_3 sem incorporação de La) obtida nas mesmas condições de síntese das amostras PLT é também apresentado. De acordo com a literatura, esse difratograma foi indexado com uma estrutura tetragonal do grupo espacial $P4mm$ [69].

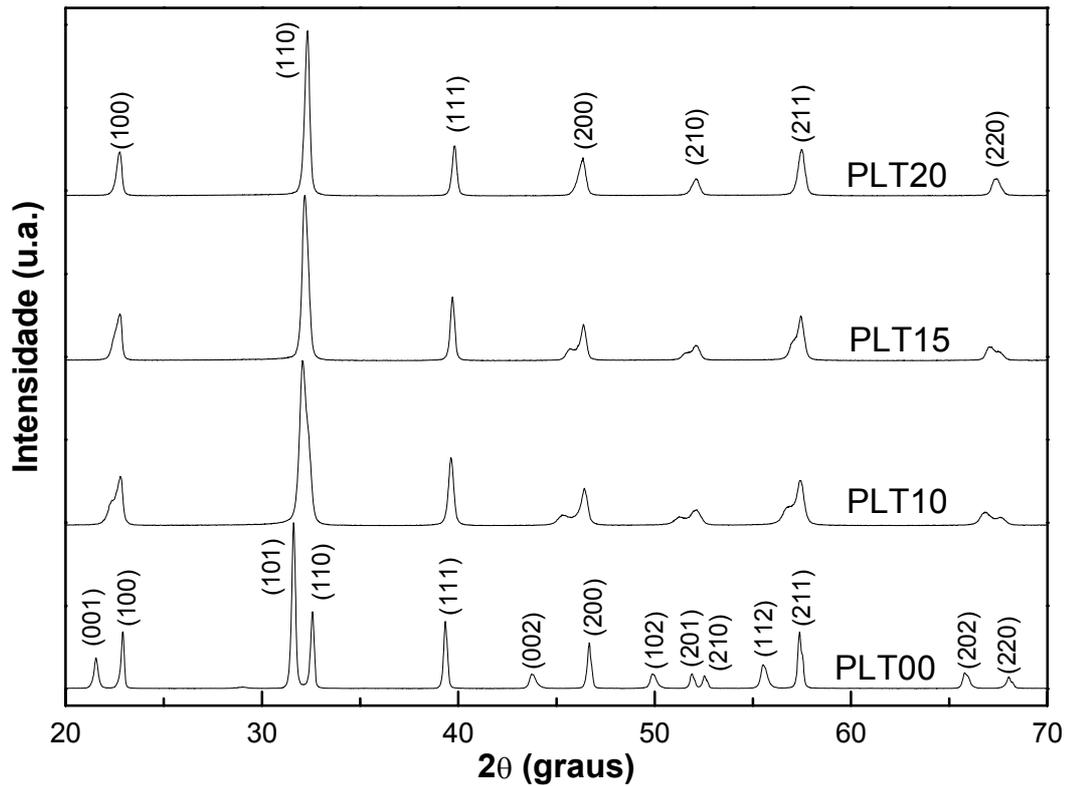


Figura 31 – Difratoformas das amostras na forma de pó PLT00, 10, 15 e 20 calcinadas à 900°C durante 2 h.

Com o aumento da concentração lantânio observa-se uma superposição dos picos de difração características de uma estrutura tetragonal, principalmente aquelas referentes aos planos cristalográficos (001) e (100) e aos planos (002) e (200). Esta superposição indica que o grau de tetragonalidade diminui com o acréscimo da quantidade de La. Assim, uma transição para uma fase de maior simetria, neste caso uma estrutura com características aproximando-se às de uma cela perovskita cúbica de grupo espacial Pm-3m, é observada na amostra PLT20, como sugerido na literatura [70]. Esta sobreposição dos picos de difração com o acréscimo de La também foi verificada recentemente em amostras do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ preparadas pelo método convencional de reação do estado sólido [71].

As Figuras 32 e 33 apresentam os difratogramas de raios X das amostras PLT no intervalo entre 49° e 53° referentes aos planos cristalográficos (102), (201)

e (210) para as amostras com simetria tetragonal e o pico referente ao plano (210) nas amostras tendendo a uma fase cúbica. A Figura 32 mostra os difratogramas nesse intervalo para as amostras PLT00, 10, 15 e 20 preparadas através do método dos precursores poliméricos e calcinadas à 900 °C durante duas horas. Na Figura 33, são mostrados os difratogramas das amostras de composição PLT00, 05, 10, 15, 20, 25 e 30 apresentados na literatura [2]. Os difratogramas apresentados na Figura 33 são referentes a amostras cerâmicas preparadas através do método de reação do estado sólido e sinterizadas a 1100 °C [2].

Como pode ser observada na Figura 32, a sobreposição dos picos de difração referentes aos planos cristalográficos (102), (201) e (210) nas amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos pode ser visualizada no difratograma da amostra de composição PLT20. Com relação às amostras PLT preparadas por reação do estado sólido apresentadas na Figura 33, a sobreposição completa dos picos referentes aos três planos ocorre a partir de composições com valor de x igual a 0,30 [2]. Assim, o fato da sobreposição dos picos de difração nas amostras preparadas através do método de reação do estado sólido ocorrer apenas em amostras de composição PLT30 indica que nas amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos ocorre uma diminuição no grau de tetragonalidade (c/a) para menores quantidades de La.

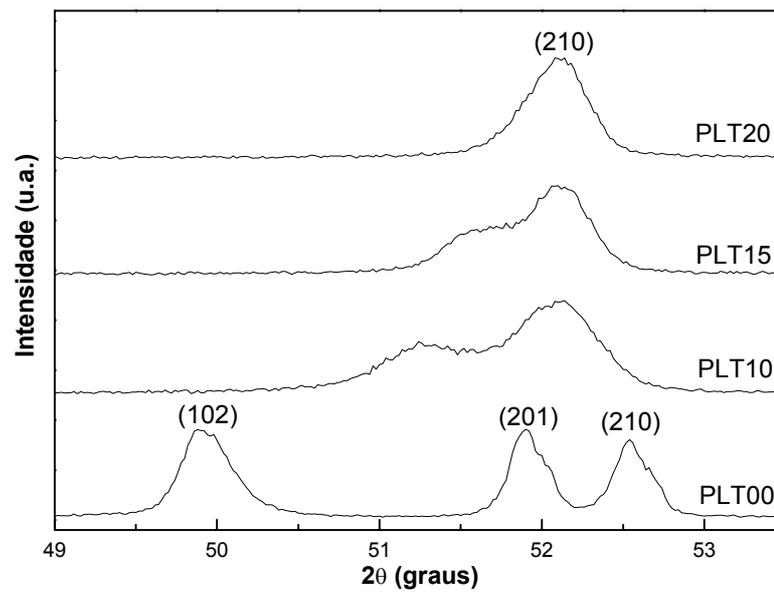


Figura 32 - Difratogramas entre os ângulos 49° e 53° das amostras PLT00, 10, 15 e 20 preparadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas à 900°C durante 2 h.

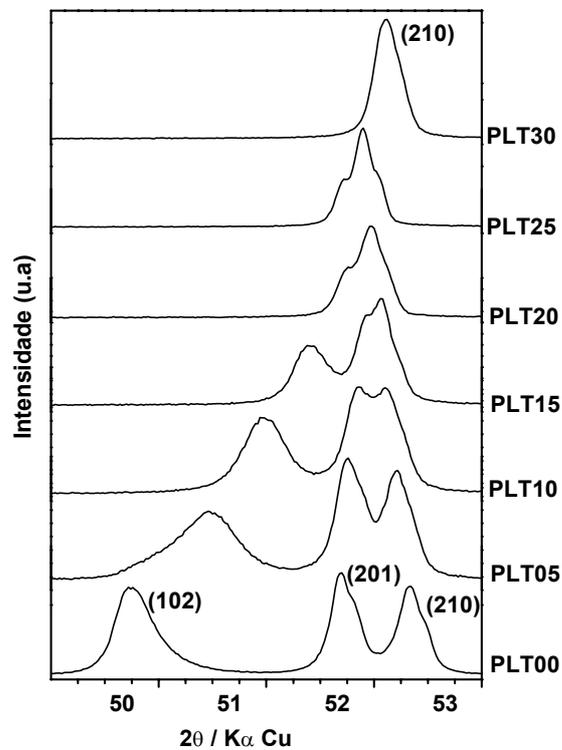


Figura 33 - Difratogramas entre os ângulos 49° e 53° das amostras cerâmicas PLT em várias composições preparadas por reação do estado sólido e sinterizadas a 1100°C [2].

5.2.1.2 Amostras PLT em função da temperatura de calcinação

As Figuras 34, 35 e 36 apresentam respectivamente a evolução dos picos de difração de raios X em função da temperatura calcinação nas amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó. Nessas figuras, são apresentados os difratogramas das amostras PLT calcinadas à 500, 600, 700, 800 e 900 °C durante duas horas e aquecidas à taxa de 10 °C/min.

Com relação à amostra PLT10, uma separação dos picos de difração pode ser identificada na Figura 34. Nota-se que esta separação ocorre em temperaturas de calcinação superiores à 800 °C. Esta separação pode ser atribuída a um aumento do grau de cristalinidade à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Este comportamento também é verificado nos difratogramas referentes à amostra PLT15 (na Figura 35) em tratamentos térmicos realizados em temperaturas a partir de 900 °C. Nos difratogramas da amostra PLT20 apresentados na Figura 36, esta separação não é observada até a temperatura de calcinação de 900 °C.

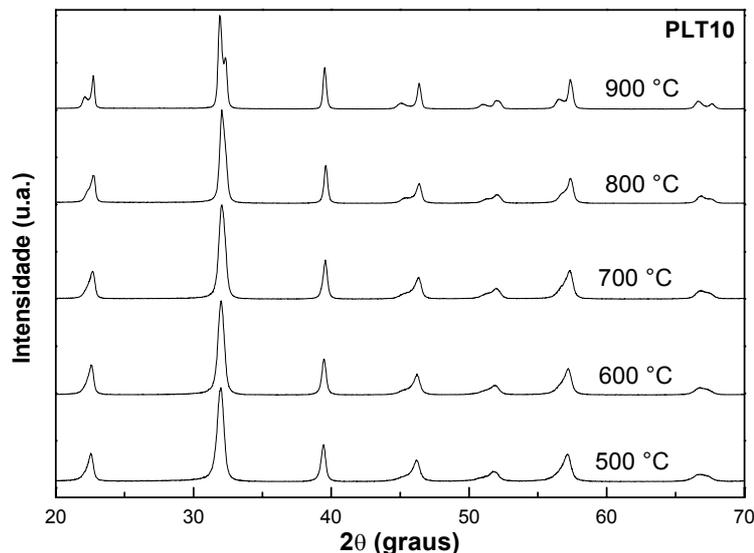


Figura 34 – Difratogramas de amostras PLT10 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

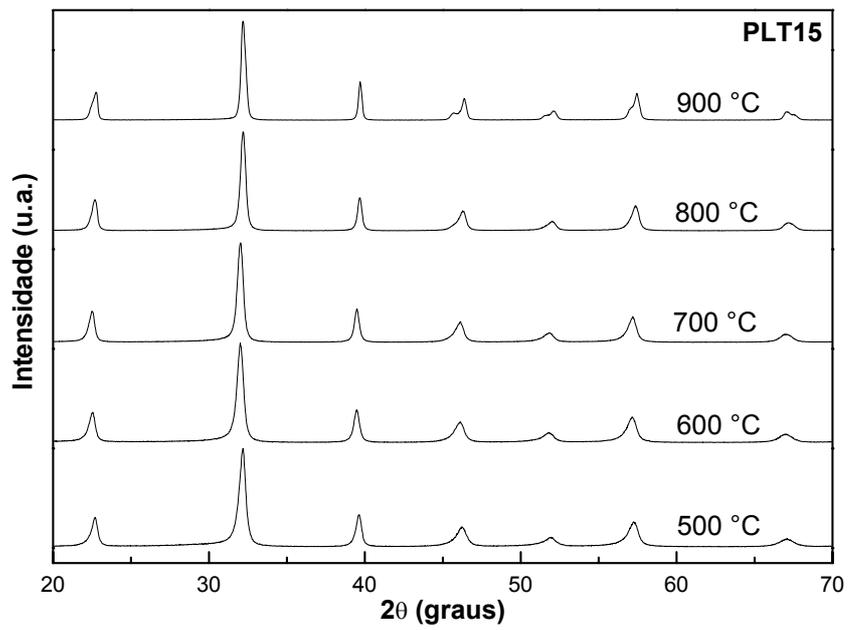


Figura 35 - Difratoogramas de amostras PLT15 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

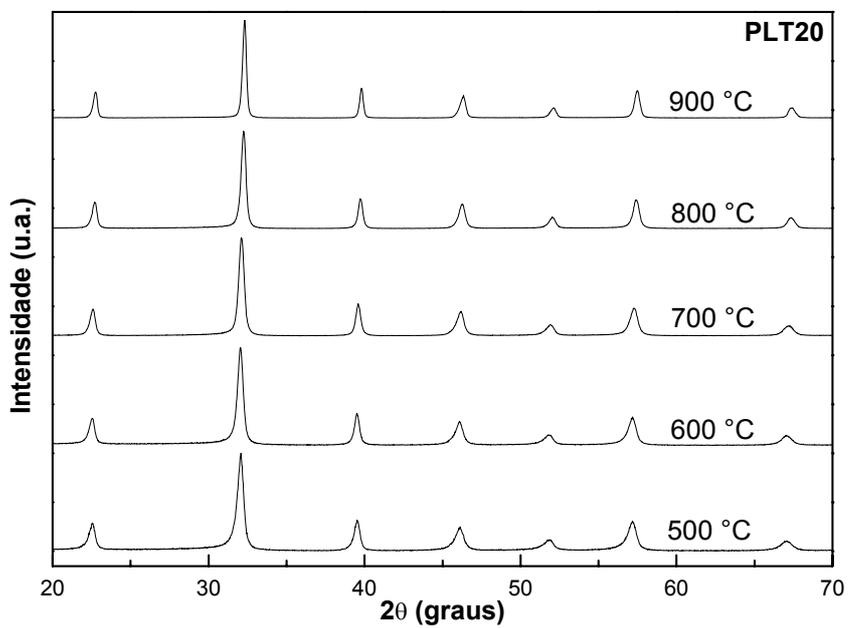


Figura 36 - Difratoogramas de amostras PLT20 calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C.

Os refinamentos dos dados de difração de raios X das amostras PLT na forma de pó foram realizados através do método Rietveld considerando para as amostras PLT10 e PLT15 uma estrutura tetragonal de grupo espacial $P4mm$ [62]. Foram também realizados refinamentos para a amostra de composição PLT20 partindo de uma estrutura cúbica (grupo espacial $Pm-3m$). Contudo, os melhores resultados foram obtidos considerando uma estrutura tetragonal. No Anexo B desta dissertação são apresentados os gráficos com os difratogramas experimentais e os difratogramas calculados utilizando o método de Rietveld.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede a e c , tamanho médio de cristalito e os parâmetros estatísticos R_{Bragg} e χ^2 (ver seção 4.4.2) obtidos a partir dos refinamentos das amostras PLT calcinadas à 500, 600, 700, 800 e 900 °C. Observa-se uma transição de fase na amostra PLT10 entre 700 e 800°C. A razão c/a da composição calcinada a 500 °C diminui de 1,017 para 1,015 na amostra calcinada à 600 °C. Na temperatura de calcinação de 700 °C, a razão c/a aumenta para 1,016, enquanto que para temperaturas de 800 °C e 900 °C esta relação aumenta para 1,018 e 1,023, respectivamente.

Esta transição ocorre em maiores temperaturas de tratamento térmico para a amostra PLT15. De 500 °C a 800 °C há uma redução nos valores da razão c/a de 1,013 para 1,010 e um acréscimo em 900 °C novamente para 1,013. Na amostra PLT20, observa-se apenas uma redução dos valores da razão c/a . Observa-se um decréscimo desta relação de 1,010 para 1,006 em tratamentos realizados a 500 °C e a 900 °C, respectivamente.

Os resultados obtidos através do método Rietveld mostram que as amostras PLT calcinadas à 500 °C apresentam tamanho médio de cristalito em torno de 18 nm. Com o aumento da temperatura de tratamento para 900 °C, observa-se um crescimento dos cristalitos para 77 nm na amostra PLT10 e para 90 e 91 nm para as amostras PLT15 e 20, respectivamente. Na Figura 37 são apresentados os

valores da razão c/a em função do tamanho de cristalito para as três composições PLT.

Tabela 5 – Parâmetros de rede a e c , tamanho médio de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	a (nm)	c (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)	R_{Bragg}	χ^2
PLT10	500	0,3937(6)	0,4003(1)	18	2,59	12,9
	600	0,3933(1)	0,3991(4)	22	3,11	9,8
	700	0,3931(4)	0,3992(6)	29	2,38	10,6
	800	0,3928(7)	0,4000(0)	41	2,95	10,3
	900	0,3921(1)	0,4010(3)	76	3,11	12,2
PLT15	500	0,3938(2)	0,3989(3)	19	4,85	15,1
	600	0,3937(1)	0,3983(6)	23	3,39	14,1
	700	0,3934(9)	0,3979(2)	26	3,25	11,4
	800	0,3930(7)	0,3972(2)	35	3,55	13,1
	900	0,3927(3)	0,3976(9)	90	2,71	9,8
PLT20	500	0,3935(0)	0,3975(2)	18	7,62	15,1
	600	0,3936(5)	0,3971(5)	26	3,45	12,4
	700	0,3930(6)	0,3963(3)	29	2,65	9,3
	800	0,3929(2)	0,3953(3)	37	3,72	9,5
	900	0,3928(8)	0,3952(3)	91	4,90	8,6

Na Figura 38 são apresentados os valores dos parâmetros de rede a e c e os valores da razão c/a das amostras PLT calcinadas à 900 °C em função da composição. Como foi observado nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 31, o aumento da quantidade molar de La na composição das amostras PLT provoca uma diminuição do grau de tetragonalidade. Este resultado está em bom acordo com os resultados da literatura [2, 56].

A diminuição da razão c/a seguida por um aumento à medida que o tamanho de cristalito aumenta já foi observada por outros autores e pode estar relacionada ao fato de que para certos valores de tamanho de partícula a rede cristalina pode estar sujeita a tensões fazendo com que ocorra variações nos parâmetros de rede, principalmente no parâmetro c .

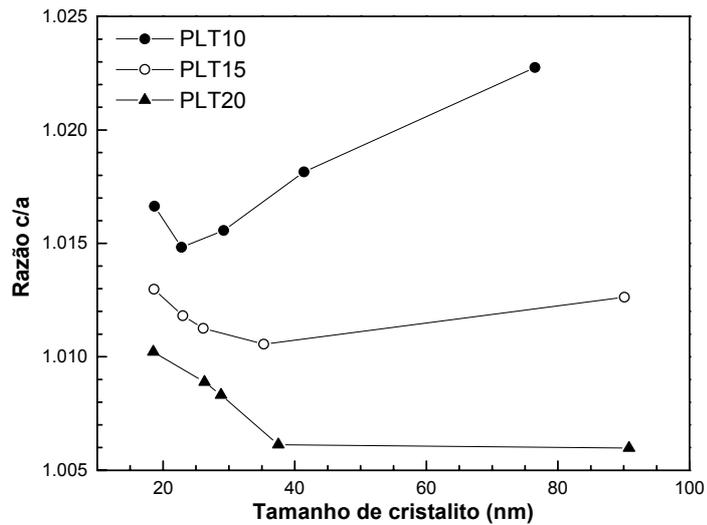


Figura 37 – Razão entre os parâmetros de rede c e a em função do tamanho de cristalito. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.

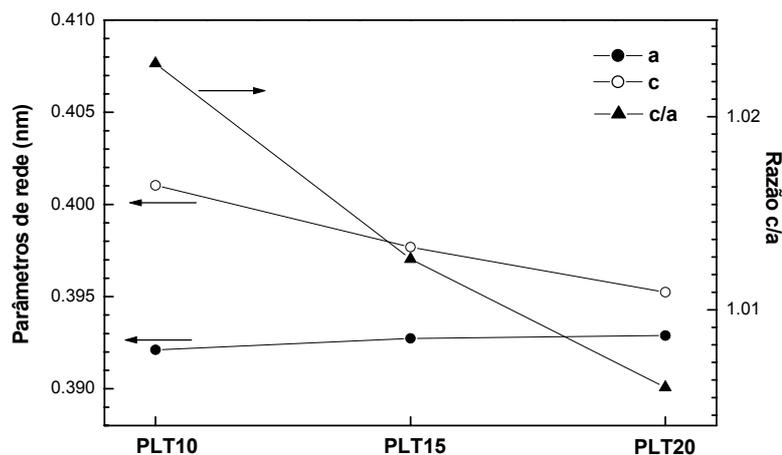


Figura 38 – Parâmetros de rede c e a e a razão c/a em função da composição de La para amostras calcinadas à 900 °C. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 39 são apresentados os espectros Raman das amostras cerâmicas preparadas através do método de reação de estado sólido. Os modos foram identificados de acordo com modos vibracionais relativos ao composto PbTiO_3 [72]. Como já apresentado anteriormente, os modos vibracionais $E(\text{TO}_1)$ e $A_1(\text{TO}_1)$, de menor frequência, são os chamados *soft modes*. No modo $E(\text{TO}_1)$ ambos os íons Ti e O se movem na direção oposta do movimento dos cátions Pb na direção x ou y. No modo $A_1(\text{TO}_1)$ ocorre um movimento similar, porém no eixo z, como pode ser observado na Figura 19. Assim, o deslocamento ocorre na direção do parâmetro de rede a para o modo $E(\text{TO}_1)$ e na direção c para o modo $A_1(\text{TO}_1)$. Em razão disso, a análise destes modos pode fornecer informações com respeito a transições de fase no material. Na transição de fase de uma estrutura tetragonal para cúbica, a contração da célula unitária é acompanhada de um deslocamento do Ti^{4+} ao longo do eixo c, provocando uma diminuição da frequência do modo $E(\text{TO}_1)$ [72].

Analisando a Figura 39, nota-se uma redução na frequência do modo vibracional $E(\text{TO}_1)$. A frequência desse modo para a amostra cerâmica PLT10 é igual a $70,8 \text{ cm}^{-1}$ e à medida que a concentração de La aumenta, o valor da frequência diminui para $59,0 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra PLT15 e para $41,0 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra PLT20. Este amortecimento é relacionado com uma redução do grau de tetragonalidade das amostras do sistema PLT. Este resultado está em acordo com os resultado obtidos por DRX, como está apresentado na seção 5.2.1.

É possível observar também um alargamento dos picos nos espectros com o acréscimo de lantânio, incluindo o *soft mode* $E(\text{TO}_1)$. Isto se deve ao fato de que a incorporação de La à rede induz a diminuição no grau de tetragonalidade e uma mudança de fase seguida por uma desordem estrutural local, causando o

amortecimento dos modos e o alargamento dos picos no espectro [72]. Segundo Tavares, em concentrações de La superiores a 26%, o *soft mode* desaparece [72].

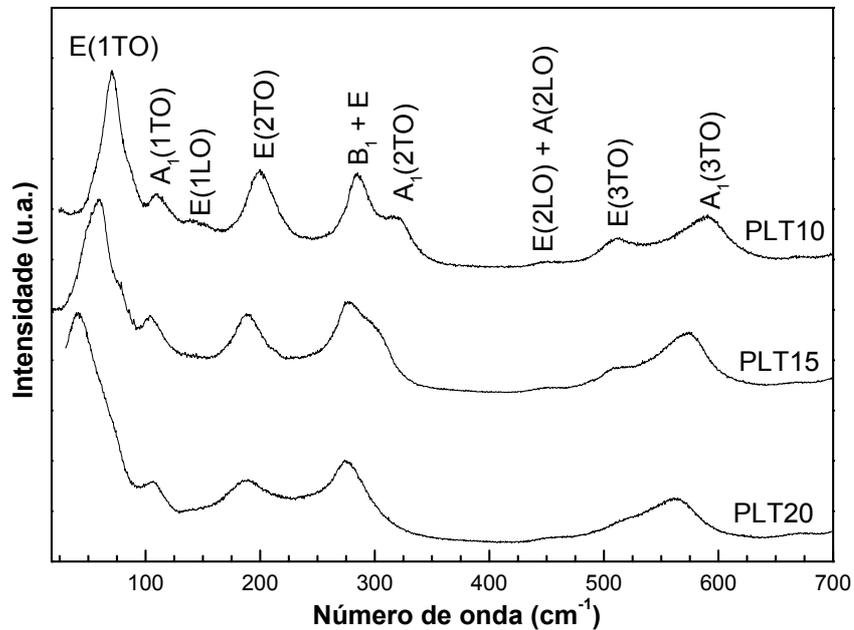


Figura 39 – Espectros Raman das amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20.

Nas Figuras 40, 42 e 43 são apresentados respectivamente os espectros Raman referentes às amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó tratadas em diferentes temperaturas de calcinação. A título de comparação, em cada figura é apresentado o espectro Raman da amostra cerâmica obtida através do método de reação de estado sólido. Na Figura 40, a amostra calcinada a 400 °C apresenta um espectro característico de um material amorfo, confirmando os resultados de DRX. Com relação aos espectros das amostras calcinadas à 500, 600, 700 e 900 °C e da amostra cerâmica, nota-se uma variação na frequência do modo vibracional $E(\text{TO}_1)$. Pode-se observar que a frequência deste modo diminui em amostras calcinadas até 700 °C e aumenta em amostras calcinadas à 900 °C e na amostra cerâmica. Na Figura 41, são apresentadas as frequências dos modos destas amostras em função do tamanho de cristalito. Esta figura é semelhante à Figura 35, onde é apresentada

a variação da razão c/a em função do tamanho de cristalito. Como já foi comentado anteriormente, este modo está relacionado ao grau de tetragonalidade e seu amortecimento para amostras calcinadas até 700 °C demonstra a transição para uma fase com menor grau de tetragonalidade. Conforme mostram os resultados dos refinamentos dos difratogramas de raios X apresentados na seção 5.2.1.2., o acréscimo da frequência do modo $E(TO_1)$ da amostra na forma de pó calcinada 900 °C e da amostra cerâmica pode ser atribuído à transição de fase para uma estrutura com maior grau de tetragonalidade.

Nota-se também que com a diminuição do tamanho das partículas das amostras apresentadas na Figura 38, os picos dos espectros sofrem um alargamento e uma diminuição na intensidade. Segundo Ziebert *et al.*, este comportamento está relacionado com o tamanho dos nanocristalitos [39]. Estes autores afirmam que a influência do tamanho de partícula no espectro Raman estaria associada a tensões internas existentes nos nanocristalitos decorrentes de sua dimensão.

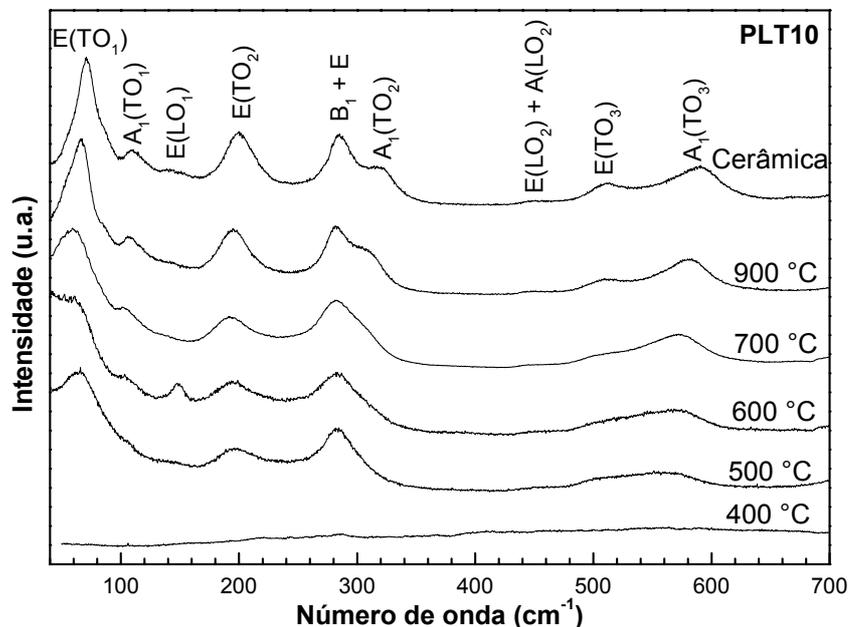


Figura 40 – Espectros Raman da amostra PLT10 na forma de pó calcinadas em diferentes temperatura e da amostra cerâmica de mesma composição obtida através do método de reação de estado sólido.

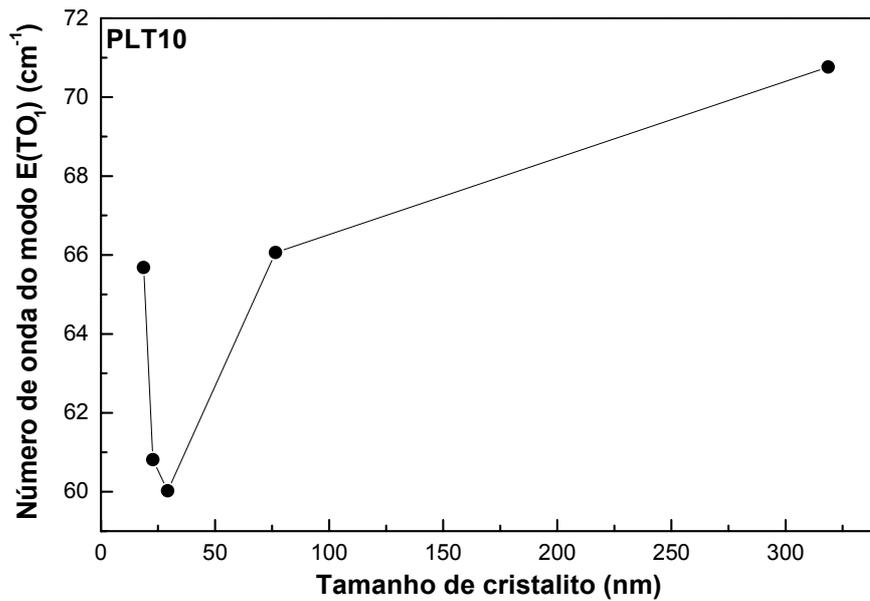


Figura 41 – Evolução do número de onda do modo E(TO₁) nos espectros Raman da amostra de composição PLT10 em função do tamanho de cristalito. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.

As Figuras 42 e 43 apresentam os espectros Raman referentes às amostras PLT15 e 20 calcinadas em diferentes temperaturas. As frequências do *soft mode* E(TO₁) nos espectros mostrados nestas figuras sofrem um amortecimento se comparados com os espectros relativos às amostras PLT10 na forma de pó. Isto ocorre devido ao fato de que as amostras de composições 15 e 20% de La apresentarem um menor grau de tetragonalidade se comparadas a amostra PLT10. O amortecimento do modo E(TO₁) nestas figuras impede a determinação de sua frequência. Como é de se esperar, este amortecimento é maior para amostra PLT20 do que para a PLT15, uma vez que a amostra com 20% de La apresenta um menor grau de tetragonalidade. Nesse caso, mesmo nas amostras calcinadas em alta temperatura, não foi possível determinar a frequência dos modos acima citados.

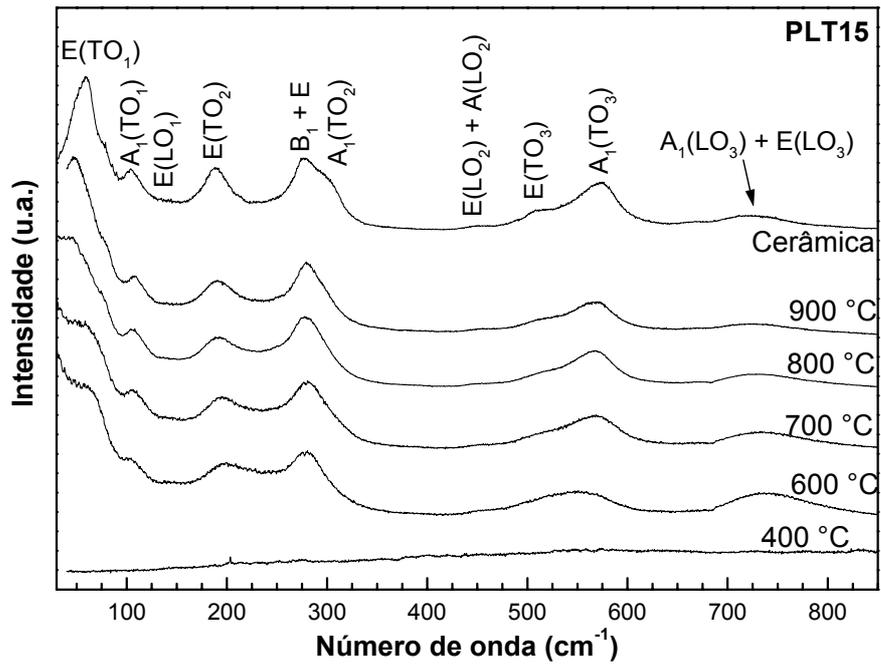


Figura 42 - Espectros Raman da amostra na forma de pó PLT15 calcinada em diferentes temperaturas e da amostra cerâmica de mesma composição.

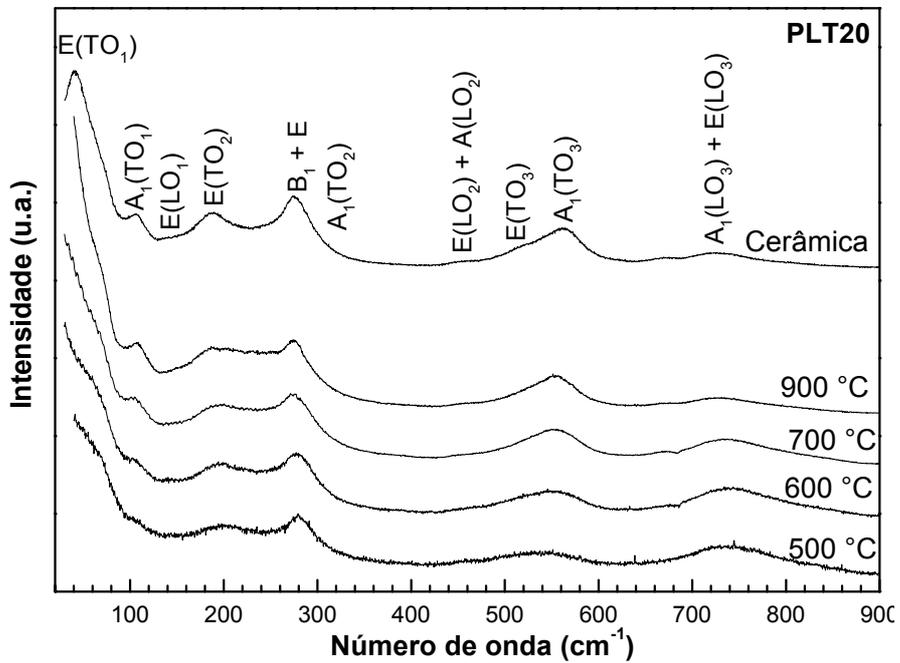


Figura 43 - Espectros Raman da amostra na forma de pó PLT20 calcinadas em diferentes temperaturas e da amostra cerâmica de mesma composição.

5.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X foi utilizada no estudo da ordem local ao redor dos átomos de titânio em função da composição e da temperatura de calcinação. Com relação à valência do átomo de titânio, como esperado, ela é Ti^{+4} independente da composição e temperatura de calcinação.

5.2.3.1 Espectros XANES das amostras PLT em função da temperatura de calcinação

A Figura 44 apresenta os espectros XANES obtidos da borda K do átomo de titânio para as amostras PLT10 na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas e a amostra cerâmica de mesma composição obtida via reação de estado sólido.

A região de pré-borda do espectro XANES de alguns metais de transição é caracterizada pela presença de uma transição localizada a alguns elétrons volts (eV) antes da borda de absorção [73, 74, 68]. Em óxidos de metais de transição que se cristalizam em estruturas centro-simétricas, a intensidade desta transição é muito pequena ou ela não é observada. Em estruturas não centro-simétricas, esta transição apresenta uma intensidade relativamente significativa [73, 74, 75].

De acordo com o trabalho de Vedrinskii *et al.* [75], a transição identificada como A na Figura 44, tem como origem transições dos elétrons 1s do titânio para estados do tipo e_g do átomo de titânio ionizado. Esta transição ocorre devido a um efeito de hibridização dos orbitais p e d em virtude da violação da simetria de inversão do átomo de titânio dentro do octaedro TiO_6 . A área sob a transição A depende fortemente do deslocamento instantâneo do átomo de titânio do centro do octaedro TiO_6 . Com relação à transição identificada como B, segundo estes mesmos autores, estaria relacionada à transição eletrônica de elétrons do nível 1s

para níveis de estados eletrônicos não ocupados de estados 3d dos átomos de titânio que são os vizinhos mais próximos fora do octaedro TiO_6 . Mudanças significativas nesta transição foram observadas quando átomos com elétrons em níveis 4d estavam presentes na vizinhança do titânio, por exemplo, átomos de Zr na solução sólida de titanato de chumbo substituído por zircônio (PZT) [75].

As transições C a G localizadas após a borda de absorção estão relacionadas a transições eletrônicas e a estrutura atômica referente aos segundos e terceiros vizinhos do átomo absorvedor. Essas estruturas podem assim ser utilizadas na análise das mudanças estruturais que ocorrem em uma região de até 8 Å do átomo absorvedor (nesse caso o titânio).

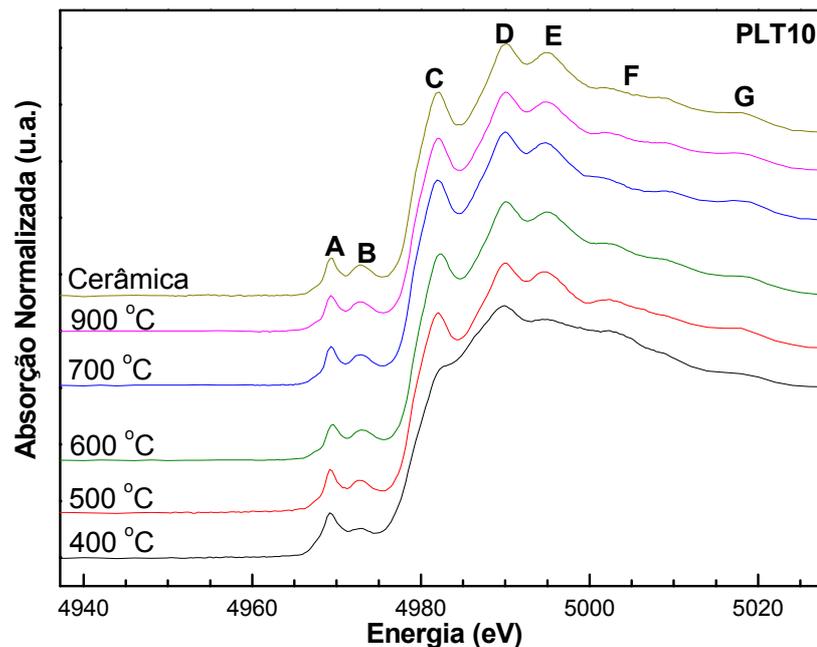


Figura 44 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT10 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição.

A Figura 45 apresenta o detalhe da Figura 44 onde são mostradas as transições A e B dos espectros XANES das amostras PLT10. Analisando as Figuras 44 e 45, pode-se observar que:

- 1) A amostra à 400 °C por 4 h apresenta um espectro diferente das demais, indicando uma diferença estrutural entre essa amostra e as demais. Essa diferença pode ser explicada analisando os difratogramas de raios X destas amostras. Como foi discutido na seção 3.2.1.1, à 400 °C o sistema PLT é amorfo e os difratogramas das amostras calcinadas à 500 °C são claramente característicos de uma estrutura cristalina.
- 2) A partir de 500 °C a ordem local e a média distância já é muito semelhante à estrutura observada na amostra cerâmica que foi sinterizada à 1230 °C. De acordo com os dados de DRX, a partir de 500 °C amostras do sistema PLT obtido pelo método dos precursores poliméricos apresentam estrutura cristalina, já estando formadas, portanto, as celas unitárias tipo perovisquita.
- 3) A Figura 45 mostra que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a intensidade da transição A que está diretamente relacionada ao grau de desordem do octaedro TiO_6 diminui, indicando que o aumento da temperatura de calcinação diminui a desordem local no titânio em relação aos átomos de oxigênio. Esta alteração está em bom acordo com os dados de DRX, que mostram que a amostra PLT10 sofre uma transição de fase com o acréscimo da temperatura de tratamento.
- 4) Uma diferença significativa é também observada entre a amostra calcinada à 400 °C e as demais no que tange a transição denominada B. Nas amostras PLT10 e PLT15 tratadas à 400 °C essa estrutura é menos intensa. Como foi citada anteriormente, essa transição está relacionada à estrutura a média distância (segundos e terceiros vizinhos) e à menor intensidade observada nesse caso pode ser devido ao fato de que a estrutura nessas duas amostras não estar ainda completamente formada como mostram os resultados de DRX. Além disso, a presença de carbono não eliminado na queima da cadeia polimérica nessas amostras pode também estar relacionada a essas diferenças estruturais.

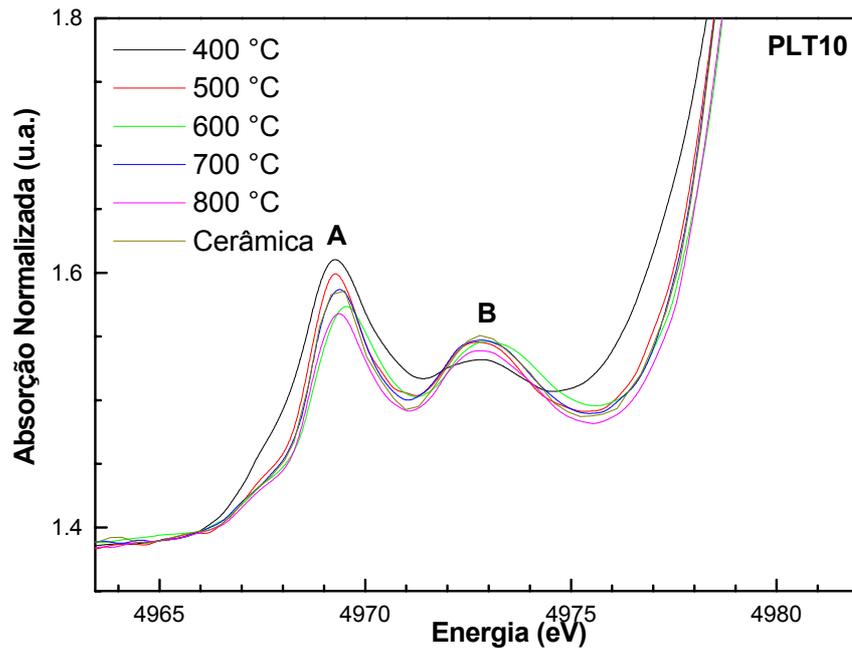


Figura 45 – Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT10 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição.

As Figuras 46, e 48 apresentam os espectros XANES das amostras PLT15 e PLT20. As Figuras 47 e 49 apresentam as transições A e B dos espectros referentes às amostras PLT15 e PLT20, respectivamente. Um comportamento semelhante ao observado na amostra PLT10 é observado para essas duas amostras, ou seja, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, o grau de desordem local do octaedro TiO_6 diminui. Assim como na amostra PLT10, a PLT15 também sofre uma transição de fase para uma estrutura com maior grau de tetragonalidade em função da temperatura de calcinação. Como foi mostrado na Tabela 5, os valores da razão c/a da amostra PLT20 em função da temperatura de tratamento térmico diminuem, indicando uma estrutura de maior simetria na temperatura de calcinação de 900 °C.

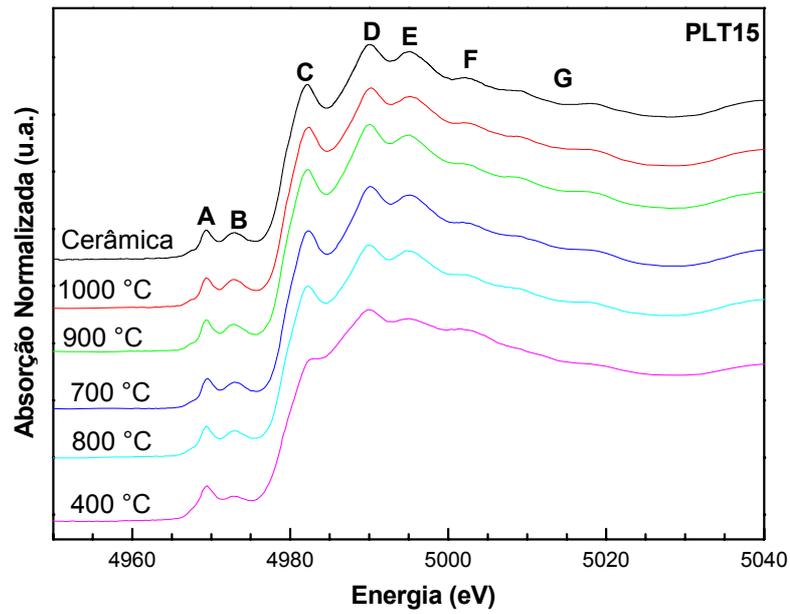


Figura 46 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT15 na forma de pó calcinado em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição.

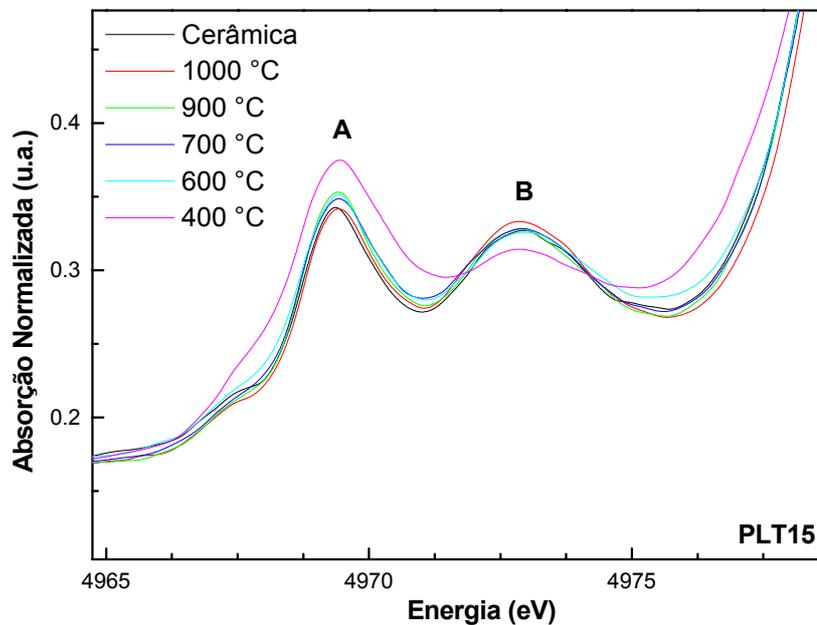


Figura 47 - Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT15 na forma de pó calcinado em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição.

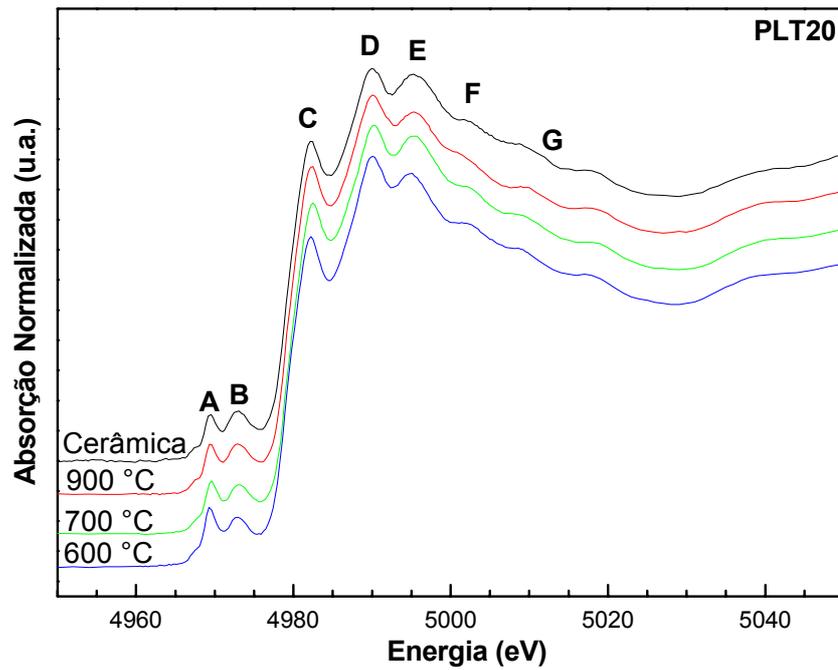


Figura 48 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT20 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição

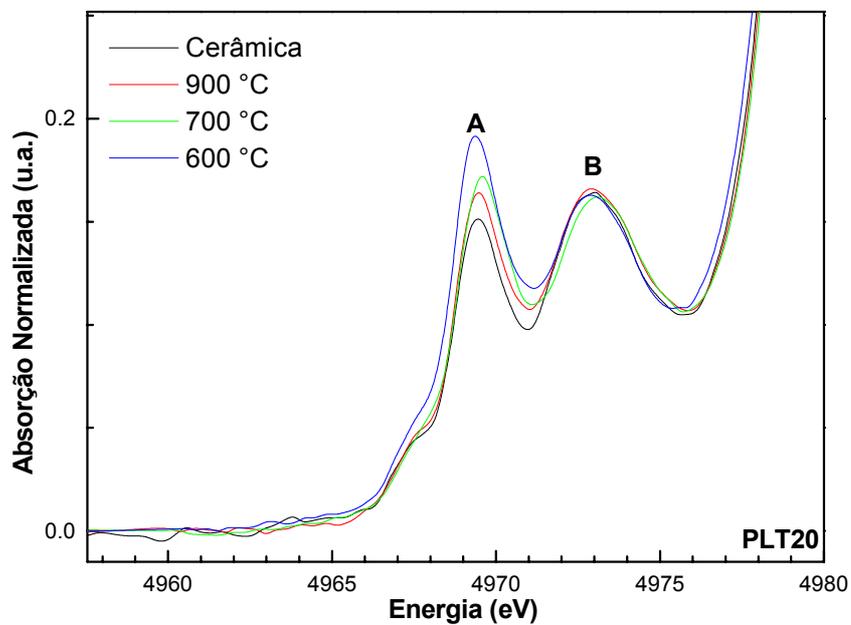


Figura 49 - Transições A e B dos espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio da amostra PLT20 na forma de pó calcinada em diferentes temperaturas em comparação com a amostra cerâmica de mesma composição.

5.2.3.2 XANES das amostras PLT em função da composição

As Figuras 50 e 52 apresentam os espectros XANES em função da composição das amostras PLT calcinadas à 600 e 900 °C respectivamente. As Figuras 51 e 53 mostram as transições A e B dos espectros apresentados nas Figuras 50 e 52. Pode-se observar que a diferença mais significativa é observada na intensidade da transição A entre as amostras calcinadas à 900 °C. De acordo com os dados de DRX, a estrutura cristalina das amostras PLT calcinadas nesta temperatura apresentam as maiores variações em função da composição. A amostra PLT10 apresenta um maior grau de tetragonalidade com valor da razão c/a igual a 1,023, ao passo que as amostras PLT15 e PLT20 apresentam os valores de 1,013 e 1,006, respectivamente.

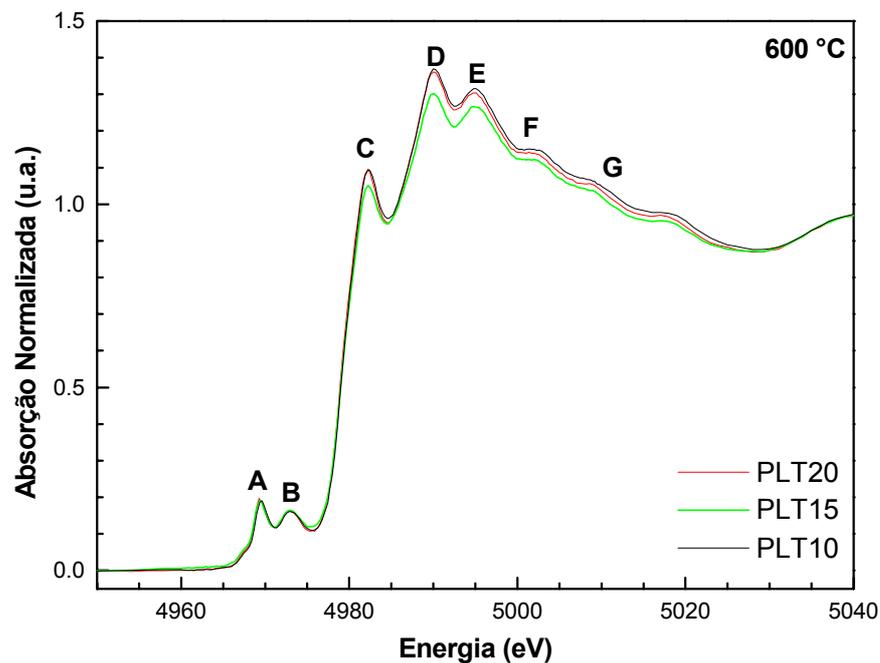


Figura 50 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 600 °C.

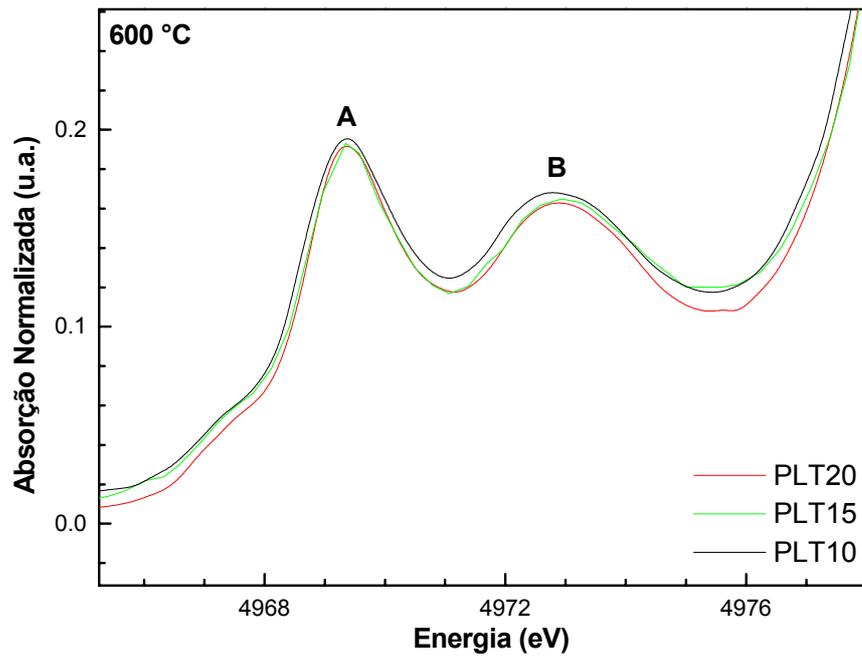


Figura 51 – Transições A e B dos Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 600 °C.

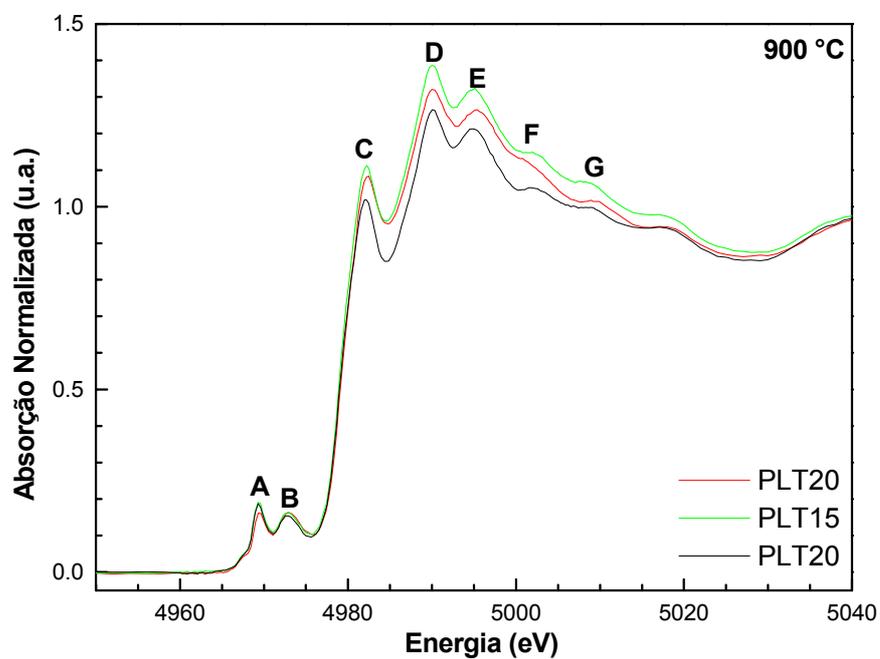


Figura 52 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 900 °C.

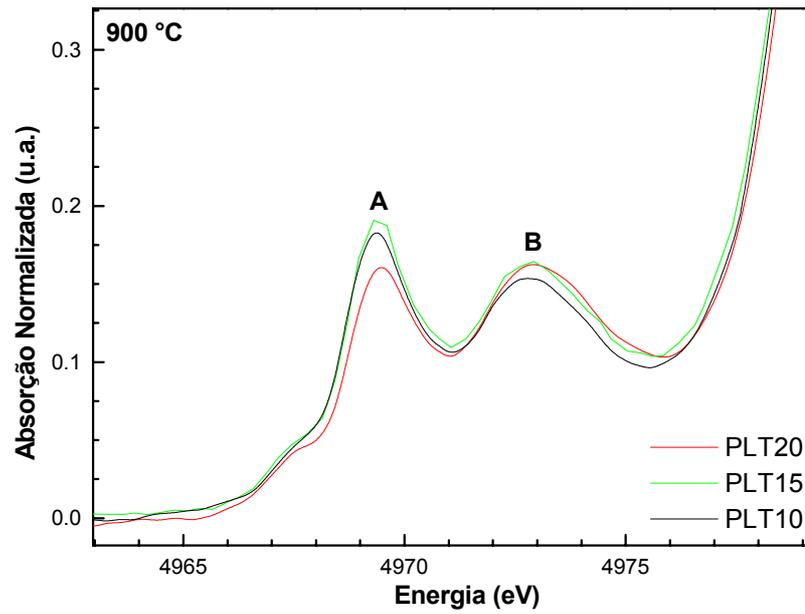


Figura 53 – Transições A e B dos Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio das amostras PLT10, 15 e 20 na forma de pó calcinadas à 900 °C.

5.2.3.3 Espectros EXAFS

Os espectros EXAFS e suas correspondentes transformadas de Fourier (FTs) da amostra de composição PLT15 calcinada a 600 e a 900 °C são apresentadas respectivamente nas Figuras 54 e 55.

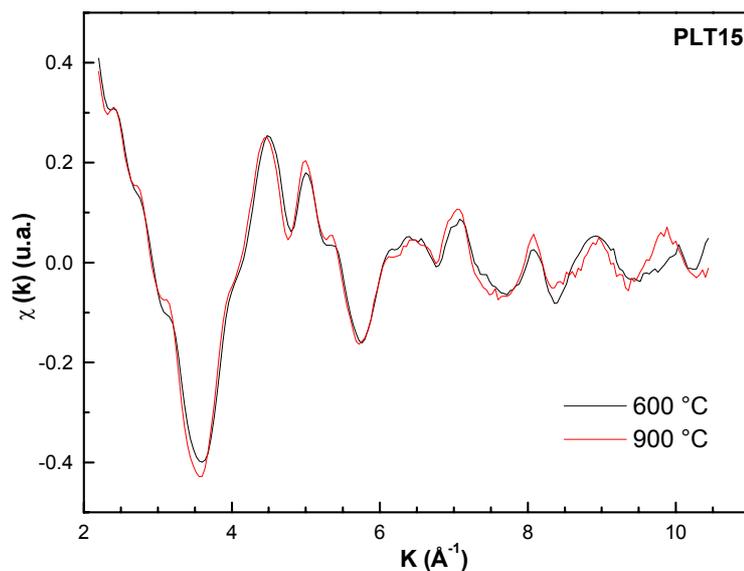


Figura 54 - Espectros EXAFS $K\chi(k)$ e da amostra de composição PLT15 calcinada à 600 e à 900 °C.

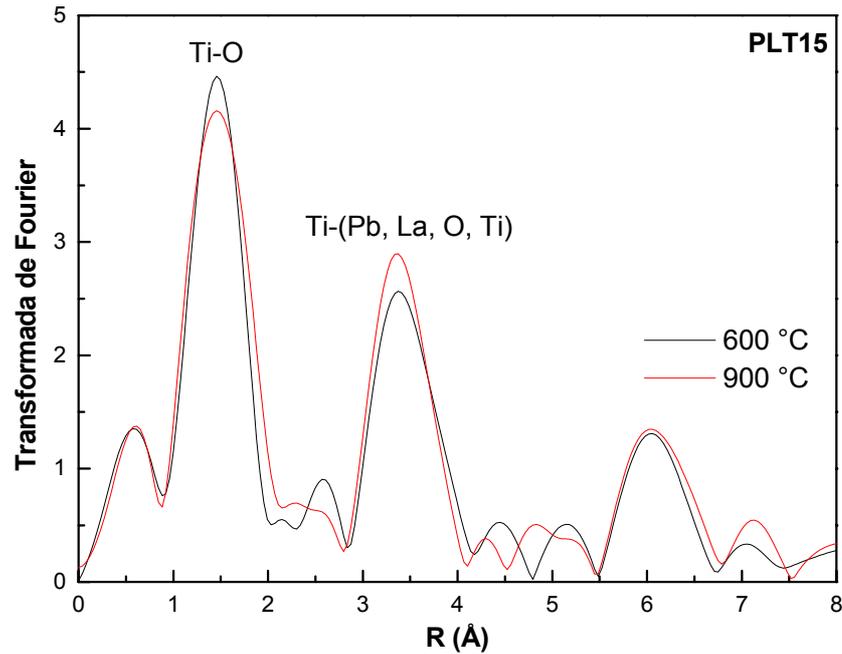


Figura 55 - Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS $K\chi(k)$ da amostra de composição PLT15 calcinada à 600 e à 900 °C.

Conforme mostra a Figura 55, o primeiro pico mais intenso da transformada de Fourier corresponde às ligações Ti-O, enquanto que o segundo pico é atribuído à correlação entre o átomo de titânio e seus segundos e terceiros vizinhos, que podem ser átomos de oxigênio, La ou Pb e titânio. A pequena diferença de intensidade observada nos picos mais intensos pode estar correlacionada a um efeito de desordem térmica e/ou estrutural uma vez que nesse caso acredita-se que o número de vizinhos não seja modificado. Baseado nos dados obtidos a partir dos espectros XANES, pode-se afirmar que essa diferença é devido à existência de um diferente grau de desordem local existente nessas amostras.

5.2.4 Análise Microestrutural das amostras PLT calcinadas

As amostras PLT calcinadas na forma de pó foram submetidas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-

FEG) utilizando um equipamento FEG-SEM Zeiss Supra 35 operando em 3 kV. A Figura 56 apresenta as imagens das amostras PLT10 na forma de pó calcinadas a (a) 700 °C e a (b) 900 °C. O tamanho médio de grão encontrado foi de 42 nm e 116 nm para as amostras calcinadas a 700 e 900 °C, respectivamente.

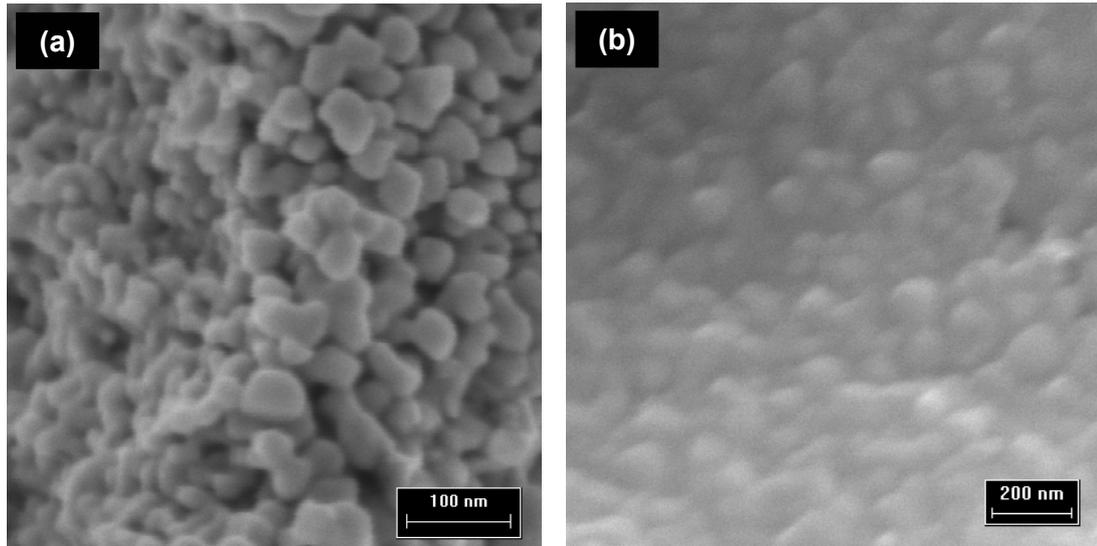


Figura 56 – Imagens MEV-FEG da amostra PLT10 calcinada a (a) 700 e a (b) 900 °C.

As Figuras 57 e 58 apresentam, respectivamente, as imagens MEV-FEG das amostras PLT15 e PLT20 na forma de pó calcinadas a (a) 700 °C e a (b) 900 °C. Com relação à amostra PLT15, o tamanho médio de grão observado na amostra calcinada a 700 °C é igual a 43 nm, ao passo que na amostra de mesma composição calcinada a 900 °C é igual a 159 nm. No caso da amostra PLT20, o valor médio do tamanho de grão da amostra calcinada a 700 °C e a 900 °C é respectivamente igual a 60 nm e 183 nm.

A partir desses resultados pode-se constatar que o aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento no tamanho médio de grão. Verifica-se também um aumento do tamanho de grão em função da concentração de lantânio, principalmente nas amostras calcinadas a 900 °C. Ou seja, é observado um efeito

de aumento de tamanho de grão com o aumento da concentração de La. Este efeito foi também observado por outros autores [29, 76].

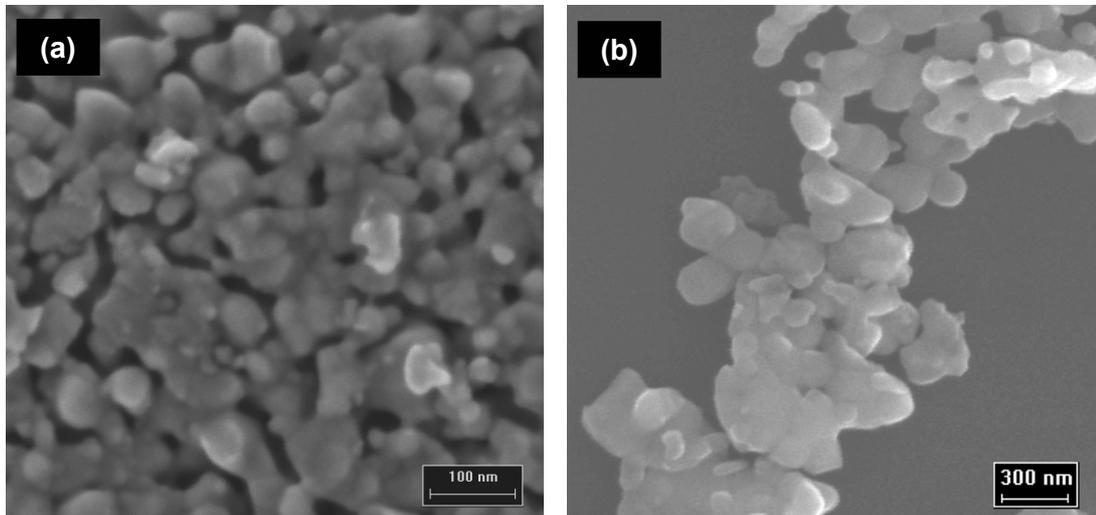


Figura 57 - Imagens MEV-FEG da amostra PLT15 calcinada a (a) 700 e a (b) 900 °C.

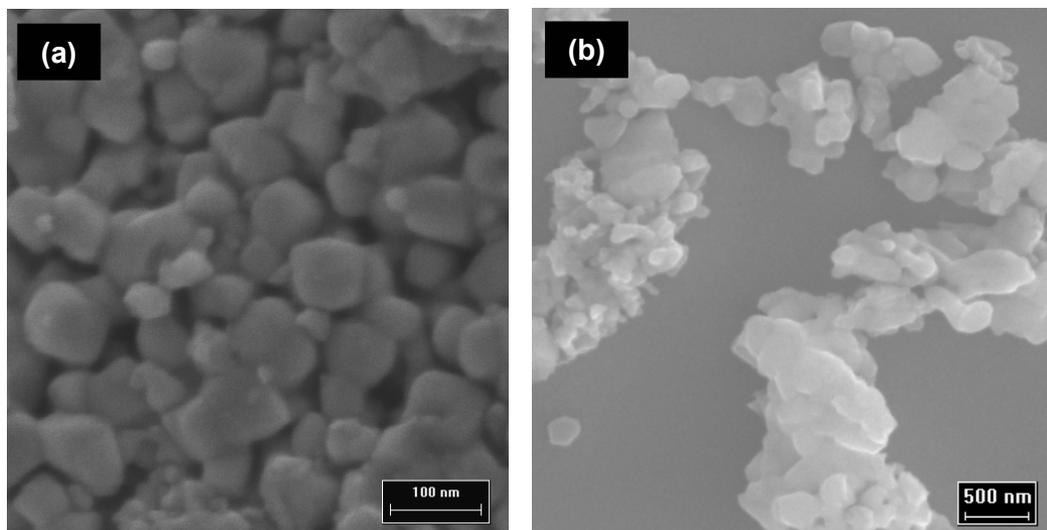


Figura 58 – Imagens MEV-FEG da amostra PLT20 calcinada a (a) 700 e a (b) 900 °C.

5.3 Caracterização estrutural das amostras PLT na forma de cerâmicas

5.3.2 Difração de raios X

As amostras cerâmicas sinterizadas obtidas a partir das amostras na forma de pó calcinadas previamente a 900 °C obtidas convencionalmente e sob pressão, foram caracterizadas em função da composição e da temperatura de sinterização.

5.3.2.1 Amostras PLT na forma de cerâmicas sinterizadas convencionalmente

Os difratogramas de raios X das amostras cerâmicas de composição PLT10, 15 e 20 sinterizadas à pressão atmosférica em temperaturas entre 1230 °C e 1240 °C são apresentados na Figura 59. Quando comparados aos difratogramas das amostras na forma de pó calcinadas a 900 °C (Figura 31), nota-se uma estrutura de menor simetria nos difratogramas das amostras cerâmicas (Figura 59.), ou seja, um maior grau de tetragonalidade. Como pode ser constatado numa comparação com os difratogramas da Figura 33 obtida da literatura, os difratogramas das amostras cerâmicas obtidas através do método dos precursores poliméricos são semelhantes aos difratogramas das amostras preparadas através do método de reação do estado sólido. Este resultado se deve ao fato de que a temperatura na qual foi realizada a sinterização das amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos ocorreu um crescimento de grãos fazendo com que esses tenham um tamanho comparável ao tamanho dos grãos observado nas amostras preparadas por reação do estado sólido.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros de rede a e c , tamanho de cristalito e os parâmetros estatísticos R_{Bragg} e χ^2 , obtidos através do refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras cerâmicas. Como foi citado anteriormente, o acréscimo de La na composição das amostras PLT reduz o grau de

tetragonalidade da estrutura cristalina. Os valores da razão c/a das amostras de composição PLT10, 15 e 20 são, respectivamente, iguais a 1,028, 1,018 e 1,009.

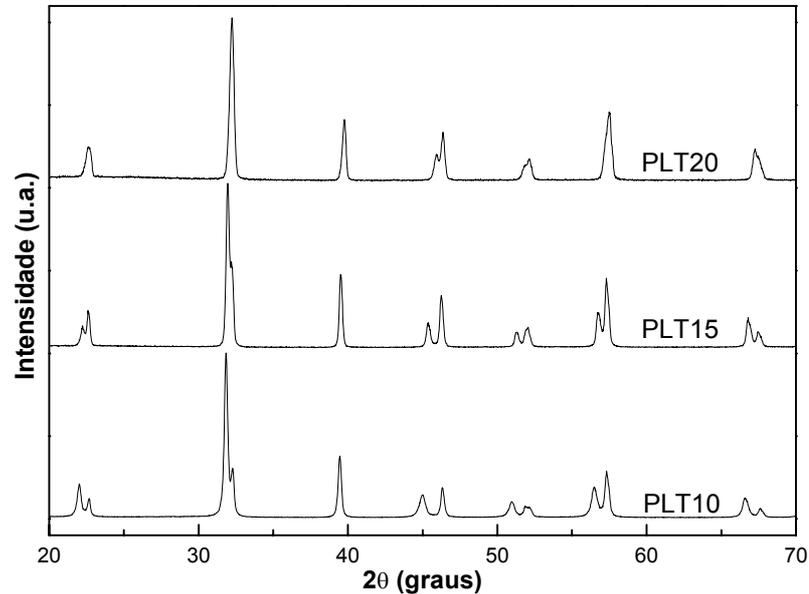


Figura 59 – Difratomogramas as amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente.

Tabela 6 - Parâmetros de rede a e c , tamanho de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente.

Amostra	a (nm)	c (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	R_{Bragg}	χ^2
PLT10	0,3914(5)	0,4023(0)	319	2,90	3,5
PLT15	0,3921(6)	0,3992(5)	203	2,25	2,4
PLT20	0,3920(4)	0,3955(8)	382	3,22	2,4

5.3.2.2 Amostras PLT na forma de cerâmicas e densificadas sob alta pressão

Os difratogramas da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão de 7,7 GPa são apresentados na Figura 60. São apresentados os difratogramas da

amostra PLT20 densificada sob pressão e à temperatura ambiente, à 400 °C e à 800 °C. Apesar de apresentarem densidades adequadas, as amostras cerâmicas sinterizadas sob pressão em temperaturas de 400 °C e 800 °C foram apenas caracterizadas por difração de raios X, pois de acordo com sua aparência, apresentaram um processo de redução ou metalização durante o processo de densificação. Nessa mesma figura é apresentado o difratograma da amostra na forma de pó calcinado a 900°C que foi utilizada na obtenção das amostras cerâmicas.

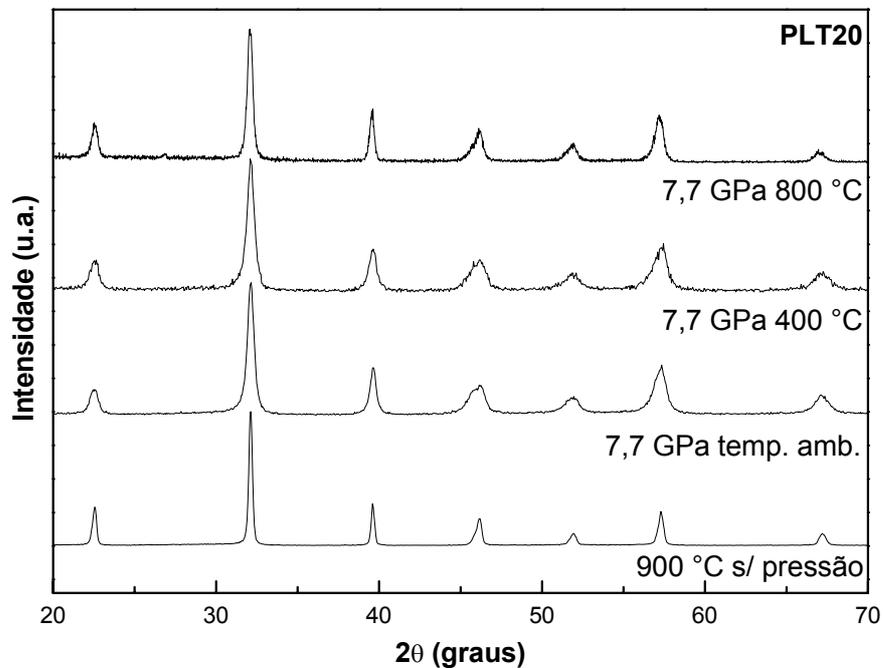


Figura 60 – Difratogramas da amostra cerâmica PLT20 densificada sob pressão a temperatura ambiente, a 400 °C e a 800 °C em comparação com o difratograma da amostra na forma de pó utilizada na obtenção dessas amostras.

Comparando o difratograma da amostra de composição PLT20 na forma de pó calcinada à 900 °C com o difratograma da amostra cerâmica obtida sob pressão a temperatura ambiente, verifica-se que ocorreu um alargamento nos picos de difração na amostra cerâmica. Este alargamento é resultado da diminuição do

tamanho de cristalito devido à pressão aplicada. A Tabela 7 apresenta os resultados de refinamento pelo método Rietveld destes dois difratogramas. Observa-se uma redução no tamanho de cristalito de 90 nm para 23 nm e um aumento da razão c/a (1,012). Como comparação, a amostra PLT20 na forma de pó calcinada a 500 °C apresenta valor do tamanho de cristalito igual a 18 nm e uma relação c/a igual a 1,010.

Tabela 7 - Parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld da amostra PLT20 na forma de pó calcinada a 900°C e da amostra cerâmica densificada sob pressão.

Amostra	a (nm)	c (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	R_{Bragg}	χ^2
Amostra calcinada a 900 °C	0,3928(8)	0,3952(3)	91	4,90	8,6
Cerâmica sob pressão de 7,7 GPa em temp. amb.	0,3927(6)	0,3975(1)	23	15,31	7,0

5.3.3 Análise microestrutural das amostras na forma de cerâmica

As mesmas condições descritas na seção 5.2.4 foram utilizadas na caracterização microestrutural das amostras cerâmicas sinterizadas. As imagens MEV-FEG das amostras PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente são apresentadas nas Figuras 61, 62 e 63, respectivamente. O tamanho médio de grão para as amostras PLT10, 15 e 20 são respectivamente iguais a 1,3 μm , 2,5 μm e 3,7 μm . Com foi observado nas amostras calcinadas, o acréscimo de La leva a um aumento no tamanho médio dos grãos.

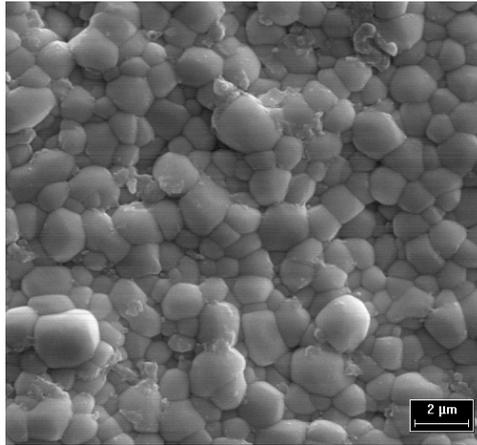


Figura 61 – Imagem MEV-FEG da amostra cerâmica PLT10 sinterizada convencionalmente.

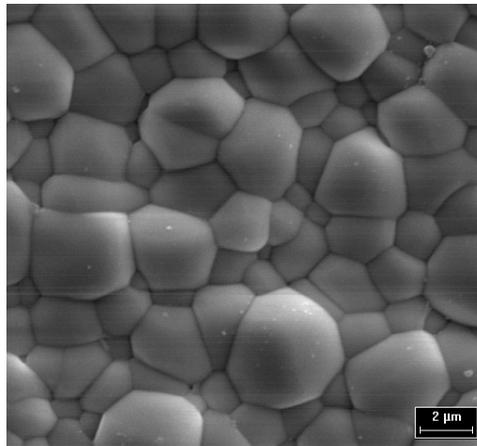


Figura 62 - Imagem MEV-FEG da amostra cerâmica PLT15 sinterizada convencionalmente.

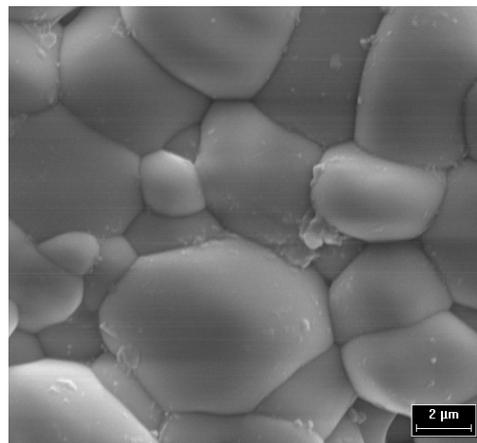


Figura 63- Imagem MEV-FEG da amostra cerâmica PLT20 sinterizada convencionalmente.

Como pode ser constatado nas Figuras 61a 63, ocorreu um crescimento significativo no tamanho médio dos grãos nas amostras cerâmicas sinterizadas convencionalmente se comparadas com as amostras calcinadas à 900 °C. Assim, ainda que o pó de partida utilizado no processamento da amostra cerâmica esteja em uma escala nanométrica, o processo de densificação convencional em alta temperatura leva a um crescimento dos grãos similar ao de uma amostra preparada através do método de reação de estado sólido, ou seja, as partículas utilizadas no processamento da cerâmica apresentam uma escala micrométrica ou sub-micrométrica.

Este efeito de crescimento dos grãos em relação ao pó calcinado utilizado na sinterização não é verificado na amostra cerâmica PLT20 densificada sob pressão a temperatura ambiente. Através da Figura 64 pode-se observar que o tamanho médio dos grãos é da ordem de 107 nm. Assim, o processo de sinterização sob pressão a temperatura ambiente causou uma redução do tamanho de grãos se comparado ao pó de partida da amostra (183 nm). Esse efeito certamente é decorrente da utilização da pressão sobre a amostra.

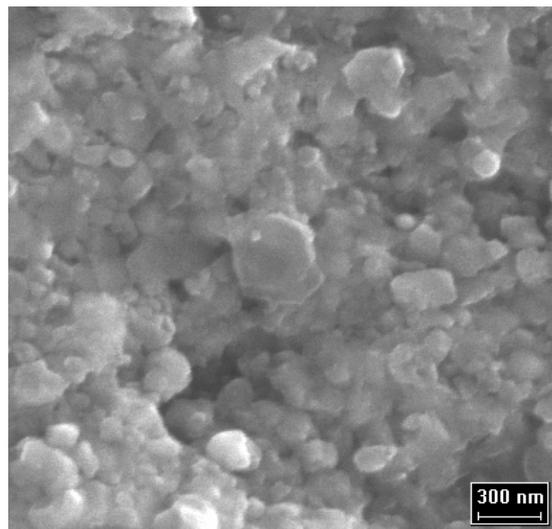


Figura 64 - Imagem MEV-FEG da amostra cerâmica PLT20 densificada sob pressão.

5.3.4 Caracterização elétrica

Na caracterização dielétrica, a medida da permissividade dielétrica das amostras cerâmicas PLT foi realizada em um analisador de impedâncias HP 4194A. Estas análises foram executadas em função da temperatura numa taxa de aquecimento de 2 °C/min em diferentes frequências. As Figuras 65, 66 e 67 apresentam o comportamento dielétrico das amostras cerâmicas PLT sinterizadas convencionalmente em função da temperatura nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz e 10 MHz. A permissividade em função da temperatura nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz da amostra PLT20 sinterizada sob pressão à temperatura ambiente é apresentada na Figura 68. Nestas figuras, são apresentadas a parte real (ϵ') e a parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica.

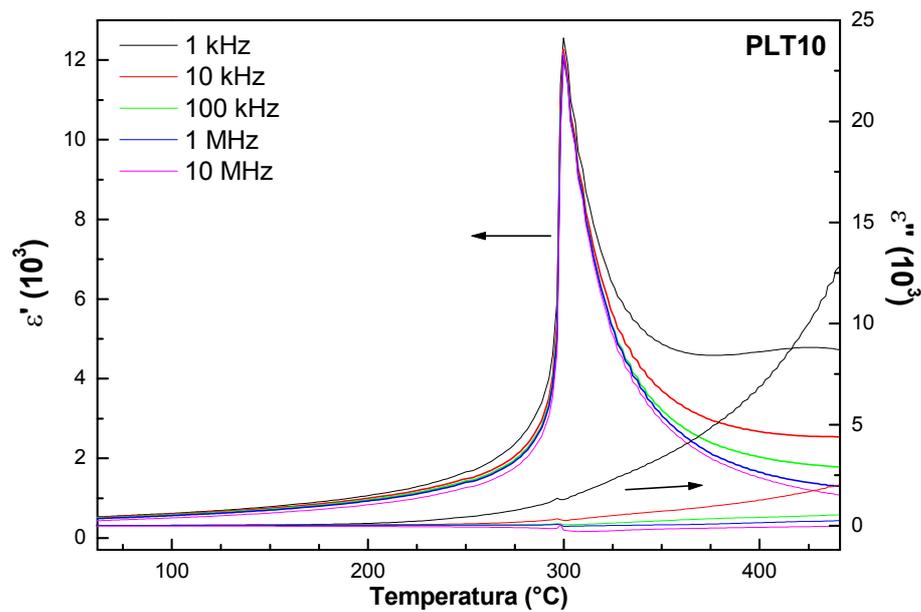


Figura 65 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT10.

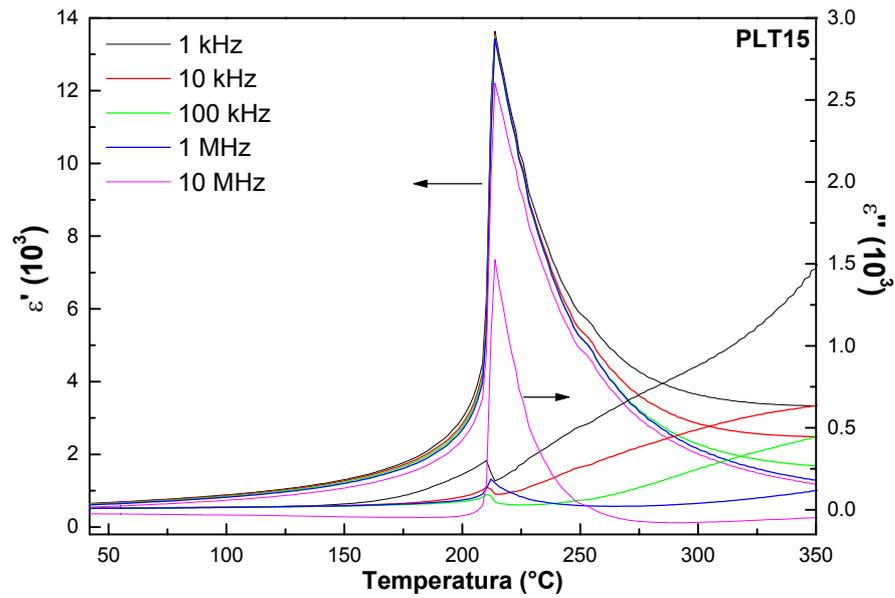


Figura 66 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT15.

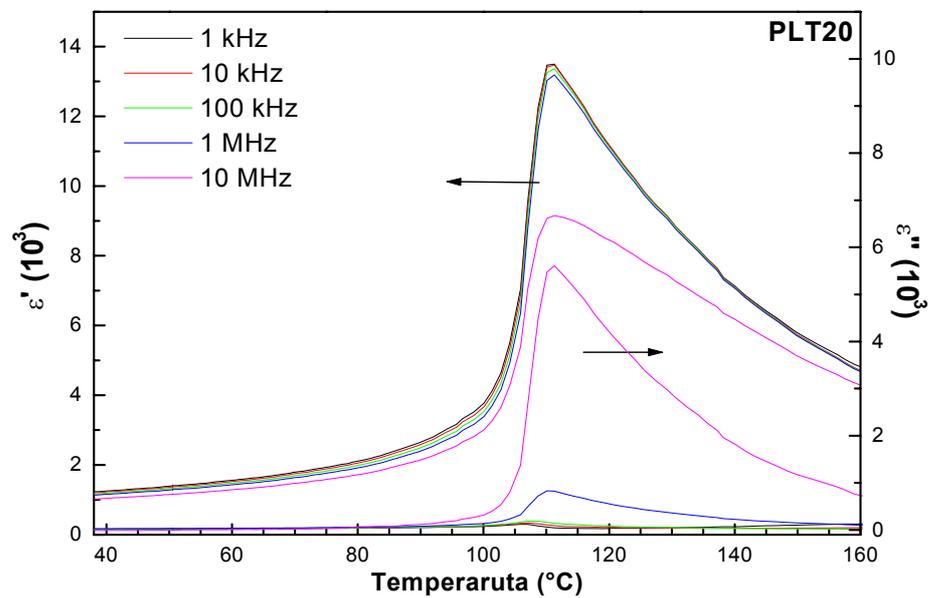


Figura 67 – Parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra cerâmica PLT20.

As curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura relativas às amostras PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente apresentam

comportamento típico de materiais ferroelétricos normais. Este resultado corrobora com a literatura, uma vez que apenas em composições acima de 25% de La é identificado comportamento relaxor em amostras PLT obtidas por reação do estado sólido [2]. Com relação à amostra PLT20 (Figura 67), verifica-se uma diminuição do máximo da constante dielétrica na frequência de 10 MHz. Este decréscimo também foi identificado por Moreira em amostra desta composição obtida por reação de estado sólido [56].

O valor de máximo da parte real da permissividade dielétrica, da temperatura de ϵ'_{\max} nas frequências 10 kHz e 10 MHz e o tamanho de grão das amostras cerâmicas PLT obtidas pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Tabela 8. A título de comparação, os dados referentes às amostras cerâmicas PLT preparadas através do método de reação do estado sólido também são apresentados na referida tabela [56].

Tabela 8 – Valores de ϵ'_{\max} , temperatura de ϵ'_{\max} e tamanho de grão das amostras cerâmicas PLT preparadas pelo método dos precursores poliméricos e reação de estado sólido.

Método de Síntese	Amostra	$T_{\epsilon'_{\max}}$ (°C)	ϵ'_{\max}	Tamanho de grão (μm)
Precusores poliméricos	PLT10	299,9	12176	1,3
	PLT15	213,9	12207	2,5
	PLT20*	110,7	13441	3,7
Reação do estado sólido	PLT10	291,3	6997	1,3
	PLT15	196,2	7578	1,4
	PLT20*	68,5	11609	1,6

* 10 kHz

Como pode ser observado, tanto para as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos quanto por reação do estado sólido, existe um

decréscimo da temperatura de máximo da permissividade e do valor máximo da permissividade dielétrica em frequências iguais em função da composição de La. Este efeito associado ao acréscimo da concentração de lantânio nos sistema PLT é resultado da redução nas distorções estruturais [56]. Com relação às amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos, outro efeito associado às diferenças nos valores máximos de permissividade pode ser o aumento do tamanho de grão causado pelo acréscimo de La à estrutura do material [29, 76].

É possível observar também diferenças nos valores de máximo da permissividade e da temperatura na qual ocorre este máximo para amostras de mesma composição preparadas por métodos diferentes. As diferenças nos valores de permissividade dielétrica e temperatura de transição de fase entre os dois métodos de preparação podem estar relacionadas a grau de homogeneidade química. O método dos precursores poliméricos, pelo fato de ser um método sol-gel, permite a obtenção de um material com um maior grau de homogeneidade química se comparado com outros métodos [46]. Outro fator que pode estar envolvido nestas diferenças é fato de que as amostras PLT15 e PLT20 preparadas pelo método dos precursores poliméricos apresentarem tamanhos de grão maiores se comparadas com amostras de mesma composição obtidas por reação do estado sólido [29, 76].

A Figura 68 mostra as partes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura para amostra PLT20 sinterizada sob pressão e à temperatura ambiente. Estes resultados são mostrados em dois intervalos de temperatura: entre 30 e 350 °C (Figura 68 (a)) e entre -250 e 160 °C (Figura 68 (b)). Observa-se que o comportamento da curva apresentada tem características difusas e apresentando uma dependência de poucos graus da temperatura de máximo da permissividade (T_m) com relação à frequência. Assim, a amostra cerâmica PLT20 densificada em alta pressão e de tamanho de partículas nanométrico apresenta um

comportamento com características relaxoras, mas não tão evidentes quanto ao comportamento observado nos materiais relaxores clássicos.

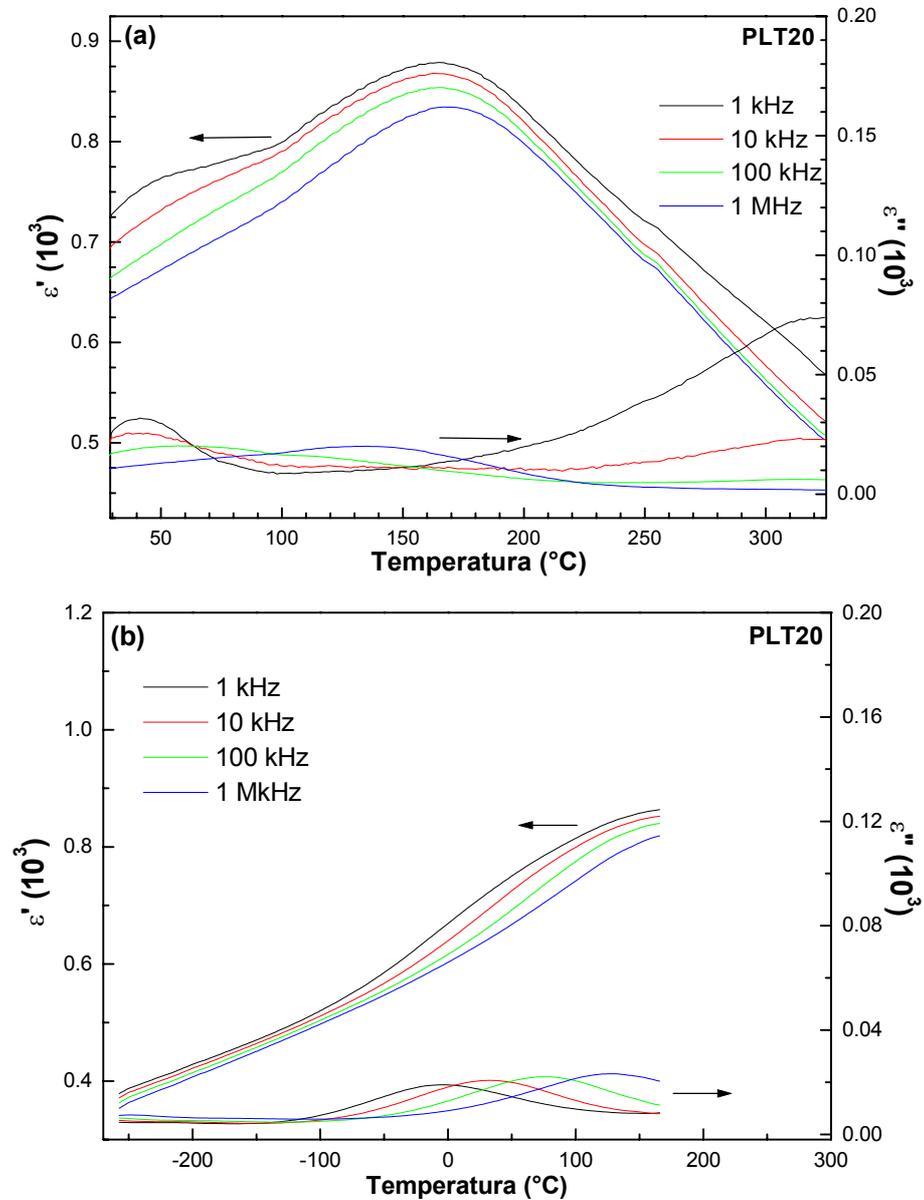


Figura 68 – ϵ' e ϵ'' em função da temperatura da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão em alta (a) e baixa (b) temperatura.

A partir das curvas apresentadas na Figura 68, os valores do coeficiente de difusidade (γ) da lei de Curie-Weiss segundo a Equação 2 podem ser determinados para a amostra cerâmica PLT20 sinterizada convencionalmente e sob pressão, como se pode observar na Figura 69. O valor deste expoente na amostra sinterizada convencionalmente é igual a 1,23, típico de um material ferroelétrico

normal. Na amostra densificada sob pressão, o coeficiente de difusidade calculado é igual a 1,83 mostrando que a curva da permissividade dielétrica *versus* temperatura desta amostra apresenta um certo caráter relaxor. De acordo com a literatura, um valor de γ igual a 1,71 foi encontrado para amostras cerâmicas deste sistema obtidas por reação do estado sólido contendo 30% molar de La [56].

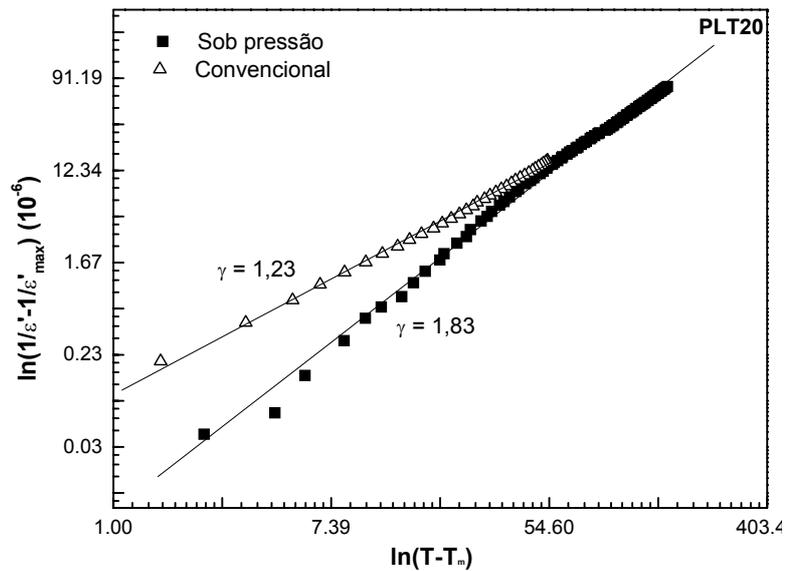


Figura 69 – Comparação dos expoentes da lei de Curie-Weiss modificada da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão e convencionalmente.

Assim, a redução do tamanho de grão para uma escala nanométrica implica na mudança do comportamento da curva da permissividade em função da temperatura, passando de uma caracter ferroelétrico normal para um caráter difuso. Além disso, foi observada também uma queda da permissividade dielétrica se comparada com a permissividade em cerâmica microestruturada de mesma composição. Esta alteração decorre do grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho dos grãos [39, 77]. Segundo Buscaglia *et al.* [77, 78], a queda da permissividade em cerâmicas nanocristalinas

do sistema BaTiO₃ estaria relacionada à presença de uma linha de contorno de grão não ferroelétrica de baixa permissividade.

Como foi descrito anteriormente, a presença de impurezas dipolares em determinados sítios da rede em materiais ferroelétricos relaxores induz dipolos em celas unitárias vizinhas e formam nanoregiões polares (nanodomínios), que existem à temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica. Desta forma, a redução do tamanho de grão ou dos cristalitos a uma escala nanométrica leva a uma formação de nanodomínios. Esta redução para uma escala nanométrica induz, portanto, o comportamento relaxor apresentado pela amostra cerâmica PLT20 densificada sob pressão. A diminuição no valor da constante dielétrica está também associada com o tamanho das partículas que compõem a amostra.

5.4 Caracterização estrutural das amostras de composição PLT20 na forma de filmes finos

O objetivo principal de se produzir filmes finos de composição PLT é o de verificar o efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades elétricas desses compostos. Conforme foi mostrado por Ziebert [39], a diminuição do tamanho das partículas em amostras na forma de filmes finos pode levar a mudança do caráter ferroelétrico das amostras fazendo com que um material que apresente uma propriedade característica de um material ferroelétrico normal passe a apresentar as características de um material ferroelétrico relaxor. Como o tamanho das partículas são normalmente muito menores nos filmes finos do que em amostras cerâmicas de mesma composição, a síntese das amostras PLT na forma de filmes finos e a caracterização de suas propriedades dielétricas permitiria verificar se esse efeito observado por Ziebert em amostras na forma de filmes finos de composição Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO₃ seriam observadas também nas amostras PLT na forma de filmes finos.

Três camadas foram depositadas a partir da resina da amostra PLT20 por *spin coating* sobre um substrato de quartzo (SiO_2) e tratada termicamente à 400 °C durante quatro horas a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min seguido de aquecimento à 550 °C durante duas horas a uma taxa de 5 °C/min. Estes valores de taxa de aquecimento foram escolhidos com o objetivo de evitar trincas no filme. A resina depositada tem composição 20% molar de La.

A Figura 70 mostra o difratograma de raios X da amostra PLT20 na forma de filme fino. Os planos cristalográficos foram indexados da mesma forma para amostras de mesma composição na forma de pó apresentada na seção 3.2.1. As setas indicam uma fase não correspondente aos picos de difração característicos das amostras de composição PLT20. Segundo Paris, esta fase secundária é referente a uma fase pirocloro presente na constituição do filme [48].

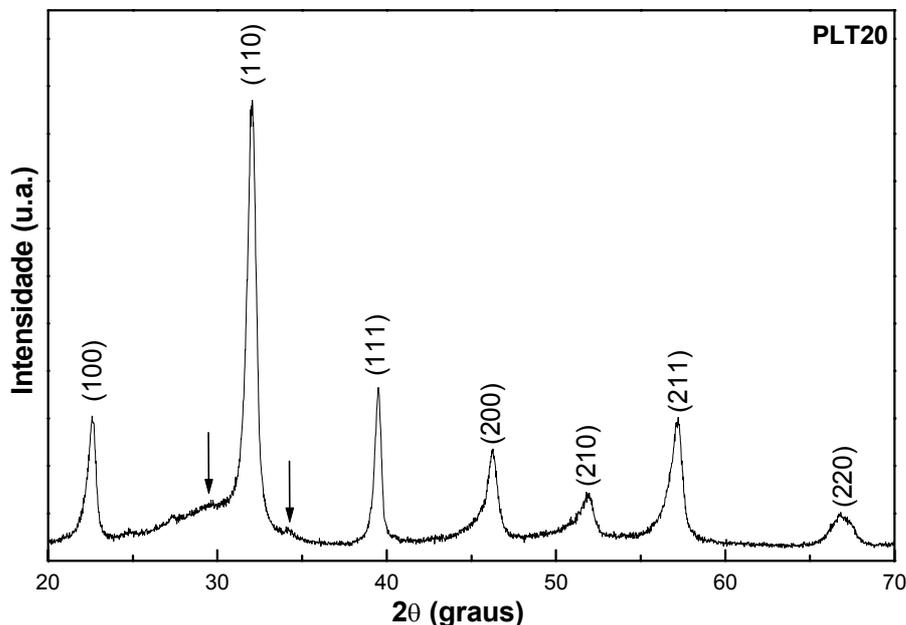


Figura 70 – Difratograma de raios X da amostra PLT20 na forma de filme fino.

Na análise da superfície dos filmes finos utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM) (Digital Instruments - Nanoscope III-A). A Figura 71 apresenta as imagens da superfície em três dimensões obtidas por esta técnica

para amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em pH igual a 5. Como pode ser observado, a microestrutura da amostra PLT20 depositada nestas condições não é homogênea e há formação anéis.

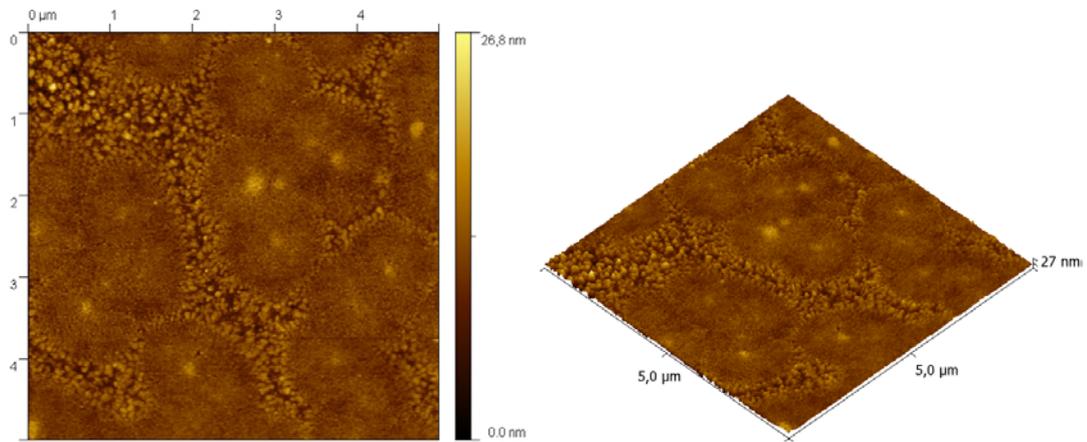


Figura 71 – Imagens da amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em $\text{pH} = 5$ obtidas por microscopia de força atômica.

Rangel também observou esta mesma microestrutura em filmes finos de PLT preparados utilizando o método dos precursores poliméricos [53]. Rangel constatou que os grãos maiores circundando os contornos circulares são ricos em chumbo, resultado de precipitação de citrato de chumbo na resina em meio ácido. Verificou também que em amostras cujo $\text{pH} = 1$, ocorre a formação deste tipo de heterogeneidade e que em amostras com $\text{pH} = 8$ os filmes têm uma distribuição de tamanho de grão uniforme.

Entretanto, foram depositados filmes finos de composição PLT20 em pH igual a 8 e a heterogeneidade apresentada na Figura 71 persistiu, além da resina utilizada na deposição ser instável e precipitar menos de um dia após sua síntese. Processos alternativos na deposição dos filmes foram empregados visando a obtenção do filme com microestrutura homogênea, tais como o acréscimo da temperatura de calcinação para $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o aumento do tempo de calcinação para quatro horas. Contudo, resultados equivalentes aos apresentados na Figura 71 foram obtidos.

Além desses experimentos, foi realizada uma alteração na ordem de dissolução dos precursores. O processo ilustrado no fluxograma da Figura 14 tem por objetivo a síntese da resina considerando a solubilidade dos reagentes. Assim, uma mudança foi realizada na ordem da adição dos reagentes, considerando agora a ordem dos formadores da rede. Iniciou-se com citrato de titânio, seguido do citrato de chumbo e por fim o nitrato de lantânio. Entretanto, os filmes depositados utilizando-se esta rota de síntese não apresentaram diferença na microestrutura em relação à ordem anterior.

Uma hipótese elaborada para a segregação visualizada na Figura 71 seria a evaporação do hidróxido de amônio da resina durante o aquecimento. Este reagente tem como finalidade evitar a precipitação da resina e uma taxa de aquecimento muito lenta poderia estar causando sua evaporação e conseqüente precipitação do filme, formando a microestrutura apresentada. Desta forma, na preparação do filme, a taxa de aquecimento para eliminação de orgânicos foi alterada de 1 °C/min para 10 °C/min e a calcinação foi realizada em microondas. O filme não apresentou trincas, contudo, não houve alterações significativas e a microestrutura segregada ainda podia ser observada.

Foi então eliminado o hidróxido de amônio na síntese da resina PLT20 utilizada na deposição dos filmes. Para evitar a precipitação, foi adicionada uma quantidade em excesso de ácido cítrico, em quantidade superior ao dobro da quantidade necessária para quelar um mol de cada cátion. O pH resultante desta solução é igual a 2. O tratamento térmico realizado após a deposição da resina preparada desta forma foi à 400 °C durante quatro horas a uma taxa de 10 °C/min seguido da calcinação a 550 °C durante duas horas a uma taxa de 5 °C/min. A Figura 72 mostra imagem de microscopia de força atômica para o filme fino de composição PLT20 preparado seguindo esta rota. Como pode ser notado, o filme possui regiões cristalizadas, possivelmente decorrentes de nucleação, e ao redor

delas regiões aparentemente amorfas. Mas dentro destas regiões cristalizadas não se observa uma granulação heterogênea, como pode ser notado na Figura 73, que é uma ampliação da região visualizada na Figura 72. Seria necessário, a princípio, uma temperatura superior àquela em que o filme foi tratado durante a calcinação, de maneira a proporcionar a cristalização da região amorfa.

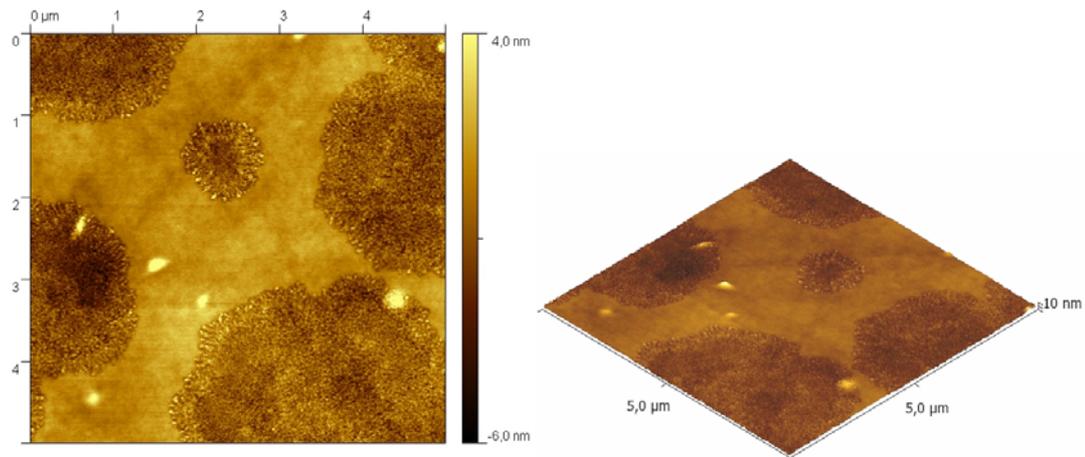


Figura 72 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica da amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em $\text{ph} = 2$ sem adição de NH_4OH .

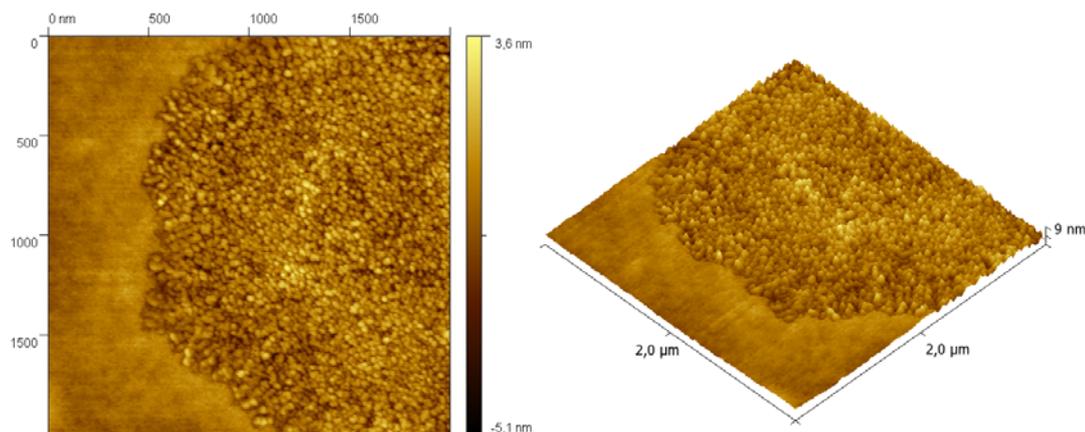


Figura 73 – Ampliação de imagens obtidas por microscopia de força atômica da amostra PLT20 na forma de filme fino preparada em $\text{ph} = 2$ sem adição de NH_4OH .

Em resumo, apesar das inúmeras tentativas para se obter filmes finos apresentando uma microestrutura homogênea, todas as rotas e mudanças na metodologia de preparação e tratamento térmico dos filmes não levaram a

obtenção de filmes homogêneos. Novos estudos deverão ser realizados para uma melhor compreensão do porquê da dificuldade de se obter filmes finos de alta qualidade microestrutural.

6. Conclusões

6.1 Conclusões gerais

De uma maneira geral, pode-se considerar que os objetivos propostos no início do projeto foram alcançados com sucesso.

A partir dos dados de análise térmica por DSC/TG foi possível definir os intervalos de temperatura nos quais ocorrem os eventos exotérmicos na pirólise das resinas. Em função do intervalo de temperatura dos eventos exotérmicos e da perda de massa, foi possível verificar quais compostos que constituem as resinas PLT estão sendo eliminados e a influência da substituição do hidróxido de amônio por uma maior quantidade de ácido cítrico. Esta substituição teve como efeito a promoção dos eventos térmicos e de perda de massa em temperaturas inferiores.

Os resultados de difração de raios X mostraram que a cristalização das amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos ocorreu a partir de amostras calcinadas à 500 °C durante duas horas. Foi observado que em função da temperatura de calcinação até 900 °C existe um aumento do grau de tetragonalidade nas amostras PLT10 e 15 na forma de pó e uma redução na amostra PLT20. O acréscimo da temperatura de calcinação levou ao aumento do tamanho de cristalito. Nas amostras com tamanho de cristalito na ordem de poucas dezenas de nanômetros, constatou-se que a estrutura cristalina apresenta um menor grau de tetragonalidade.

Com relação às amostras cerâmicas sinterizadas através do método convencional, sua estrutura apresentou um maior grau de tetragonalidade se comparada com as amostras PLT apenas calcinadas, ao passo que a estrutura cristalina da amostra densificada sob pressão é semelhante à estrutura cristalina das amostras na forma de pó calcinada em baixas temperaturas.

Analisando o *soft mode* $E(TO_1)$ nos espectros Raman das amostras PLT calcinadas em diferentes temperaturas, foi possível identificar os processos de transição de fase. Este modo vibracional é amortecido em amostras com maiores concentrações de La devido à transição de fase causada pelo acréscimo desse cátion à estrutura do material. Constatou-se também um alargamento dos picos nos espectros Raman relativos às amostras com menor tamanho de partículas, resultado de tensões internas ocasionadas pela ordem do tamanho situar-se numa escala nanométrica.

Amostras PLT calcinadas a 400 °C apresentam um espectro XANES diferente das demais amostras pelo fato de que nesta temperatura de calcinação as amostras não serem cristalinas. Foi verificada uma menor intensidade na transição denominada B das amostras calcinadas nesta temperatura, o que pode estar relacionada ao fato de que átomos de carbono ainda estarem presentes e a estrutura do material ser amorfa. Foi também verificada uma alteração na intensidade da transição denominada A em função da concentração de La. Esta alteração está relacionada à mudança na estrutura local devido à introdução do La na rede cristalina.

Os valores de temperatura utilizados na sinterização convencional das amostras PLT a partir do pó preparado pelo método dos precursores poliméricos leva a um crescimento dos grãos a uma escala micrométrica. Desta forma, o comportamento da permissividade dielétrica destas amostras é semelhante ao comportamento das amostras PLT preparadas por reação do estado sólido.

Contudo, foi constatado que essas amostras apresentam valores do máximo da permissividade consideravelmente maiores que das amostras cerâmicas de mesma composição sinterizadas convencionalmente e preparadas por reação do estado sólido. Estas diferenças entre os métodos de síntese ocorrem, possivelmente, pelo fato de que as amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos apresentam maior homogeneidade química. Além disso, cerâmicas PLT de mesma composição preparadas por estes dois métodos apresentam diferentes tamanhos médios de grãos.

O crescimento de grão não foi verificado na amostra PLT20 densificada sob pressão. A magnitude do tamanho dos grãos situa-se numa escala nanométrica, fazendo com que essa amostra apresente um comportamento difuso e características próprias de um material relaxor. Este comportamento relaxor apenas foi verificado em amostras preparadas por reação de estado sólido em concentrações superiores a 25% de La. A utilização da pressão levou a diminuição do tamanho das partículas e a uma mudança no caráter ferroelétrico da amostra, uma vez que através do método de síntese e sinterização convencional observa-se um comportamento típico de um material ferroelétrico normal para esta mesma composição. Assim, a preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos e a densificação em alta pressão mostra ser um método promissor para o estudo das propriedades ferroelétricas em materiais nanoparticulados.

No que tange às amostras na forma de filmes finos, um maior esforço deve ser realizado com o objetivo de entender o porquê de não ter sido possível obter amostras homogêneas, mesmo utilizando rotas de síntese já bem estabelecidas por outros autores na literatura.

6.2 Propostas para trabalhos futuros

Como foi observado nos estudos de densificação, a técnica de sinterização sob pressão aliada à preparação do material pelo método dos precursores poliméricos se mostrou uma técnica eficiente no preparo de cerâmicas nanométricas. Neste trabalho, cerâmicas nanométricas de composição PLT20 apresentaram um comportamento característico de um material relaxor. A verificação se este comportamento também é observado nas amostras PLT10 e 15 é um fato que pode ser analisado.

O estudo do comportamento da transição de fase para cerâmicas nanométricas para outros sistemas além do sistema PLT seria também de interesse. O método dos precursores poliméricos tem possibilitado a síntese de diversos sistemas em escala nanométrica.

Otimizar os processos de preparação e deposição, visando a obtenção de filmes finos homogêneos para caracterização deste material, é um objetivo ainda a ser alcançado.

7. Anexos

Anexo A

As Figuras 74, 75 e 76 apresentam as análises dilatométricas referentes às amostras PLT10, 15 e 20, respectivamente. São apresentadas a retração ($\Delta L/L_0$) e sua derivada primeira, ambas em função da temperatura. A partir do ponto de mínimo do gráfico da derivada foi determinada a temperatura de sinterização das amostras PLT.

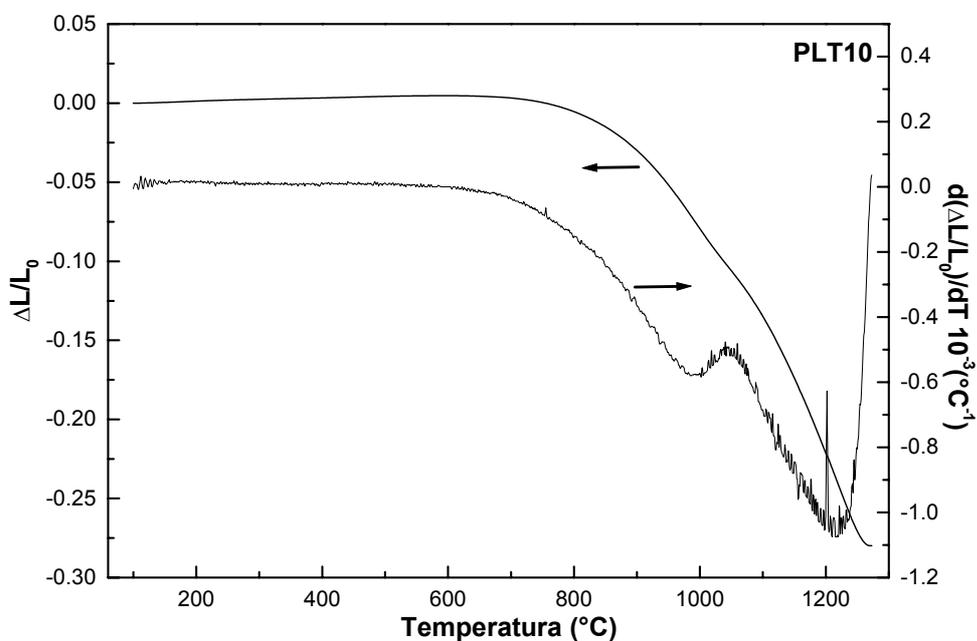


Figura 74 – Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatometria para amostra de composição PLT10.

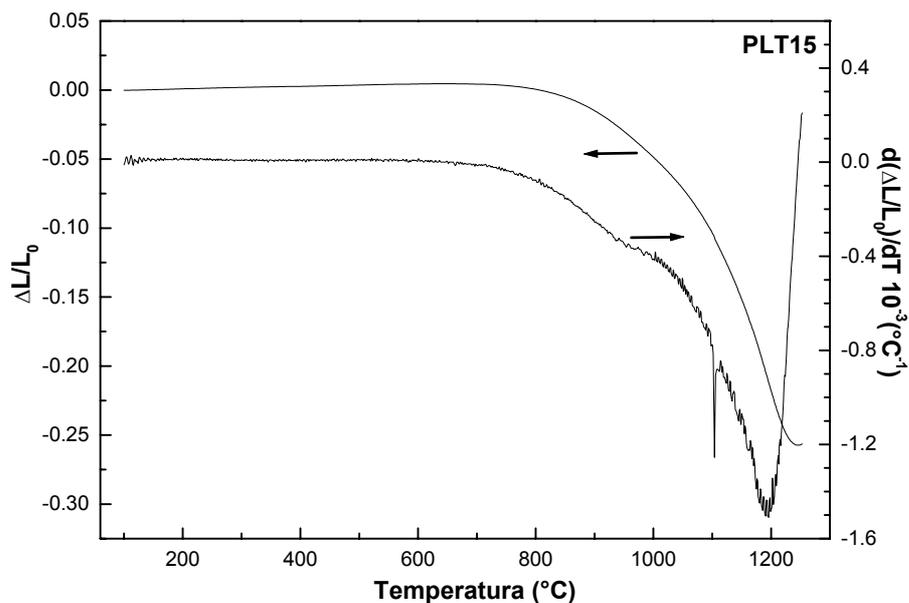


Figura 75 - Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatométrica para amostra de composição PLT15.

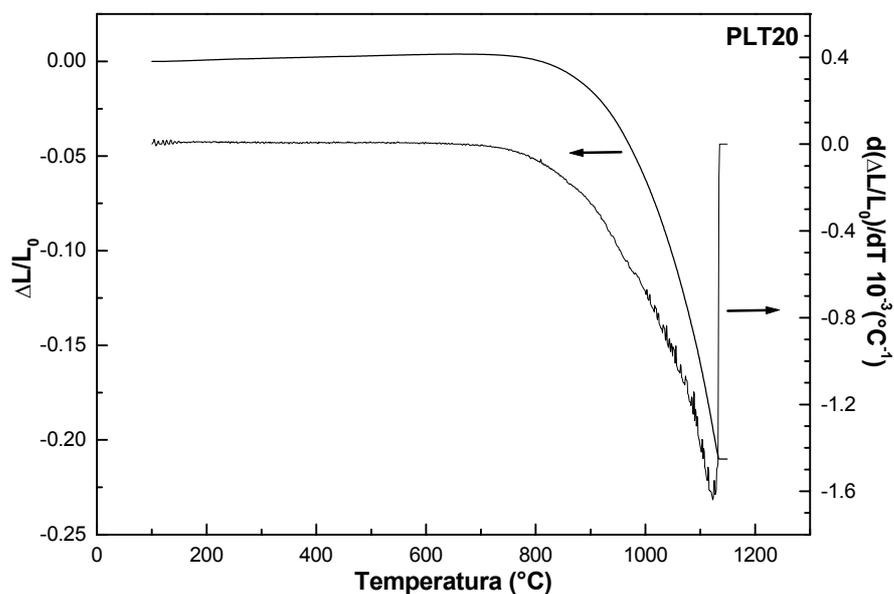


Figura 76 - Retração e primeira derivada em função da temperatura obtidas por dilatométrica para amostra de composição PLT20.

Anexo B

Nas Figuras 77, 78, 79, 80 e 81 são apresentados os resultados dos refinamentos dos dados de difração de raios X obtidos pelo método Rietveld das

amostras PLT10 calcinadas em diferentes temperaturas. Estes dados relativos às amostras PLT15 preparadas da mesma forma são apresentados nas Figuras 82, 83, 84, 85 e 86 ao passo que as Figuras 87, 88, 89, 90 e 91 são referentes às amostras PLT20. Os resultados de refinamento Rietveld das amostras cerâmicas PLT10, 15 e 20 sinterizadas convencionalmente são apresentados nas Figuras 92, 93 e 94, respectivamente. Estes valores para a amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão estão contidos na Figura 95.

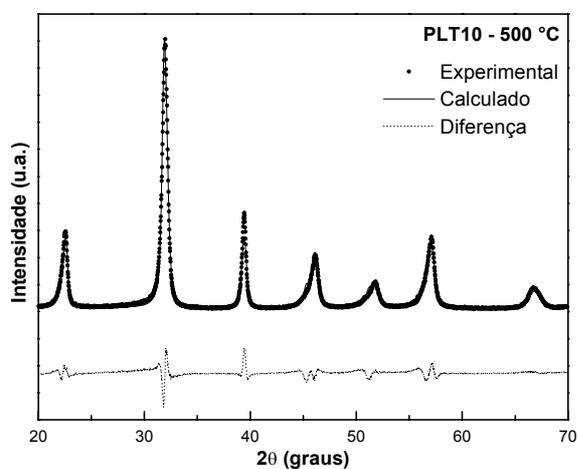


Figura 77 – Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 500 °C.

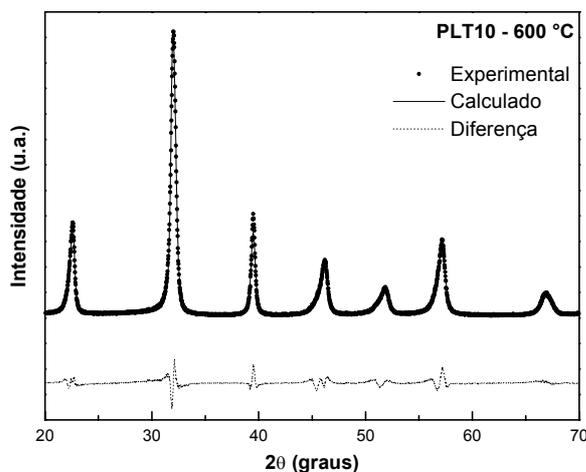


Figura 78 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 600 °C.

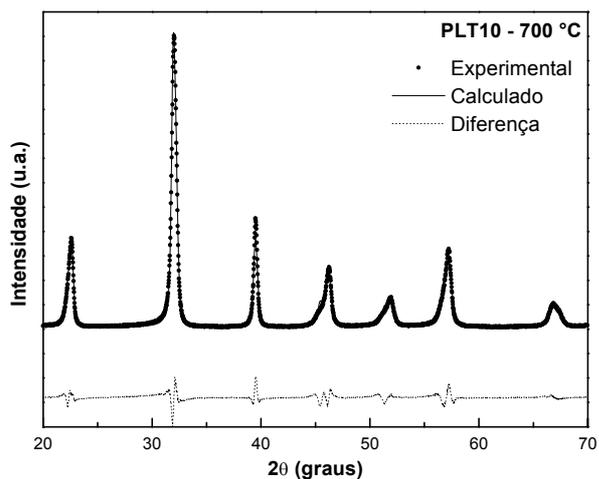


Figura 79 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 700 °C.

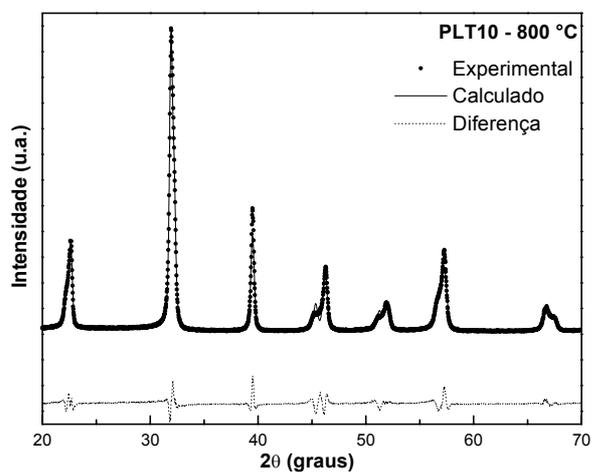


Figura 80 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 800 °C.

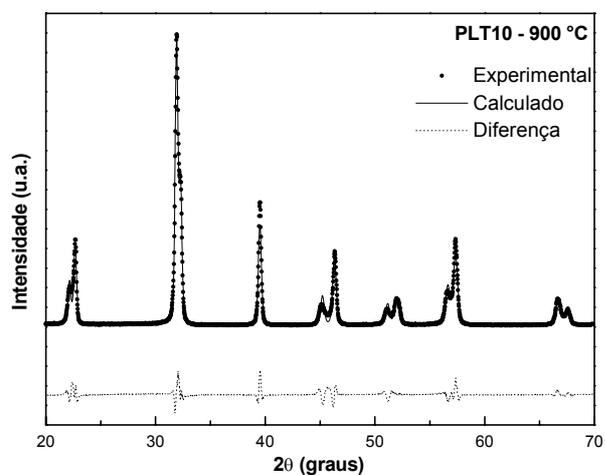


Figura 81 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT10 calcinada à 900 °C.

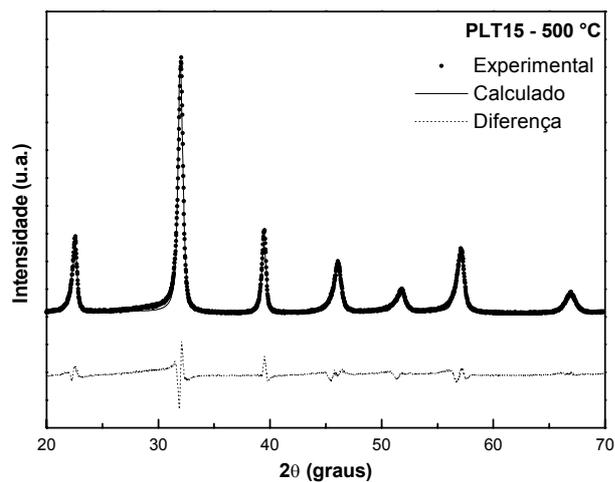


Figura 82 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 500 °C.

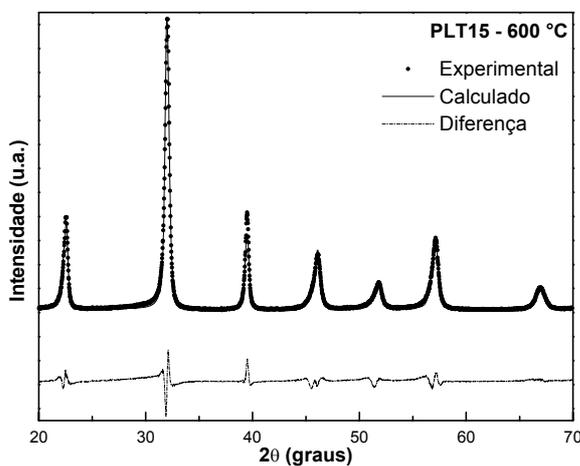


Figura 83 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 600 °C.

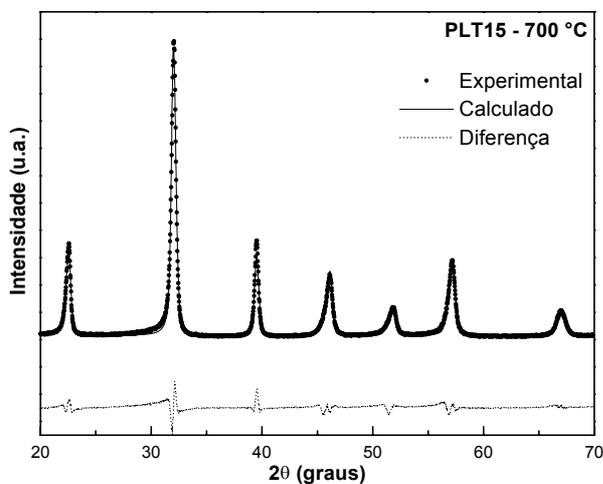


Figura 84 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 700 °C.

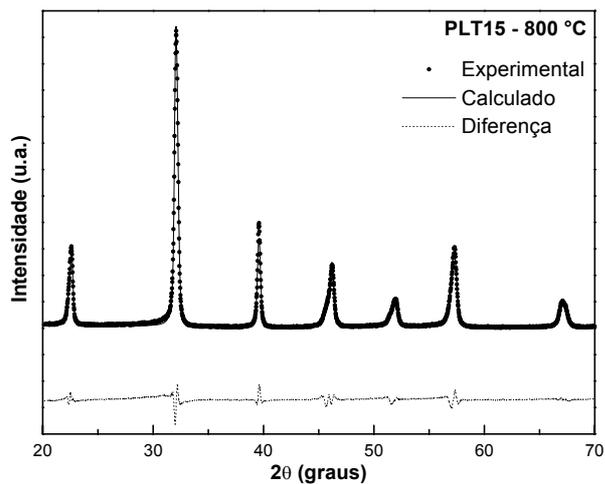


Figura 85 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 800 °C.

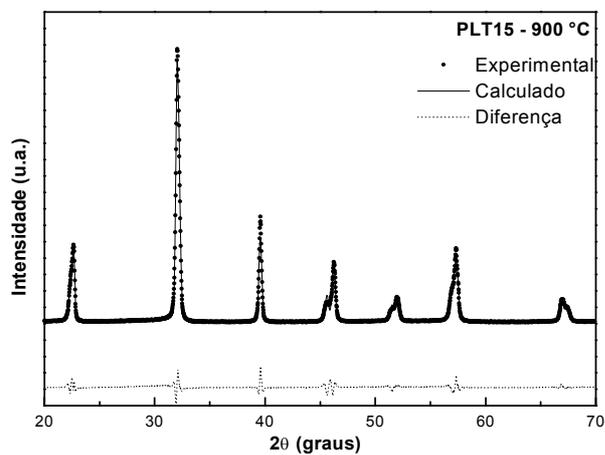


Figura 86 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT15 calcinada à 900 °C.

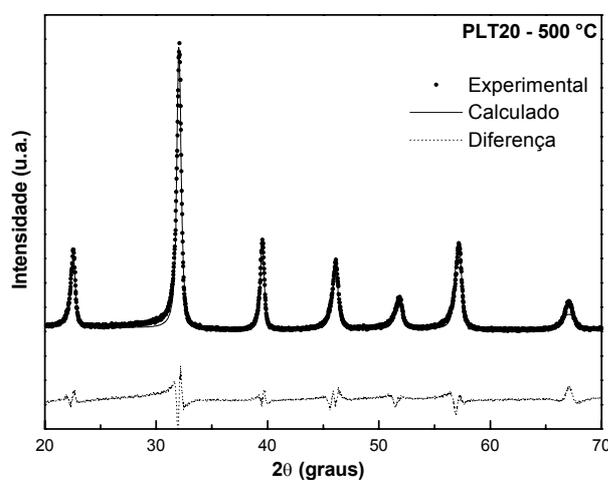


Figura 87 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 500 °C.

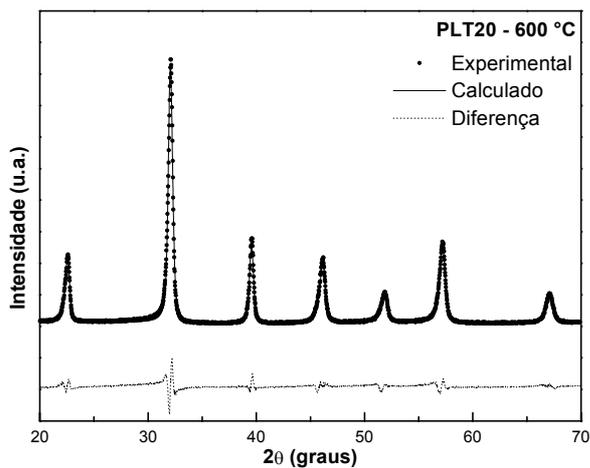


Figura 88 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 600 °C.

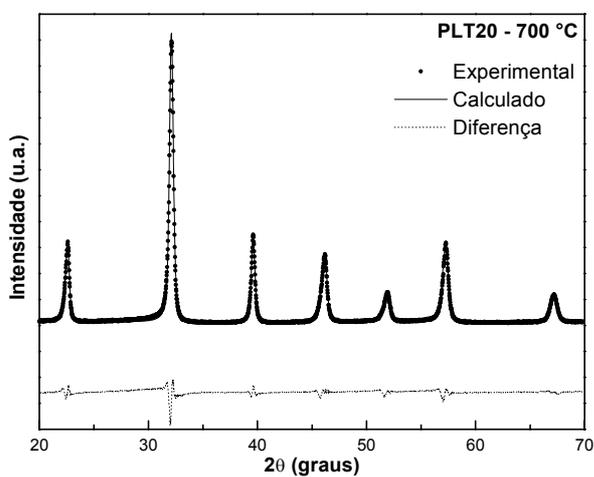


Figura 89 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 700 °C.

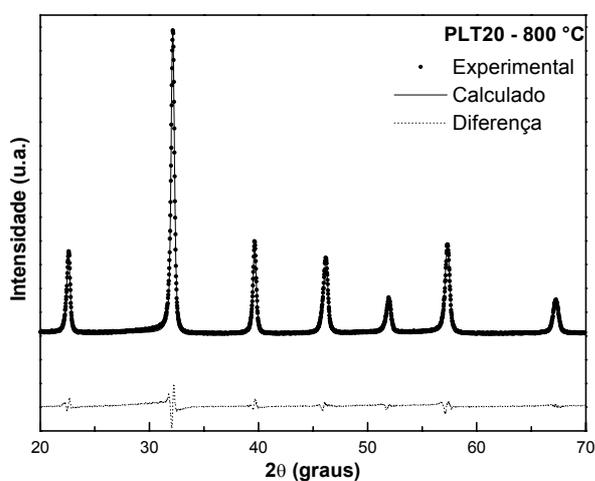


Figura 90 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 800 °C.

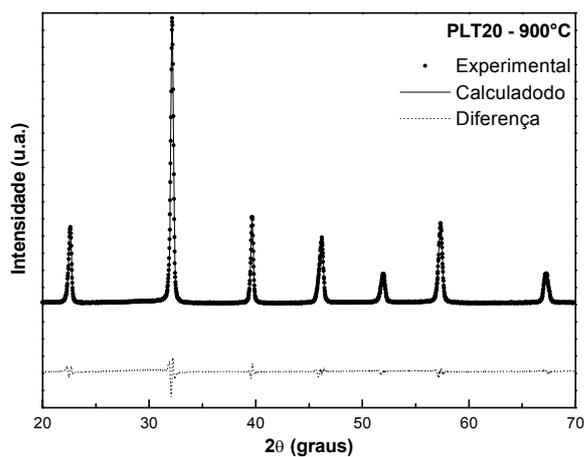


Figura 91 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra PLT20 calcinada à 900 °C.

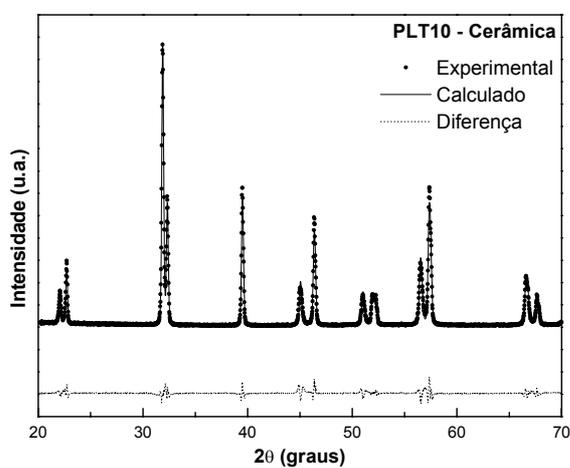


Figura 92 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT10 sinterizada convencionalmente.

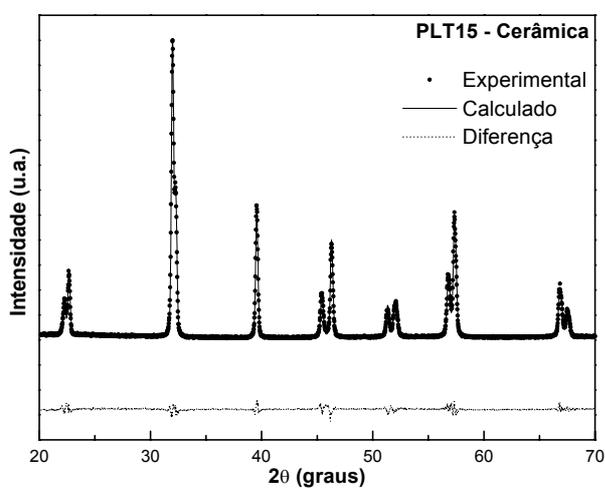


Figura 93 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT15 sinterizada convencionalmente.

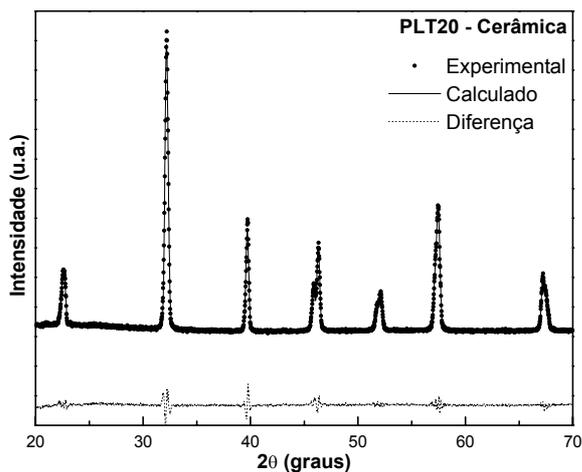


Figura 94 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT20 sinterizada convencionalmente.

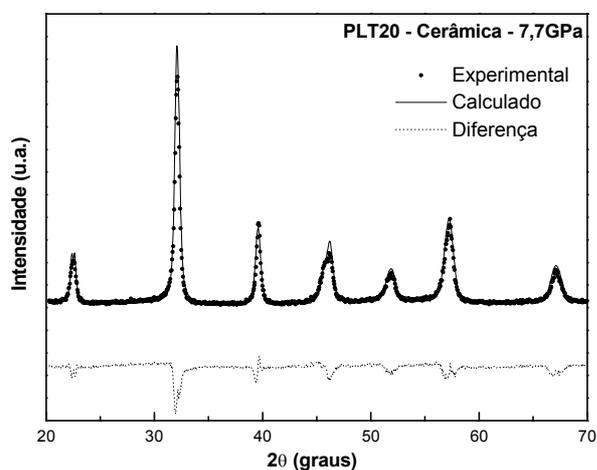


Figura 95 - Refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra cerâmica PLT20 sinterizada sob pressão.

Anexo C

As publicações decorrentes deste trabalho de dissertação são descritas a seguir:

- Mesquita, A., Bernardi, M. I. B., Mastelaro, V. R., *Synthesis and Characterization of $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ Nanocrystalline Powders.*, J. Thermal Anal. Cal., 87, 747 (2007).

- Mesquita, A., Bernardi, M. I. B, Mastelaro, V. R., *Estudo de propriedades ferroelétricas de $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ nanocristalino obtido por método de precursores poliméricos*, VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 2007, Paraty – RJ.

- Mesquita, A., Bernardi, M. I. B, Mastelaro, V. R., *Cerâmicas Ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em Escala Nanométrica Obtidas por Método dos Precursores Poliméricos*, 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau – SC (2006).

- Mesquita, A., Bernardi, M. I. B., Mastelaro, V. R., *Síntese e Caracterização de Cerâmicas Nanométricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$* , V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas – MG (2006).

- Mesquita, A., Bernardi, M. I. B., Mastelaro, V. R., *Análise Estructural de Cerâmicas Nanométricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ Através do Método dos Precursores Poliméricos*, IX Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais São Carlos – SP (2006).

Mesquita, A., Bernardi, M. I. B., Mastelaro, V. R., *Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em Escala Nanométrica*, VIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos – SP (2005).

8. Referências Bibliográficas

- [1] Xu, Y., *Ferroelectrics Materials and Their Applications*, Elsevier Publishers B.V., (1991) e referências inseridas.
- [2] Neves, P. P., *Caracterização Estrutural de Cerâmicas Ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ por Espectroscopia de Absorção de Raios X e Difração de Raios X*, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2006).
- [3] Valasek, J., *Phys. Rev.*, 17, 475, (1921).
- [4] Ikeda, T., *Fundamentals of Piezoelectricity* - Oxford Science Publications, (1990).
- [5] Curie, J., Curie, P. - *Acad. Sci. Paris*, 91, 294, (1880).
- [6] Cady, W. G., Report to National Research Council, May, (1918).
- [7] Anderson, J. A., *Report to National Research Council*, May and April, (1918).
- [8] Lines, M. E., Glass, A. M., *Principles and applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, (1977).
- [9] Jaffe, B., Cook, W. R., Jaffe, H., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London and New York, (1971).
- [10] Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., Popov, S. N., *Soviet Physics-Solid State*, 2 (11) 2584, (1961).
- [11] Krupanidhi S. B., Maffei N., Sayer M., Ellassal K., *J. Appl. Phys.*, 54, 6601, (1983).
- [12] Samara, G. A., *Sol. State Phys.*, 56, 239, (2001).
- [13] Jona, F., Shirane, G., *Ferroelectric Crystals*, Dover Publications, New York, (1993).
- [14] Chaim, N. B., Brunstein, M., Grünberg, J., Seidman, A., *J. Appl. Phys.*, 45, 6 (1974).
- [15] Uchida, N., Ikeda, T., *Jap. J. Appl. Phys.*, 4, 11 (1965).
- [16] Mendiola, J., Pardo, L., *Ferroelectrics*, 54, 199-202 (1984).
- [17] Cao, W., Randall, C. A., *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (10) 1499 (1996).
- [18] Reitz, J., Milford, J., Christy, R. W., *Fundamentos da teoria eletromagnética*, Editora Campus, (1982).
- [19] Shih, W.Y, Shih, W.H, Aksay, I., *Phys. Rev. B*, 50, (21) 15575 (1994).
- [20] Yakunin, S. I., Shakmanov, V. V., Spivak, G. V., Vasileva, N. V., *Sov. Phys. Sol. Stat.*, 14, 310, (1972).
- [21] Pérez, O. A. G., *Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura perovskita*, Tese de Doutorado, Unicamp (2000).
- [22] Samara, G. A., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 15, R367 (2003).
- [23] Santos, I. A., Eiras, J. A., *J. Phys. Condens. Matter*, 13, 11733 (2001).
- [24] Burns, G., Dacol, F. H., *Solid St. Commun.*, 48, 853 (1983); *Phys. Rev. B*, 28,

2527 (1983).

- [25] Lente, M. H., *Determinação da Dinâmica de Domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Filmes de PZT*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (2001).
- [26] Berger, S., *Trasac. Indian Inst. Metals*, 58, 6, 1141 (2005).
- [27] Jaccard, J., Kanzing, W, Peter M., *Helv. Phys. Acta* 26, 521 (1953).
- [28] Martirena, H. T., Burfoot, J. C., *J. Phys. C* 7, 3182 (1974).
- [29] Keizer, K., Burggraaf, A. J., *Phys. Stat. Sol.* 26, 561, (1974).
- [30] Anliker, M., Brugger, H. R., Kanzing, W, *Helv. Phys. Acta* 27, 99 (1954).
- [31] Roelofs, A., Schneller, T., Szot, K., Waser, R., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 5231 (2002).
- [32] Hasiang, H. I., Yen, S. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 4, 1053 (1996).
- [33] Fu, C., Yang, C., Chen, H., Lu, L., Dai, L., *Appl. Surf. Sci.*, 252, 461 (2005).
- [34] Zhong, W.L., Wang, Y.X., Wang, C.L., Jiang, B., Bursill, L.A., *Ferroelectrics*, 252, 11 (2001).
- [35] Junquera, J., Ghosez, P., *Nature*, 422, 506 (2003).
- [36] Chu, M. W., Szafraniak, I., Scholz, R., Harnagea, C., Hesse, D., Alexe, M., Gösele, U., *Nature Mat.*, 3, 87 (2004).
- [37] Fong, D. D., Stephenson, B., Streiffer, S. K., Eastman, J. A., Auciello, O., Fuoss, P. H., Thompson, C., *Science*, 304, 1650 (2004).
- [38] Chattopanhay, S., Ayyub, P., Palkar, V. R., Multani, M., *Phys. Ver. B*, 52, 13177 (1995).
- [39] Ziebert, C., Schmitt, H., Krüger, J. K., Sternberg, A. Ehses, K.-H, *Phys. Rev. B*, 69, 214106 (2004).
- [40] Hunnings, D., Härdtl, K. H., *Phys. Stat. Sol. (A)*, 3, 465 (1970).
- [41] Zhou, Q. F., Chan, H. L. W., Zhang, Q. Q., Choy, C. L., *J. Appl. Phys.*, 89, 12 (2001).
- [42] Deng, Y., Zhang, M. S., Hong, J. M., Yin, Zhen, *J. Mater. Sci. Lett*, 21, 1371 (2002).
- [43] Bernardi, M. I. B., Crispin, S. C. L., Maciel, A. P., Souza, A. G., Conceição, M. M., Leite, E. R., Longo, E., *J. Therm. Anal. Cal.*, 75, 475 (2004).
- [44] Pontes, F. M., Longo, E. Leite, E. R., Varela, J. A., *Thin Solid Films*, 386, 91 (2001).
- [45] Pontes, D. S. L., Leite, E. R., Pontes, F. M., Longo, E., Varela, J. A., *J. Mater. Sci.*, 36, 14, 3461 (2001).
- [46] Atsuki, T., Soyama, N., Yonezawa, T., Ogi, K., *Jpn Appl. Phys.*, 34, 9B, 5096 (1995).
- [47] Kakihana, M., *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 6, 7, 55 (1996).
- [48] Paris, E. C., *Estudo da Influência do Sm e Er em Cerâmicas de PbTiO₃*, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (2005).
- [49] Pechini, M. P., *U. S. Patent*, 3,330.697 (1967).
- [50] Leite, E. R., Souza, C. M., Longo, E., Varela, J. A., *Ceram. Int.*, 21, 143 (1995).
- [51] Kumar, S., Messing, G. L., White, W. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 3, 617 (1993).
- [52] Lucena, P. R., *Novo Enfoque no Estudo da Transição de Fase Composicional da Solução Sólida Ferroelétrica (Pb, Ca)TiO₃*, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (2006).
- [53] Rangel, J. H. G., *Síntese e Caracterização de Filmes Finos de PbLaTiO₃ para Aplicação Óptica*, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (2001).
- [54] Shaw, N. J., *Powder Metall. Inter.*, 21, 3, 16 (1989).

- [55] Macedo, Z. S., *Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$* , Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2003).
- [56] Moreira, E. N., *Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor em Materiais Ferroelétricos Cerâmicos*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (1996).
- [57] Laranjo, M. T., Stefani, V., Benvenuti, E. V., Costa, T. M. H., Ramminger, G. O., Gallas, M. R., *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 24 (2007).
- [58] Rietveld, H. M., *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65 (1969).
- [59] Malmros, G., Thomas, J. O., *J. Appl. Crystallogr.*, 10, 7 (1977).
- [60] Young, R. A., Mackie, P. E., Von Dreele, R. B., *J. Appl. Crystallogr.*, 10, 262 (1977).
- [61] Rodríguez-Carvajal, J., *FullProf.2k Version 3.20*, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), França (2005).
- [62] Glazer, A. M., Mabud, S.A., *Acta Crystallogr. B.*, 24, 1968 (1982).
- [63] Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora da Universidade Estadual Paulista (1996).
- [64] Franti, J., Lanto, V., Nishio, S., Kakihana, M., *Phys. Rev. B*, 59, 12 (1999).
- [65] Freire, J. D., Katiyar, R. S., *Phys. Rev. B*, 37, 2074 (1988).
- [66] Hasnain, S. S., *Report on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS. in X-ray Absorption Fine Structure: Proceedings of the VI International Conference on X-ray Absorption Fine Structures*, Ed. Ellis Horwood New York (1991).
- [67] Michalowicz, A., *J. Phys. IV*, 7, C2-235 (1997).
- [68] Michalowicz, A., Noinville, V., *In Gallad 2.0 code*, LURE, Orsay, France (1992).
- [69] Yamaguchi, O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C256 (1986).
- [70] *Natl. Bur. Stand (US)*, Circ. 539, 5, 39 (1955).
- [71] Neves, P. P., Doriguetto, A. C., Mastelaro, V. R., Lopes, L. P., Mascarenhas, Y. P., Michalowicz, A., Eiras, J. A., *J. Phys. Chem. B*, 108, 14840 (2004).
- [72] Tavares, E. C. S., *Estudo das Propriedades Vibracionais de Cerâmicas Ferroelétricas de $Pb_{1-x}La_xTiO_3$* , Tese de doutorado, Departamento de Física, UFSCar (1997).
- [73] Yacobi, Y., Rechav, B., Sicro, N., Stern, E. A., Rehr, J. J., Ravel, B., *Physica B*, 208 & 209, 259 (1995).
- [74] Ravel, B., Stern, E. A., *Physica B*, 208 & 209, 316 (1995).
- [75] Vedrinskii, R. V., Kraizman, V. L., Novakovich, A. A., Demekhin, P. H., Urazhdin, S. V., *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 9561 (1998).
- [76] Cai, Z., Xing, X., Tu, R., Liu, G., Xing, Q., *J. Alloy Compd.*, 420, 237 (2006).
- [77] Buscaglia, V., Buscaglia, M. T., Viviani, M., Mitoseriu, L., Nanni, P., Trefiletti, V., Piaggio, P., Gregora, I., Ostapchuk, T, Pokorný, J., Petzelt, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2889 (2006).
- [78] Buscaglia, M. T., Viviani, M., Buscaglia, V., Mitoseriu, L., Testino, A., Nanni, P., Zhao, Z., Nygren, M., Harnagea, C, Piazza, D., Galassi, C., *Phys. Ver. B*, 73, 064114 (2006).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)