

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
FERROELÉTRICAS $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

SÃO CARLOS - SÃO PAULO

2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
FERROELÉTRICAS $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

PÉRSON PEREIRA NEVES

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Física, área de concentração Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

SÃO CARLOS

2006

Neves, Péron Pereira

“Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ e $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ por espectroscopia de absorção e difração de raios X” / Neves, Péron Pereira – São Carlos, 2006

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2006 – 148 pag.

Área: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Caracterização Estrutural, Cerâmica Ferroelétricas, EXAFS, XANES, DRX

I. Título

Dedico este trabalho.

À Daniela Baleroni pelo incentivo, amor, companheirismo e momentos inesquecíveis que vivemos juntos.

À Inês Bernardi pelo apoio e amizade.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio incondicional em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação, ajuda, discussão e oportunidade de desenvolver este trabalho.
- Ao Prof. Dr. José A. Eiras e a Prof. Dra. Dulcinei Garcia pela colaboração nas discussões e pela disposição de seus laboratórios, equipamentos e de matéria prima para a produção e caracterização das amostras.
- Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto e Dra. Mirta Mir pela colaboração nas análises de difração de raios X.
- À Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela contribuição nas discussões, ajuda e apoio durante o trabalho.
- Agradeço ao corpo técnico do GCCMC e secretárias - Geraldo, Manuel, Cássio e Luis, Célia, Erica e Mirian - pela disponibilidade e amizade em todo momento.
- Aos professores do GCCMC Hernandez, M' Peko e Andreeta.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de DRX e XAS
- Ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro
- Aos colegas do grupo GCCMC com os quais convivi durante esses anos, pela troca de conhecimento, experiências e pela amizade: Andre, Lauro, Valdeci, Agnaldo, Marcio, Cristiane, Fabio Ribeiro, Fábio Simões, Cynthia, Zélia, Luciara, Renato, Eduardo, Ronaldo, Carlos, Inês, Seila, Erica, Marcelo, Davi, Waldir, João, Ariane, Liliane, Thais, Bruno, Alexandre, Ezequiel e Igor.
- Aos técnicos Augusto e Geraldo do laboratório de cristalografia do IFSC.
- Aos amigos e companheiros da Rep.: Anderson, Fabrízio, Lauro, Marcelo, Rodrigo, Rogério, Renato e Valter.

- As meninas da Republica Cururu: Cléia, Daniela, Mirela e Thais.
- Aos colegas e amigos Vanderlei, Donizete, Eloísa, Flávia, Fernando, César, Baroni, Cláudio, Marcos, Carol, Adriano, Francis, Letícia (Lelê), Mônica, Samir, Joaquim, Gilberto (Campo Grande), Gilberto (Mirandópolis), Andre Bahia, Leandro, Nivaldo, Sirley, Newton e Luciana.
- Em especial a Daniela Baleroni e os amigos Marcio e Ligia.
- A toda minha família, especialmente aos meus pais Sinval e Irene pelo apoio em todos os momentos e irmão Perceu, Érico e Andrei.

Enfim a todos aqueles que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SIGLAS	XVI
LISTA DE SIGLAS	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 Aspectos históricos sobre a ferroeletricidade.....	5
1.2 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita.....	7
1.3 Transição de fase em materiais ferroelétricos.....	9
1.4 Materiais ferroelétricos normais e ferroelétricos relaxores.....	10
1.5 O composto PbTiO_3	16
1.6 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x).....	19
1.7 O sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT).....	21
1.8 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PBZT_x).....	25
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.1 Preparação das cerâmicas.....	27
2.2 Caracterização dielétrica	29
2.3 Análise da composição química das amostras	33
2.4 Técnicas de caracterização estrutural.....	34

2.4.1	Difração de raios X	34
2.4.1.1	Refinamento de estruturas através do método de Rietveld	35
2.4.1.2	Condições das medidas de difração de raios X e sistemática dos refinamentos pelo método de Rietveld das amostras do sistema PLT_x	37
2.4.1.3	Condições das medidas de difração de raios X e sistemática dos refinamentos através do método Rietveld do sistema $PBZT_x$	39
2.4.2	A Técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	41
2.4.2.1	Medidas e procedimento de análise dos espectros de absorção de raios X para os sistemas PLT_x e $PBZT_x$	43
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		47
3.1	Sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (PLT_x)	47
3.1.1	Análise da composição química das amostras.	47
3.1.2	Estudo estrutural das amostras PLT_x em função da composição ..	48
3.1.2.1	Resultados obtidos por difração de raios X.....	48
3.1.2.2	Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: borda K do átomo de titânio.	57
3.1.2.3	Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: bordas L_3 e L_2 do átomo de titânio e borda K do átomo de oxigênio.....	72
3.1.2.4	Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: borda L_{III} do átomo de chumbo	81
3.1.3	Estudo estrutural das amostras PLT_x em função da temperatura ...	90
3.1.3.1	Análise dos resultados de DRX	91

3.1.3.2	Análise dos resultados de XAS em função da temperatura: borda K do átomo de titânio	99
3.2	Sistema $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	104
3.2.1	Análise da composição química das amostras	104
3.2.2	Estudo Estrutural das amostras $PBZT_x$ em função da composição	105
3.2.2.1	Resultados obtidos por difração de raios X.....	105
3.2.2.2	Análise dos dados de XAS das amostras $PBZT_x$ em função da composição: Borda K do átomo de titânio.....	115
3.2.3	Estudo estrutural das amostras $PBZT_x$ em função da temperatura	117
3.2.3.1	Resultados obtidos por difração de raios X.....	118
3.2.3.2	Análise dos dados de XAS das amostras $PBZT_x$ em função da temperatura	132
CAPÍTULO 4: SUMÁRIO E CONCLUSÃO.....		135
4.1	Sumário dos principais resultados.....	135
4.2	Relação entre as propriedades ferroelétricas e a estrutura local, a média e a longa distância.....	140
4.3	CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	143
REFERÊNCIAS		145
APÊNDICE 1		
APÊNDICE 2		
APÊNDICE 3		

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura perovskita do tipo ABO_3	8
Figura 2 - Comportamento das curvas de permissividade e perda dielétrica em função da temperatura para um material ferroelétrico relaxor (PMN) para diferentes frequências e pressões [4].	11
Figura 3 - Contraste entre as propriedades dos materiais denominados de ferroelétricos normais e relaxores [4].	15
Figura 4 - Arranjo atômico do $PbTiO_3$ [26]......	16
Figura 5 - Diagrama de fase do sistema PZT [3]. P_C denomina a região de composições com estrutura cristalográfica cúbica e comportamento paraelétrico; $F_{R(HT)}$ e $F_{R(LT)}$ correspondem respectivamente as fases romboédrica de alta e baixa temperatura e comportamento ferroelétrico; A_O corresponde a fase com estrutura ortorrômbica e comportamento antiferroelétrico e F_T corresponde a estrutura tetragonal e comportamento ferroelétrico. MPB é a região de fase morfotrópica.	22
Figura 6 - Permissividade dielétrica relativa em função da temperatura: para amostras de PT dopadas com 5, 10, 15, 20, 26 e 30% de lantânio [8]......	30
Figura 7 - Permissividade dielétrica relativa em função da temperatura: para amostras do sistema $PBZT_x$ dopadas com 00, 10, 20, 30 e 40% de bário.....	30
Figura 8 – Curvas de permissividade relativa (ϵ') com a temperatura para diferentes frequências para a amostra PLT30 [8].	31
Figura 9 - Curvas de permissividade relativa (ϵ') com a temperatura para diferentes frequências para a amostra PBZT40.	32
Figura 10 - Espectro de absorção de raios X na borda K do cobre metálico.	42
Figura 11 - Difractogramas de raios X das amostras do sistema PLT_x	48
Figura 12 - Evolução das reflexões de Bragg (102), (201) e (210) em função da quantidade de lantânio.	49
Figura 13 - Difractogramas de DRX experimental (+) e calculado (linha sólida) para a composição PLT00. A diferença entre os dois padrões é apresentada abaixo.....	50
Figura 14 - Difractogramas de DRX experimental (+) e calculado (linha sólida) para a composição PLT30. A diferença entre os dois padrões é apresentada abaixo.....	50
Figura 15 - Desenho ORTEP-3 mostrando: a) a cela unitária, as posições atômicas e o octaedro TiO_6 ; b) a vizinhança em torno dos átomos de Pb/La no sítio A)......	51

Figura 16 - Dependência dos parâmetros de rede e da razão c/a com a quantidade de lantânio.....	54
Figura 17 - Deslocamentos com relação a posição ideal na estrutura perovskita (δz_{Ti} , $\delta z_{O(2)}$ e $\delta z_{O(1)}$) com a quantidade La.....	55
Figura 18 - Dependência do comprimento das ligações Ti-O e Pb-O com a quantidade de lantânio.	57
Figura 19 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio para as amostras do sistema PLT_x	58
Figura 20 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio para as amostras PLT30 e $SrTiO_3$	60
Figura 21 - Comparação da distorção das distâncias Ti-O na direção do eixo c em relação ao centro do octaedro TiO_6 obtida a partir dos dados de DRX e através da variação da intensidade da transição A do espectro XANES.....	61
Figura 22 - Espectros EXAFS $K\chi(k)$ vs k das amostras PLT na borda K do titânio. 63	
Figura 23 - Transformada de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 22.....	63
Figura 24 - Módulo das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS na borda K do titânio para as amostras PLT00 e PLT10 calculados pelo programa FEFF.....	64
Figura 25 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT00 considerando o modelo de uma camada.....	67
Figura 26 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT00 considerando o modelo de três camadas.	67
Figura 27 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT30 considerando o modelo de uma camada.....	68
Figura 28 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT30 considerando o modelo de três camadas.	68
Figura 29 - Espectros XANES na borda $L_{3,2}$ do átomo de titânio dos compostos do sistema PLT_x	74

Figura 30 - Borda L_3 do átomo de Ti nos compostos do sistema PLT_X	75
Figura 31 - Espectro XANES na borda $L_{3,2}$ do átomo de titânio do composto $SrTiO_3$	76
Figura 32 - Espectros XANES O 1s dos compostos do sistema PLT_X e TiO_2	79
Figura 33 - Região de baixa energia do espectro XANES na borda O 1s dos compostos do sistema PLT_X e do TiO_2	79
Figura 34 - Espectro de absorção da borda L_{III} do átomo de chumbo dos compostos do sistema PLT_X	82
Figura 35 - Comparação entre o espectro de absorção experimental da amostra $PLT00$ com o espectro calculado através do programa FEFF8.2 utilizando um cluster de 260 átomos.	83
Figura 36 - Comparação entre o espectro de absorção experimental da amostra $PLT00$ com os espectros calculados utilizando um cluster de 3,2 e de 9,0 Å de raio tendo o átomo de Pb na origem.....	84
Figura 37 - Espectros EXAFS na borda L_{III} do átomo de Pb para as amostras PLT_X	86
Figura 38 - Transformada de Fourier (TF) dos espectros EXAFS apresentados na Figura 37.	87
Figura 39 - Representação esquemática da estrutura local do composto $PbTiO_3$ tendo o átomo de Pb como átomo central. Somente as primeiras ligações Pb-O e Pb-Ti são indicadas.....	87
Figura 40 - Comparação do espectro EXAFS experimental com o espectro calculado para a amostra $PLT00$	88
Figura 41 - Transformada de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 40.....	89
Figura 42 - Comparação do espectro EXAFS experimental com o espectro calculado para a amostra $PLT15$	89
Figura 43 - Difrátogramas de DRX da amostra $PLT20$ obtidas em diferentes temperatura. As setas indicam os picos de difração que coalescem à medida que a temperatura aumenta.	92

Figura 44 - Difratomogramas de DRX da amostra PLT30 obtidas em diferentes temperatura. A seta indica um dos picos de difração que coalescem à medida que a temperatura aumenta.	92
Figura 45 - Evolução das reflexões de Bragg dos planos (301) e (310) com o aumento da temperatura.	93
Figura 46 - Difratomogramas de DRX experimental (++) e calculado (___) da amostra PLT20 à 323 K. A diferença entre os dois difratogramas é apresentada na parte inferior da figura.	94
Figura 47 - Difratomogramas de DRX experimental (++) e calculado (___) da amostra PLT20 à 673 K. A diferença entre os dois difratogramas é apresentada na parte inferior da figura.	94
Figura 48 - Dependência dos parâmetros de cela e da razão c/a com a temperatura para a amostra PLT20.	96
Figura 49 - Dependência dos parâmetros de cela e da razão c/a com a temperatura para a amostra PLT30.	97
Figura 50 - Dependência das distâncias de ligação dos pares Ti-O e Pb-O com temperatura para a amostra PLT20.	98
Figura 51 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT20 coletado a 298K (antes de T_C) e a 433K (após T_C).	100
Figura 52 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT30 coletado a 93K (antes T_m) e a 298K (após T_m).	100
Figura 53 - Espectros EXAFS da amostra PLT20 medido a 298K (antes de T_C) e a 433K (após T_C).	101
Figura 54 - Espectros EXAFS da amostra PLT30 medido a 298K (antes de T_m) e a 93K (após T_m).	101
Figura 55 - Módulo da transformada de Fourier do espectro EXAFS na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT20.	102
Figura 56 - Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do titânio para a amostra PLT30.	102
Figura 57 - Difratomogramas de DRX para a série $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$, à temperatura ambiente.	106

Figura 58 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a série $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ à temperatura ambiente no intervalo entre 63 e 66° evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (208) e (220).	106
Figura 59 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT00 à temperatura ambiente.	107
Figura 60 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT10 à temperatura ambiente.	108
Figura 61 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT20 obtida à temperatura ambiente.	108
Figura 62 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT30 obtida à temperatura ambiente.	109
Figura 63 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT40 obtida à temperatura ambiente.	109
Figura 64 - Representação esquemática do octaedro TiO_6 em uma estrutura do sistema $Pm-3m$	110
Figura 65 - Representação esquemática da cela unitária em uma estrutura $R3c$	111
Figura 66 - Representação esquemática do octaedro TiO_6 mostrando as distâncias $Zr/Ti-O(a)$ e $Zr/Ti-O(b)$ em uma estrutura $R3c$	111
Figura 67 - Evolução dos parâmetros de rede com a quantidade de bário.	113
Figura 68 - Evolução do parâmetro do rede a e do ângulo α para cela unitária descrita em eixos romboédricos.	114
Figura 69 - Comportamento das distâncias $Ti-O$ em função da quantidade de bário.	114
Figura 70 - Comportamento dos ângulos entre os átomos $O(a)-Zr/Ti-O(a)$ e $O(b)-Zr/Ti-O(b)$ em função da quantidade de bário.	115
Figura 71 - Espectros XANES da borda K do átomo de titânio dos compostos do sistema $PBZT_x$	116
Figura 72 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT00 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.	118

Figura 73 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PZT em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 30,2 a 31,0°.....	119
Figura 74 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT10 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.....	120
Figura 75 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a PBZT10, em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 29 a 32°.....	120
Figura 76 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT20 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.....	121
Figura 77 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT20 em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 29 a 32°.....	121
Figura 78 - Largura à meia altura e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) para as fases romboédrica e cúbica para a amostra PBZT10.....	122
Figura 79 - Largura à meia altura e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) para as fases romboédrica e cúbica para a amostra PBZT20.....	122
Figura 80 - Difratogramas observado e calculado da amostra PBZT10 a 750K.	124
Figura 81 - Difratogramas observado e calculado da amostra PBZT20 a 630 K. ...	124
Figura 82 - Difratogramas de DRX da amostra PBZT30 em diferentes temperaturas. Nos gráficos inseridos destaca-se a única reflexão de Bragg (220) da fase cúbica não coincidente com qualquer outra.	126
Figura 83 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT40 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam a única reflexão de Bragg (220) da fase cúbica não coincidente com qualquer outra.	126
Figura 84 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT30 em diferentes temperaturas mostrando somente a reflexão de Bragg (220) da fase cúbica no intervalo 2θ entre 63 e 65° não superposta.....	127

Figura 85 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT40 à diferentes temperaturas mostrando somente a reflexão de Bragg (220) da fase cúbica no intervalo 2θ entre 63 e 65° não superposta.....	128
Figura 86 - Largura à meia altura (FWHM) e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (211) e (110) para a fase cúbica das amostra PBZT30 e PBZT40.....	129
Figura 87 - Difratogramas observado e calculado, amostra PBZT40 a 10 K.....	130
Figura 88 - Difratogramas observado e calculado, amostra PBZT40 a 450 K.....	130
Figura 89 - Variação do parâmetro de cela a em função da temperatura para as amostras PBZT30 e PBZT40.....	132
Figura 90 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PBZT00 coletados em diferentes temperaturas, acima e abaixo de T_C	133
Figura 91 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PBZT40 coletados em diferentes temperaturas, acima e abaixo de T_m	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros estruturais do PT [27].....	17
Tabela 2 - Informação sobre as três fases do diagrama de fase do sistema PZT. O índice p nos parâmetros de rede se refere ao sistema pseudo-cúbico [].....	24
Tabela 3 - Parâmetros de posição atômica para as duas das possíveis escolhas de cela unitária (romboédrica e hexagonal) em sistemas de simetria romboédrica [66].	24
Tabela 4 - Parâmetros de rede e distâncias das ligações Ti-O no octaedro TiO_6 para a composição PZT35 a temperatura ambiente [64].	25
Tabela 5 - Composições preparadas e denominações recebidas em função da composição [8]. * <i>Nas composições do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ as vacâncias não estão sendo levadas em conta.</i>	28
Tabela 6 - Óxidos utilizados na preparação dos pós [8].	28
Tabela 7 - Condições de calcinação e moagem dos pós [8].....	28
Tabela 8 - Condições de sinterização das amostras do sistema PLT_x [8].	29
Tabela 9 - Condições de sinterização das amostras do sistema PBZT.	29
Tabela 10 - Temperaturas de máximo da permissividade das curvas $\epsilon \times T$ obtidos em 10 kHz nas amostras de PLT_x [8].	32
Tabela 11 - Temperatura de máximo da permissividade das amostras de $PBZT_x$ obtida a uma frequência de 10 kHz.....	33
Tabela 12 - Temperaturas de coletada dos difratogramas.....	40
Tabela 13 - Comparação entre a composição nominal e composição obtida pela técnica de ICP para as amostras PLT. □ = vacância no sítio do átomo de chumbo..	47
Tabela 14 - Parâmetros de cela e coordenadas fracionárias obtidos nos refinamentos.	52
Tabela 15 - Composição e índices de discordâncias obtidos nos refinamentos.....	53
Tabela 16 - Parâmetros geométricos obtidos para as amostras entre PLT_{00} e PLT_{15}	55
Tabela 17 - Parâmetros geométricos obtidos para as amostras PLT_{20} , PLT_{25} e PLT_{30}	56
Tabela 18 - Parâmetros estruturais das amostras de PLT_x obtidos pela análise de EXAFS. N é o numero de coordenação, R as distância Ti-O e σ o fator de Deby Waller.....	69

Tabela 19 - Distribuição de distâncias com o átomo de chumbo considerando uma distância máxima de 4.5 Å a partir do átomo central para o PLT00.....	82
Tabela 20 - Parâmetros de cela e dados estatísticos dos refinamentos para as temperaturas de coletas dos difratogramas de DRX da amostra PLT20.....	95
Tabela 21 - Parâmetros de cela e dados estatísticos dos refinamentos para as temperaturas de coletas dos difratogramas de DRX da amostra PLT30.....	96
Tabela 22 - Parâmetros geométricos para a amostra PLT20 obtidos através de Refinamento Rietveld em diferentes temperaturas.	97
Tabela 23 - Parâmetros geométricos para a amostra PLT30 obtidos através de Refinamento Rietveld em diferentes temperaturas.	97
Tabela 24 - Comparação entre a composição nominal e composição obtida pela técnica de ICP para as amostras PBZT _x	105
Tabela 25 - Grupo espacial, parâmetro de cela <i>a</i> , razão <i>c/a</i> e o índice discordância dos refinamentos para as amostras PBZT _x	112
Tabela 26 - Distâncias entre os átomos Zr/Ti-O que formam o octaedro Zr/TiO ₆ para as diferentes composições do sistema PBZT _x	112
Tabela 27 - Ângulos entre os átomos do octaedro Zr/TiO ₆ obtidos dos refinamentos.	112
Tabela 28 - Grupo espacial, parâmetro de cela <i>a</i> , razão <i>c/a</i> e índice discordância dos refinamentos em função da temperatura para as amostras PBZT10 e PBZT20.	125
Tabela 29 - Grupo espacial, parâmetro de cela <i>a</i> e índice discordância dos refinamentos para a amostra PBZT30 com a variação da temperatura.....	131
Tabela 30 - Grupo espacial, parâmetro de cela <i>a</i> e índice discordância dos refinamentos para a amostra PBZT40 em função da temperatura.	131

LISTA DE SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine-Structure

F_{R(HT)} - Fase ferroelétrica romboédrica de alta temperatura

F_{R(LT)} - Fase ferroelétrica romboédrica de baixa temperatura

PT – PbTiO₃

PLT - Pb_{1-x}La_xTiO₃

PZT – PbZr_{1-x}Ti_xO₃

PZT 65/35 - PbZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃

PLZT – Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃

PBZT - Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃

T_C – Temperatura de Curie

T_m – Temperatura de máximo da curva de permissividade em função da temperatura

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X

XANES - X-Ray Absorption Near Edge Structure

RESUMO

Neste trabalho, as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram utilizadas respectivamente na caracterização da ordem estrutural de longo e curto alcance no sistema cerâmico $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x) com x variando entre 0 e 30% de lantânio e no sistema cerâmico $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PBZT_x) com x variando entre 0 e 40% de bário. O principal objetivo deste trabalho foi correlacionar as informações estruturais em ambos os sistemas com a mudança de comportamento ferroelétrico normal para um ferrolétrico relaxor que ocorre a medida que o átomo de chumbo é substituído pelos átomos lantânio (PLT_x) e bário (PBZT_x). Os resultados de XAS mostram em todas as amostras caracterizadas como ferroelétricos normais e em temperaturas abaixo e acima da transição de fase (T_c) que o átomo de titânio está sempre deslocado de sua posição centro-simétrica dentro do octaedro TiO_6 . O mesmo resultado foi observado nas amostras relaxoras acima e abaixo da temperatura de máximo da permissividade dielétrica relativa (T_m). Os resultados de XAS mostram que tanto para ambos os sistemas que o grau de desordem a nível local não depende da amostra ser um material ferroelétrico normal ou relaxor e de sua estrutura cristalina a longa distância ser de alta ou de baixa simetria. Por outro lado, os resultados de DRX mostram para as amostras ferroelétricas normais uma estrutura tetragonal abaixo de T_c e uma estrutura cúbica em temperaturas acima de T_c . Nas amostras que apresentam propriedades relaxoras (PLT_{30} e PBZT_{40}), em temperaturas acima do máximo da permissividade dielétrica relativa (T_m), os resultados de DRX mostram para ambos os sistemas uma estrutura cúbica. Para a amostra relaxora do sistema PBZT_x (PBZT_{40}), o resultado de DRX mostra que a estrutura é cúbica em temperaturas bem acima e bem abaixo de T_m . Entretanto, para a amostra relaxora do sistema PLT_x (PLT_{30}), é observada uma transição de fase cúbica (acima de T_m) para tetragonal (abaixo de T_m). Uma relação entre os resultados estruturais obtidos por ambas as técnicas e as propriedades ferroelétricas exibidas por este conjunto de amostras é apresentada. O uso simultâneo das técnicas de DRX e XAS mostrou ser complementar levando à obtenção de resultados estruturais ainda não presentes na literatura especializada.

ABSTRACT

In the present work, X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques were used in order to investigate, respectively, the long and short range order of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x with $0.0 \leq x \leq 0.30$) and $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PBZT_x with $0.0 \leq x \leq 0.40$) ferroelectric ceramic systems. The main objective of this work was to correlate the structural information with the electrical properties presented as a function of the sample composition and the temperature. XAS results shows that for the samples characterized as normal ferroelectric and above or below the phase transition temperature (T_c), the titanium atoms are always displaced from its centre symmetric position on the TiO_6 octahedra. The same result was observed for the samples characterized as relaxors below and above the maximum of the relative dielectric permittivity (T_m). XAS results show than for both systems that the local disorder did not depends if the sample is a relaxor or a normal ferroelectric or if the sample presents a lower or higher symmetric crystalline structure. On the other hand, XRD results show that the normal ferroelectric samples present, respectively, a tetragonal and a cubic structure below and above T_c . On the samples that presents a relaxor behavior (PLT_{30} and PBZT_{40}), above the temperature of maximum of the relative dielectric permittivity (T_m), XRD results show a cubic structure for both samples. Below this maximum, for the PBZT_{40} sample, the structure was also characterized as cubic. However, for the PLT_{30} sample, XRD results show a phase transition from a cubic (above T_m) to a tetragonal structure (below T_m). A relationship between structural information and the ferroelectric properties are presented. The simultaneous application of DRX and XAS techniques provide interesting and new structural information not yet presented on the specialized literature.

INTRODUÇÃO

Apesar de terem sido descobertos há mais de 80 anos, os materiais ferroelétricos continuam a serem estudados devido ao fato de que muitas de suas propriedades físicas não são ainda totalmente compreendidas e também pela constante descoberta de novos compostos [1]. Apesar disso, estes materiais têm sido largamente utilizados em aplicações tecnológicas como capacitores multi-camadas, atuadores eletromecânicos, sensores piroelétricos, memórias não voláteis (produzidos na forma de filmes finos), dentre outras [1].

Dentre os materiais na forma cerâmica, os de composição PbTiO_3 (PT) e $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PZT) têm sido extensivamente caracterizados devido a suas aplicações como materiais piezoelétricos e eletro-óticos [2].

O titanato de chumbo, PT, apresenta em temperaturas acima de 500°C uma estrutura tipo perovskita com simetria cúbica, e quando na fase ferroelétrica, apresenta uma simetria tetragonal [3]. Devido à grande distorção estrutural na passagem da fase cúbica para a tetragonal, as cerâmicas de PbTiO_3 são extremamente frágeis. Contudo, é possível obter amostras de PT mecanicamente resistentes se forem adicionados elementos modificadores ou dopantes ao PT, em proporções adequadas. Dos elementos mais utilizados neste processo podemos citar o lantânio, formando a série substitucional $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x). Além de melhorar as propriedades mecânicas, a substituição do átomo de chumbo pelo átomo de lantânio provoca certas mudanças nas propriedades físicas deste material, como por exemplo, a transição de ferroelétrico normal para ferroelétrico relaxor [4,5].

Uma das características marcantes dos compostos do sistema PZT é a intensificação das propriedades ferroelétricas e piezoelétricas quando são

adicionadas impurezas ou aditivos [4]. A substituição do chumbo por lantânio no sistema PZT leva a formação de compostos com características não convencionais como o comportamento relaxor. O mesmo comportamento foi observado quando da substituição do átomo de chumbo pelo átomo de bário [6,7,8]. A única diferença é que o comportamento relaxor foi observado para diferentes concentrações de lantânio e bário.

Os Sistemas PLT e PBZT pertencem à classe de ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita apresentando como principal característica octaedros de oxigênio em sua estrutura [3,4]. A relação entre propriedades e estrutura que estes materiais apresentam levou muitos pesquisadores a se interessar pelo estudo dos mesmos.

No caso dos materiais ferroelétricos denominados normais, onde a transição de fase ferro-paraelétrica é bem definida [4], como por exemplo, nas amostras contendo entre 0 e 25% de lantânio para o sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$, a estrutura cristalina pôde ser facilmente caracterizada por difração de raios X [8]. Entretanto, nas amostras onde foi observado o comportamento denominado relaxor, a técnica de difração de raios X, têm se mostrado incapaz de fornecer resultados conclusivos uma vez que a estrutura nesta classe de amostras tem sido interpretada como sendo “pseudo-cúbica” [9]. O mesmo comportamento é esperado para o sistema PZT contendo certas quantidades de átomos de lantânio e bário em substituição ao átomo de chumbo [4].

Estudos realizados em materiais ferroelétricos de composição $PbTiO_3$ e $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ mostraram que existe uma importante correlação entre a estrutura de curto alcance (primeiros vizinhos) e os fenômenos de transição de fase nestes materiais [10,11].

Baseado nesta afirmação e na dificuldade em se analisar a estrutura dos materiais ferroelétricos relaxores, propõem-se neste trabalho realizar a caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas dos sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x , $X = 00; 05; 10; 15; 20; 25$ e 30) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PBZT_x $X= 00; 10; 20; 30$ e 40) por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X que recentemente tem sido muito utilizada no estudo de sistemas ferroelétricos correlatos. Esta técnica, que fornece informações sobre a estrutura eletrônica e a ordem de curta distância, tem se mostrado muito eficiente tanto no estudo de materiais amorfos como no estudo de materiais cristalinos localmente desordenados. Por outro lado, a técnica de difração de raios X tem se mostrado eficiente no estudo estrutural destes materiais classificados de ferroelétricos normais. Desse modo, nosso objetivo é explorar a potencialidade de ambas as técnicas de maneira a caracterizar estruturalmente, as duas classes de materiais, os ferroelétricos normais e os ferroelétricos relaxores.

O presente trabalho foi dividido da seguinte forma:

No capítulo 1, após uma breve descrição histórica sobre o fenômeno de ferroeletricidade, são apresentadas as principais características da estrutura do tipo perovskita e dos materiais ferroelétricos denominados de normais e relaxores. Em seguida, apresenta-se uma breve revisão dos trabalhos encontrados na literatura no que tange o estudo estrutural dos sistemas que são a base deste trabalho, o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT_x) e o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PBZT_x).

O capítulo 2 apresenta a parte experimental seguida no desenvolvimento deste trabalho. Descreve-se de forma sucinta a preparação e as características dielétricas das amostras, bem como as informações essenciais das técnicas empregadas no estudo. Maiores detalhes a respeito das técnicas principais são apresentados nos

apêndices da tese. Finalmente, são apresentados os procedimentos e as condições de medidas realizados no trabalho.

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e discussões. Assim como, as comparações com os resultados encontrados na literatura relacionados às investigações estruturais da ordem de curto e longo alcance dos sistemas PLT_X e $PBZT_X$ utilizando respectivamente as técnicas de XAS e DRX.

Um sumário dos resultados da caracterização estrutural realizada em ambos os sistemas e a relação com as propriedades físicas destes compostos é apresentado no capítulo 4. Uma breve conclusão e as propostas para trabalhos futuros são apresentadas no fim do capítulo.

CAPÍTULO 1: CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aspectos históricos sobre a ferroeletricidade

O fenômeno da ferroeletricidade (polarização espontânea eletricamente reversível – ver apêndice 1) foi observado pela primeira vez em cristais de tartarato de sódio e potássio, também conhecido como sal Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [1]. No entanto, este material somente passou a ser estudado de maneira sistemática quase que 200 anos após a descoberta do fenômeno piroeletricidade, que se caracteriza pela capacidade de produzir um momento de dipolo elétrico espontâneo (polarização espontânea) com a variação da temperatura [1].

Durante os séculos XVIII e XIX diferentes estudos foram realizados na tentativa de se compreender o efeito da piroeletricidade em diferentes compostos [12]. Estes estudos acabaram levando à descoberta de um outro efeito, o efeito de piezoeletricidade, definido por J. Curie e P. Curie em 1880, como a produção de polarização elétrica pela aplicação de pressão, ou seja, a aplicação de tensão mecânica induz polarização, assim como, a aplicação de campo elétrico provoca uma deformação mecânica [12].

O fenômeno da ferroeletricidade foi somente relatado por Joseph Valasek em 1920 quando este descobriu que a polarização do sal de Rochelle podia ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo [1]. O uso do termo ferroeletricidade é devido à estreita analogia entre o comportamento elétrico de um dielétrico e o comportamento magnético de um ferromagnético.

Até o início dos anos 40, poucos materiais ferroelétricos eram conhecidos e as teorias para explicar suas propriedades eram muito superficiais. O sal de Rochelle e

certos fosfatos, tais como o KDP (KH_2PO_2) e o ADP ($\text{NH}_4\text{-H}_2\text{PO}_4$), figuravam entre os mais investigados [12]. A partir da descoberta, em 1942, da ferroeletricidade no composto titanato de bário, BaTiO_3 , o estudo deste fenômeno tomou uma nova direção e a partir desta data, possíveis aplicações desta classe de materiais na indústria de componentes eletrônicos começaram a ser visualizadas [1]. Esta descoberta possibilitou também uma melhor compreensão do fenômeno da ferroeletricidade devido a simplicidade da estrutura do composto BaTiO_3 , denominada de perovskita. Com o conhecimento da estrutura perovskita do tipo ABO_3 , foi relativamente fácil encontrar novos compostos que também possuíssem propriedades ferroelétricas [12]. Atualmente, além destes, é conhecida uma larga gama de materiais que também apresentam propriedades ferroelétricas como os de estrutura do tipo tungstênio-bronze e de camadas de bismuto [1]. Os materiais ferroelétricos são empregados em diferentes formas, que vão de monocristais, cerâmicas a filmes finos.

Na década de 50, durante o estudo das propriedades físicas de amostras cerâmicas obtidas por solução sólida de $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, Smolenskii e Isupov [13] mostraram a existência de uma nova classe de materiais ferroelétricos que apresentavam anomalias em suas propriedades ferroelétricas. Os materiais desta nova classe foram denominados de relaxores ferroelétricos. O comportamento anômalo de suas propriedades ferroelétricas e a possibilidade de aplicações tecnológicas tornou estes materiais objeto de muitos estudos [4].

O campo da ferroeletricidade tornou-se uma excitante área de pesquisa, e, atualmente, o assunto vem sendo amplamente estudado. Alguns dos motivos do interesse na pesquisa neste ramo da física da matéria condensada foram: a descoberta

de novos materiais ferroelétricos, os avanços nas teorias para a compreensão do fenômeno, a expansão do campo de aplicações tecnológicas e a evolução das técnicas de processamento de materiais [1,4]. Além do interesse básico ligado à compreensão do fenômeno, estes materiais têm levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, microposicionadores e imagens por ultra-son [4].

1.2 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

Com base nas considerações de simetria, o subgrupo dos materiais ferroelétricos (ou materiais que apresentam polarização espontânea reversível com campo elétrico), pode ser dividido em quatro subcategorias, conforme o tipo de cela unitária: o grupo com estrutura do tipo tungstênio-bronze, o grupo com estrutura do tipo pirocloro, o grupo com estrutura tipo camadas de bismuto e o grupo dos octaedros de oxigênio. Destes, o último é também conhecido como grupo das perovskitas (nome inicialmente usado para o mineral CaTiO_3), e é o mais estudado e o de maior importância tecnológica. Entre as principais aplicações estão os capacitores de alta constante dielétrica, os sonares pizoelétricos, os transdutores ultra-sônicos, os filtros para radio comunicação, os dispositivos piroelétricos para segurança, transdutores para diagnóstico médico, sensores de temperatura, motores ultra-sônicos, válvulas de luz eletro-ópticas e filmes finos para memórias ferroelétricas. Estes óxidos constituem uma importante família de ferroelétricos com estrutura cristalográfica e fórmula química geral muito simples, dada na forma ABO_3 , sendo **A** um metal mono ou divalente e **B** outro metal tetra ou pentavalente.

Uma célula unitária típica do sistema ABO_3 é ilustrada na Figura 1. Como pode ser observada, a estrutura pode ser descrita como uma célula cúbica simples

com o cátion **A** ocupando os vértices do cubo, enquanto os átomos menores **B** estão localizados em seu centro. Por sua vez, os átomos de oxigênio estão centrados nas faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os átomos do sítio **B**. A origem da ferroeletricidade nesses materiais está relacionada perda do centro de inversão resultante do deslocamento relativo entre os átomos da estrutura. Por exemplo, a célula unitária do composto PbTiO_3 (PT) consiste de uma rede de octaedros, com os íons Ti^{4+} ocupando o sítio **B**, os quais estão deslocados da posição central do octaedro ao longo das direções $\langle 100 \rangle$, os íons de Pb^{2+} situados nos interstícios (sítio **A**), criados pela rede de octaedros, também estão deslocados. O deslocamento dos átomos ao longo da direção do eixo *c* (estrutura tetragonal) leva ao surgimento dos dipolos permanentes na cela unitária do PT. Quando várias células unitárias, com dipolos permanentes no mesmo sentido se encontram adjacentes umas às outras, formam regiões de polarização homogênea, os chamados domínios ferroelétricos.

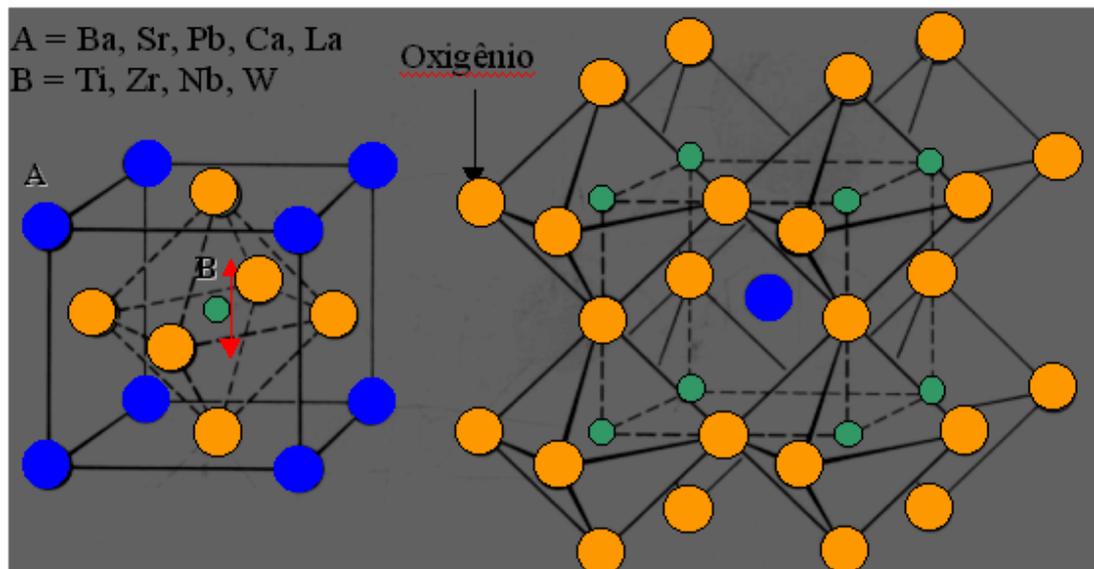


Figura 1 - Estrutura perovskita do tipo ABO_3 .

Atualmente, podemos encontrar uma extensa lista de materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita. Entre os compostos clássicos estão o BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e PbTiO_3 (PT). Uma larga gama de outros compostos com propriedades otimizadas ou novas pode ser obtida pela mistura, substituição de íons e/ou modificações na composição desses compostos. Na realidade, não são somente as modificações na composição e substituições de íons que levam a mudanças das propriedades destes materiais. A aplicação de pressão, o controle do tamanho de grãos e as condições e formas em que o material é preparado também podem levar a mudanças em suas propriedades [1,4].

1.3 Transição de fase em materiais ferroelétricos

Quanto à natureza termodinâmica, a transição de fase pode ser considerada de primeira ou segunda ordem. Na transição de primeira ordem, o parâmetro de ordem sofre descontinuidade na temperatura de transição, T_C . Nos materiais ferroelétricos, o parâmetro de ordem é a polarização espontânea. Em transições de segunda ordem, o parâmetro de ordem decresce continuamente à medida que a temperatura se aproxima de T_C , ou seja, em uma transição de segunda ordem, as propriedades do cristal mudam de forma gradativa [14].

Os ferroelétricos podem ser ainda classificados, segundo a sua transição, como do tipo ordem-desordem ou do tipo de deslocamento (“*displacive*”). No primeiro grupo encontram-se aqueles constituídos por dipolos permanentes, onde a transição de fase para o estado ferroelétrico ocorre através do ordenamento desses dipolos. O arranjo ordenado resulta em forças alternadas entre os íons levando a uma distorção do material como um todo e finalmente numa polarização espontânea [15].

No segundo grupo, do tipo deslocamento (“*displacive*”), a transição para o estado ferroelétrico decorre do deslocamento relativo de duas sub-redes, uma composta por ânions e outra por cátions. Os deslocamentos relativos dos íons levam à polarização permanente e acima da temperatura de transição, não existe desordem no cristal [15].

Geralmente, a transição de fase em dielétricos é acompanhada por uma anomalia da constante dielétrica. Uma transição ferroelétrica (transição de fase polar para uma fase não polar) não é exceção. Em muitos ferroelétricos, a dependência da constante dielétrica estática com a temperatura acima da temperatura de transição, pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = C/(T-T_0), \quad (1)$$

onde C é a constante de Curie e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss (que pode ser diferente da temperatura de transição T_C para transição de primeira ordem).

Os ferroelétricos do tipo ordem-desordem são caracterizados por valores pequenos da constante C , duas ordens de grandeza menor do que o do tipo deslocamento [14,15].

1.4 Materiais ferroelétricos normais e ferroelétricos relaxores

Os materiais denominados relaxores ferroelétricos são aqueles que apresentam uma transição de fase ferro-paraelétrica difusa (TFD), isto é, materiais em que a transição não ocorre em uma temperatura definida T_C , mas em uma faixa de temperatura. Além disso, como mostra a Figura 2, estes materiais são caracterizados por apresentarem uma dependência da temperatura de máximo da constante dielétrica com a frequência (relaxação dielétrica). Devido a essa característica, estes materiais foram denominados relaxores ferroelétricos. Estes materiais são objetos de

importantes estudos, pois as suas características são interessantes para utilização em aplicações tecnológicas como dielétricos para capacitores especiais, atuadores eletromecânicos, sensores piroelétricos, dispositivos fotorefrativos, memórias não voláteis (produzidos na forma de filmes finos), moduladores óticos, dentre outras [4].

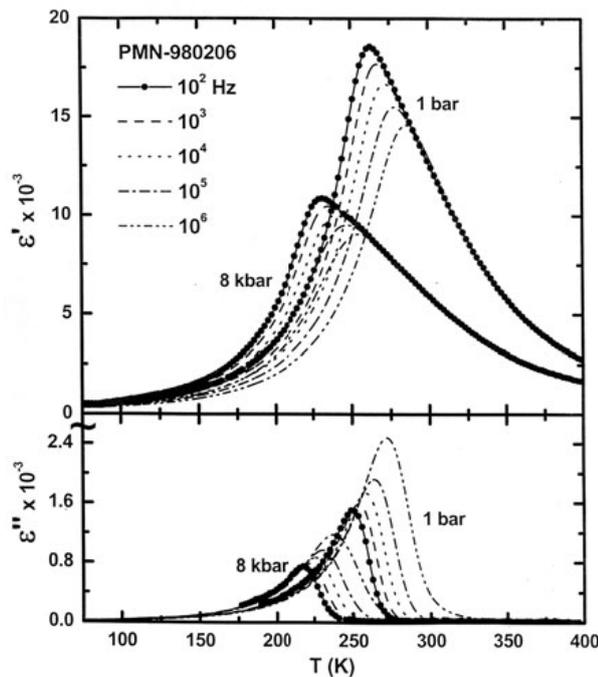


Figura 2 - Comportamento das curvas de permissividade e perda dielétrica em função da temperatura para um material ferroelétrico relaxor (PMN) para diferentes frequências e pressões [4].

A identificação da origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas [4]. Encontram-se na literatura vários modelos propostos para explicar este comportamento anômalo. Entre estes modelos podemos incluir o modelo da superparaelectricidade [4,16]; o modelo dos vidros de spin [17] e o modelo de interações e campos aleatórios [18].

O comportamento relaxor em ferroelétricos com estrutura perovskita tem sido atribuído a uma desordem composicional ou frustrações das interações responsáveis

pelo estado ferroelétrico. A substituição de íons de diferentes tamanhos, valências e polarizabilidade nos sítios **A** e **B** da rede produz defeitos dipolares e introduz um grau de desordem composicional, levando a descontinuidades nas interações de longo alcance que levam a formação do estado ferroelétrico. Acredita-se que esta desordem e os campos aleatórios associados são responsáveis pelas propriedades relaxoras deste tipo de material. Além disso, os relaxores são caracterizados pela ausência de mudanças na estrutura cristalográfica durante a passagem pelo máximo da constante dielétrica em função da temperatura [4]. Entretanto, a presença de impurezas dipolares em determinados sítios da rede pode induzir dipolos em células unitárias vizinhas e formar nanoregiões polares (os nanodomínios), que persistem a temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica. O comportamento destes nanodomínios afeta fortemente as propriedades e o comportamento dielétrico dos relaxores ferroelétricos [4, 19-24].

Para entender as propriedades dos relaxores é conveniente contrastar algumas de suas propriedades com a dos materiais ferroelétricos normais. A seguir descreve-se, com a ajuda da Figura 3, uma comparação entre algumas das propriedades:

- O ciclo de histerese $\mathbf{P}(\mathbf{E})$, apresentado na Figura 3a, é característico de um composto ferroelétrico normal em baixas temperaturas (fase ferroelétrica). A alta polarização remanescente \mathbf{P}_R é uma manifestação da natureza cooperativa do fenômeno da ferroeletricidade. Os relaxores exibem um ciclo de histerese bastante estreito como pode ser visto na Figura 3b. Para campos suficientemente elevados, os nanodomínios do composto relaxor podem ser orientados de modo a produzir uma grande polarização. Entretanto, quando o campo é removido alguns desses nanodomínios podem readquirir seu estado de orientação aleatório resultando em um

pequeno valor de \mathbf{P}_R . Este pequeno valor da polarização remanescente é mantido pela presença de um certo grau de interação cooperativa das orientações dipolares (nanodomínios) [4].

- A polarização de saturação e a remanescente de um ferroelétrico clássico decrescem com a temperatura e desaparecem na temperatura de transição T_C (Figura 3c), não existindo domínios polares na região acima da transição. Já para os relaxores, a polarização induzida por campo elétrico decresce lentamente passando pela temperatura T_m e apresenta valores finitos à temperaturas mais altas. De acordo com Samara [4] isso ocorre pelo fato dos domínios de tamanho nanométrico ainda persistirem em temperaturas bem acima de T_m (Figura 3d).

- A parte real da constante dielétrica ϵ' para um ferroelétrico normal exibe um pico estreito em T_C (Figura 3e). Para um monocristal o pico é bem estreito, com a largura meia altura entre 10 e 20K. Já para um material policristalino mais complexo como o PZT, o pico é mais largo devido a flutuações da composição, apresentando uma largura em torno de 20 e 40K. A resposta dielétrica em função da temperatura independe da frequência no intervalo de áudio-frequência nos ferroelétricos normais. Os relaxores por sua vez (Figura 3f), exibem uma curva bastante larga com um máximo em T_m e uma forte dispersão da temperatura de máximo e da magnitude de ϵ' na região abaixo de T_m com a frequência. De acordo com a literatura, o alargamento da curva $\epsilon'(T)$, chamada de transição de fase difusa, está associada às flutuações na composição que levam ao surgimento de regiões com fase ferroelétrica com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase (T_C). Entrando, alguns trabalhos afirmam que esse alargamento é uma manifestação das respostas tipo “*dipolar glass-like*” desses materiais [4].

- Para os ferroelétricos normais, a dependência da constante dielétrica acima de T_C obedece a lei de Curie-Weiss, como pode ser mostrado pela linear relação $1/\epsilon'$ versus T , na Figura 3e. Os relaxores por sua vez exibem um forte desvio da lei de Curie-Weiss para temperaturas bem acima de T_m . Somente em altas temperaturas é que a resposta linear $1/\epsilon'$ versus T é observada.

- A transição de fase nos ferroelétricos normais do ponto de vista termodinâmico pode ser de primeira ou segunda ordem e envolve mudanças macroscópicas na simetria na temperatura de transição de fase T_C . Contrariamente, nos relaxores, não há alteração na estrutura cristalográfica na passagem por T_m e para cristais relaxores transparentes não é observada uma anisotropia óptica.

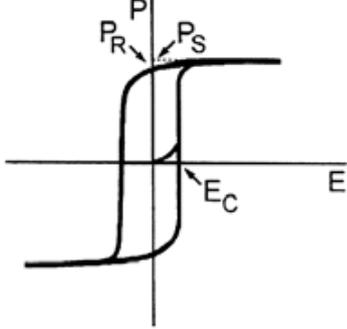
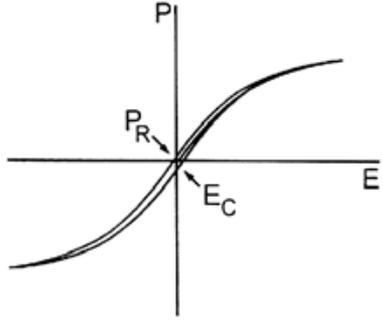
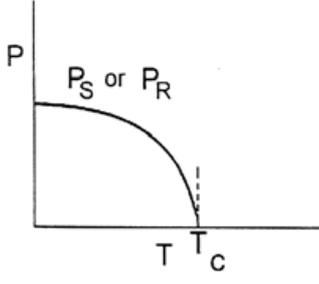
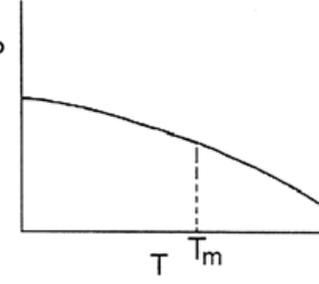
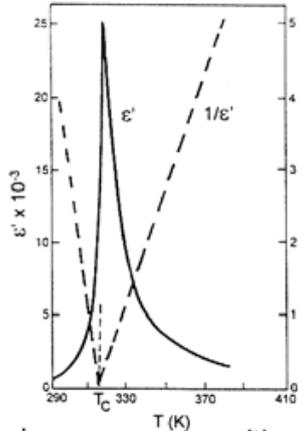
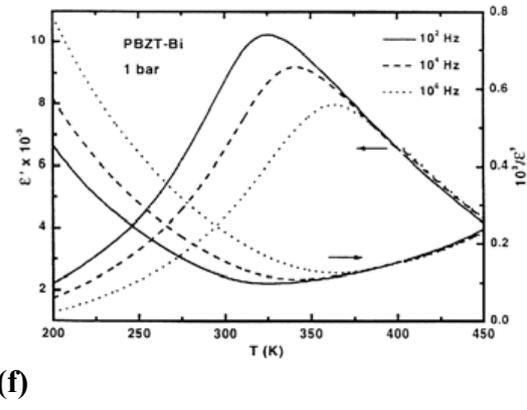
FERROELÉTRICO NORMAL	RELAXOR FERROELÉTRICO
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
<p>Ciclo de histerese de um composto ferroelétrico normal (fase ferroelétrica)</p>	<p>Ciclo de histerese bastante estreito exibido pelos relaxores</p>
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>
<p>Ausência de domínios polares acima de T_C.</p>	<p>Os nanodomínios polares persistem acima de T_m.</p>
 <p>(e)</p>	 <p>(f)</p>
<p>Transição estreita. - $\epsilon'(T)$ segue a lei de Curie-Weiss. - Ausência de dispersão com a frequência.</p>	<p>Pico em $\epsilon'(T)$ bastante largo. - Desvio da lei de Curie-Weiss. - Forte dispersão com a frequência.</p>
<p>- Transições de fase de primeira ou segunda ordem com mudanças na simetria cristalografica em T_C. - Forte anisotropia óptica em T_C.</p>	<p>- Ausência de transição fase estrutural na passagem por T_m. - Não existe anisotropia óptica em T_m. - Congelamento (<i>slowing down</i>) no deslocamento dos dipolos abaixo de T_m.</p>

Figura 3 - Contraste entre as propriedades dos materiais denominados de ferroelétricos normais e relaxores [4].

1.5 O composto PbTiO_3

O titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), é um importante membro da família dos materiais com estrutura perovskita. Materiais cerâmicos de composição PT podem ser empregados em aplicações que envolvem condições de altas temperaturas e altas frequências. A transição de fase ferro-paraelétrica ocorre em $T_C = 763$ K. Acima de T_C a estrutura é cúbica (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) abaixo de T_C , sua estrutura é tetragonal (grupo espacial $P4mm$) diferenciam-se da fase cúbica pelo deslocamento dos íons ao longo do eixo c . Associado a este deslocamento, existe uma polarização espontânea.

Quanto à transição de fase ferro-paraelétrica, o PT sempre foi considerado um exemplo de material ferroelétrico que apresenta transição do tipo deslocamento [12,25-27]. A Figura 4 ilustra o arranjo dos átomos do PbTiO_3 [26] e a Tabela 1 apresenta alguns valores de parâmetros estruturais para o PbTiO_3 observados em diferentes temperaturas [27].

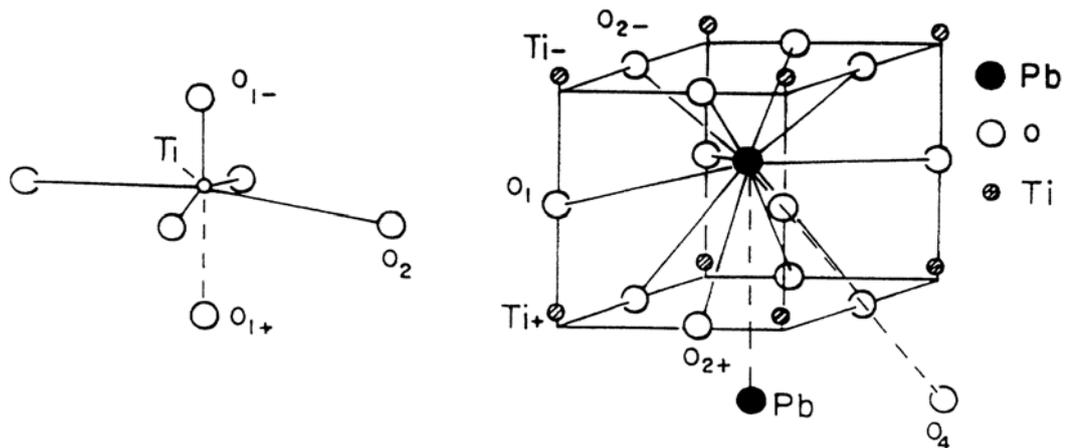


Figura 4 - Arranjo atômico do PbTiO_3 [26].

Tabela 1- Parâmetros estruturais do PT [27]

Ligações	Distâncias (Å) em função da variação de temperatura			
	90 K	158 K	298 K	823 K (fase cúbica)
Ti-O(1)	1,75	1,76	1,76	1,99
Ti-O(1)	2,42	2,41	2,41	
Ti-O(2)	1,98	1,98	1,98	
O(1)-O(2)	2,85	2,85	2,85	2,81
O(2)-O(2)	2,75	2,76	2,76	
Pb-O(1)	2,83	2,80	2,80	2,81
Pb-O(2)	2,51	2,51	2,52	
Pb-O(2)	3,24	3,23	3,21	

Nas últimas décadas surgiram muitas evidências indicando distorções de ordem local em cristais de estrutura perovskita, mesmo em temperaturas acima da transição de fase ferro-paraelétrica [28-35]. Distorções em materiais deste tipo sugerem um certo grau de caráter ordem-desordem na transição de fase, ou seja, de o mecanismo de transição não ser puramente de caráter de deslocamento. Comes *et al.* [28] foram os primeiros a relatar a existência de distorções locais neste tipo de material quando observaram a existência de linhas difusas em medidas de raios X dos compostos BaTiO₃ e KNbO₃ na fase cúbica. A partir destas constatações, vários experimentos ópticos também mostraram a presença de distorções em estruturas perovskitas. Esses experimentos incluem espalhamento Raman [29-32], hiper-Raman [33], infravermelho [34] e índice de refração óptico [35]. Entretanto, nenhum desses experimentos forneceu informações quantitativas sobre a magnitude das distorções. Os primeiros experimentos que forneceram tais informações foram conseguidos através de medidas de XAS [26,36] em regiões acima e abaixo de T_C.

Medidas de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*) têm fornecido informações interessantes no que concerne a ordem estrutural de curto alcance, e o mecanismo de transição de fase nos compostos do tipo ABO_3 [36-40].

Em experimentos de difração de nêutrons foram encontradas várias evidências que também indicam a presença de distorções locais na estrutura do PT em temperaturas acima de T_C [41,42]. Estes resultados também sugerem um certo grau do caráter ordem-desordem na transição de fase.

Mudanças na estrutura local do composto PT têm sido estudadas através de medidas de EXAFS nas bordas L_{III} do átomo de Pb e borda K do átomo de Ti. [36, 37, 40]. Estas medidas mostraram a existência de distorções em torno dos átomos de Pb e Ti para temperaturas acima e abaixo de T_C .

Sicron *et al.* [26] observaram deslocamentos dos íons Pb e Ti de suas correspondentes posições de centro de inversão em temperaturas bem acima da transição de fase na estrutura do PT. Ou seja, mostraram distorções na estrutura local dos átomos de Pb e Ti em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição. A temperatura ambiente, o octaedro TiO_6 é formado por três diferentes pares de distâncias Ti-O: uma distância longa (2,39 Å) e uma curta (1,77 Å) na direção do eixo c ; e uma distância intermediária (1,97 Å) no plano equatorial. Para o par Pb-O também foi observado a presença de desordem local. Estas distorções apresentaram um decréscimo com o aumento da temperatura e nas regiões com temperatura muito acima de T_C , o valor da distorção para o átomo de Pb ficou próximo de 75% do valor determinado em temperaturas abaixo de T_C . Para o titânio, foi observado um valor em torno de 70% daquele em baixa temperatura. De acordo

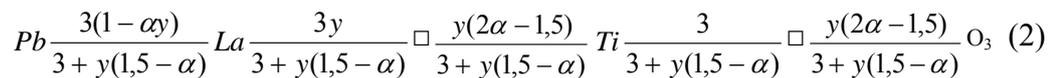
com estes pesquisadores, estes resultados confirmam o caráter ordem-desordem da transição de fase ferro-paraelétrica.

Miyanaga *et al.* [40] estudaram através de medidas de EXAFS a estrutura local do composto PT em função da temperatura. Eles confirmaram a existência de três tipos de distâncias para os pares Pb-O e Ti-O. Entretanto, suas análises foram mais detalhadas e permitiram que observassem resultados que indicam uma mistura dos dois tipos de transição de fase. Em suas análises, obtiveram um comportamento típico de um ferroelétrico de deslocamento para um dos pares Pb-O e Ti-O, ou seja, as distorções desaparecem após T_C . Para os outros dois pares, as distorções permanecem acima da transição, indicando uma transição do tipo ordem-desordem.

1.6 O sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (PLT_x)

Como mencionado anteriormente, a incorporação de lantânio ao PT é uma alternativa para superar as dificuldades encontradas na obtenção deste material através das técnicas e métodos convencionais de síntese cerâmica. A incorporação do La^{+3} tem sido investigada como um agente para a fabricação de amostras densas e de boa qualidade no que tange a aplicação de suas propriedades dielétricas [43]. Quando a quantidade de lantânio é maior que 25 %, o material passa a se comportar como um relaxor. A modificação do caráter elétrico é seguida por um decréscimo linear da temperatura de Curie, de 763 K do PT para 223 K para a amostra PLT30 [44-46]. O composto PLT, como é conhecido, tem sido considerado para diversas aplicações tecnológicas, incluindo capacitores [47], filmes finos como micro-atuadores em sistemas de microeletrônica-mecânica [48,49], memórias não-voláteis [50], sensores, atuadores [51] e memória de acesso aleatório dinâmico [52].

As cerâmicas do sistema PLT são descritas por um diagrama de fase ternário formado pelo PbTiO_3 , e dois compostos metaestáveis $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ e $\text{La}[\text{Ti}_{3/4}\square_{1/4}]\text{O}_3$ (\square é uma vacância criada para manter a neutralidade de cargas na célula unitária). Os três óxidos em geral formam um composto com estrutura perovskita e os íons La^{+3} substituem preferencialmente os íons Pb^{+2} . A diferença de valências entre os íons provoca um desbalanço de cargas e é essencial uma compensação de cargas para manter a neutralidade no material. Esta compensação em geral acontece por meio da formação de vacâncias nos sítios **A** e **B** [53-58]. O sistema pode ser descrito pela formula geral:



onde \square é uma vacância e α é o fator de eliminação de Pb. O fator α pode adotar valores de 1,5 (vacância somente no sítio **A**) a 0,75 (vacâncias somente no sítio **B**) [53].

Do ponto de vista estrutural, tem sido sugerido que a incorporação de lantânio induz mudanças estruturais [4,59-61]. De acordo com a literatura, para concentrações acima de 20% de lantânio estaria ocorrendo uma transição de uma fase tetragonal para uma fase denominada de “pseudo-cúbica”[8,62].

As técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X têm sido utilizadas para sondar a ordem de curto e longo alcance no sistema cerâmico PLT [55-62]. Tavares e colaboradores [62] usando a técnica de espectroscopia Raman, sondaram a estrutura de ordem local para um intervalo de composições com x variando de 0 a 30%. De acordo com este trabalho, uma estrutura cúbica foi observada para amostras contendo menos que 20% de lantânio e em temperaturas acima da transição de fase (T_C). Entretanto, para amostras contendo mais que 20%

de lantânio, os espectros Raman mostram vestígios da existência de desordem estrutural de curto alcance na fase cúbica.

Recentemente, Tae-Yong Kim *et al.* [55] também observaram a presença de bandas proibidas no espectro Raman que aparecem em temperaturas acima da temperatura de transição nas cerâmicas contendo 30% de lantânio. Eles explicaram a observação destas bandas proibidas pela existência de pequenos *clusters* com simetria tetragonal $4mm (C_{4v})$, distribuídos em uma matriz de simetria cúbica $m-3m (O_h)$.

Considerando a importância deste sistema, poucos trabalhos a respeito dos efeitos da incorporação do lantânio na estrutura cristalina do PT, são encontradas na literatura, principalmente no que se refere à transição de fase induzida pela substituição de cátions e em função da temperatura.

1.7 O sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

O titanato e o zirconato de chumbo, PbTiO_3 e PbZrO_3 , respectivamente, quando em solução sólida formam o sistema cerâmico de estrutura perovskita conhecido como titanato zirconato de chumbo, de fórmula estrutural $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT). O PZT apresenta comportamento ferroelétrico e piezoelétrico fazendo com que este sistema apresente importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores, sensores piezoelétricos, piroelétricos e memórias ferroelétricas. Devido a sua importância tecnológica e científica, este material tem sido muito estudado nos últimos anos.

O sistema PZT apresenta um diagrama de fase rico e complexo correlacionando a relação Zr:ti e a temperatura (ver Figura 5). Em altas temperaturas,

os compostos do sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ exibem uma estrutura cúbica grupo espacial $Pm-3m$. No entanto, em baixas temperaturas diversas estruturas de menor simetria são formadas devido a deslocamento nas posições dos cátions, inclinações dos octaedros $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_6$ e distorções na estrutura [3].

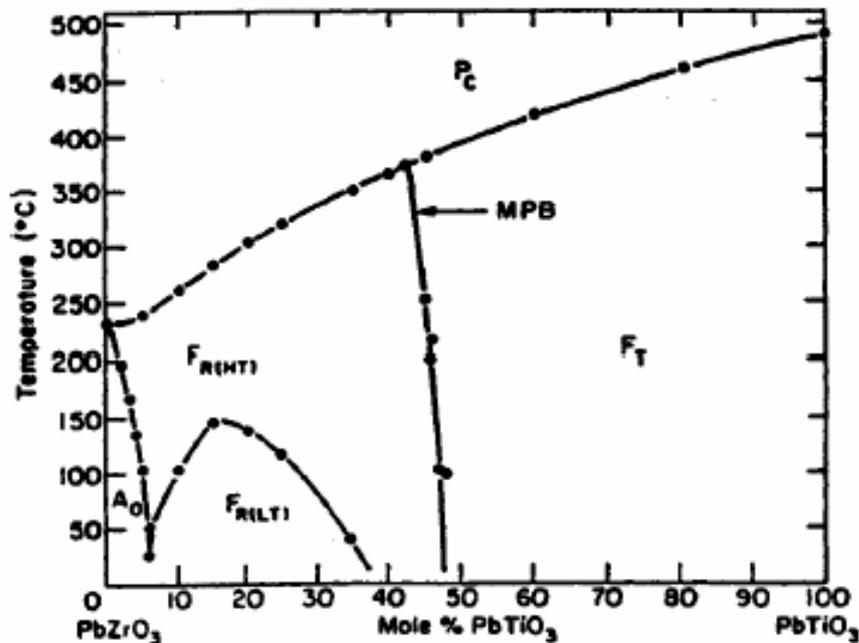


Figura 5 - Diagrama de fase do sistema PZT [3]. P_C denomina a região de composições com estrutura cristalográfica cúbica e comportamento paraelétrico; $F_{R(HT)}$ e $F_{R(LT)}$ correspondem respectivamente as fases romboédrica de alta e baixa temperatura e comportamento ferroelétrico; A_O corresponde a fase com estrutura ortorrômbica e comportamento antiferroelétrico e F_T corresponde a estrutura tetragonal e comportamento ferroelétrico. MPB é a região de fase morfofotrópica.

De acordo com o diagrama de fase apresentado na Figura 5, os compostos formados em baixas temperaturas cristalizam-se em três diferentes grupos espaciais: ortorrômbica, romboédrica e tetragonal. A fase que apresenta estrutura ortorrômbica, a qual exibe propriedades antiferroelétricas, é formada para composições com baixa quantidade de titânio. Para $x \approx 0,50$ observa-se uma fase ferroelétrica com estrutura tetragonal. Para composições com $0,10 \leq x \leq 0,5$, observam-se duas fases ferroelétricas com simetria romboédrica, sendo uma fase de baixa temperatura ($F_{R(LT)}$)

com simetria do grupo espacial **R3c** e outra de alta temperatura ($F_{R(HT)}$) pertencente ao grupo espacial **R3m**.

Na fase **R3c** os cátions estão deslocados ao longo da direção [111] do protótipo cúbico e uma inclinação do octaedro (Zr,Ti)O₆ nessa mesma direção é observada. Conforme a temperatura aumenta, a inclinação dos octaedros desaparece [63,64] e acontece a transição para a fase do grupo espacial **R3m**. Aumentando-se ainda mais a temperatura, ocorre a transição para fase paraelétrica de estrutura cúbica. A temperatura ambiente também ocorre uma transição entre as fases **R3c** e **R3m** quando a quantidade de titânio aumenta como mostra o diagrama de fase da Figura 5.

Considerando as composições do diagrama de fase do sistema PZT que apresentam ferroeletricidade, pode-se dividir o sistema em composições do lado rico em zircônio e do lado rico em titânio. Por exemplo, a composição PbZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃ (PZT65/35) é uma representante o lado rico em zircônio. A fase cúbica paraelétrica (*Pm-3m*) do PZT65/35 transforma-se por meio de resfriamento em uma fase ferroelétrica romboédrica de alta temperatura ($F_{R(HT)}$) e posteriormente em uma fase romboédrica de baixa temperatura ($F_{R(LT)}$). Estas transformações são acompanhadas por deformações relativamente pequenas da rede. A composição PbZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (PZT40/60), está do lado rico em titânio. O PZT40/60 passa da fase cúbica para uma fase ferroelétrica tetragonal a qual envolve uma grande deformação da rede.

As composições que apresentam uma fase romboédrica possuem valores de polarização remanescente ligeiramente menores que da fase tetragonal. Entretanto, elas exibem campo coercitivo reduzido o que é um atrativo para algumas aplicações tecnológicas, como em elementos de memórias ferroelétricas e atuadores

piezoelétricos não lineares [65]. Na Tabela 2 estão resumidas as principais características das três fases cristalográficas apresentadas pelas composições na região entre $x \approx 0,10$ e $0,50$ do diagrama de fase do sistema PZT. Na Tabela 3 são apresentadas as posições atômicas para duas das possíveis maneiras de se escolher a cela unitária para perovskita com simetria romboédrica.

Tabela 2 - Informação sobre as três fases do diagrama de fase do sistema PZT. O índice p nos parâmetros de rede se refere ao sistema pseudo-cúbico [66].

Grupo Espacial	R3c ($F_{R(LT)}$)	R3m ($F_{R(HT)}$)	Pm-3m (Pc)
Geometria da cela unitária	$2a_p \times 2b_p \times 2c_p$	$a_p \times b_p \times c_p$	$a_p \times b_p \times c_p$
Deslocamentos Pb	$[111]_p$	$[111]_p$	-
Deslocamentos Zr/Ti	$[111]_p$	$[111]_p$	-
Inclinação do octaedro de oxigênio	$a^- a^- a^-$ (com inclinação em relação a direção $[111]_p$).	$a^0 a^0 a^0$ (sem inclinação)	$a^0 a^0 a^0$ (sem inclinação)

Tabela 3 - Parâmetros de posição atômica para as duas das possíveis escolhas de cela unitária (romboédrica e hexagonal) em sistemas de simetria romboédrica [66].

Grupo espacial	Átomo	Posições atômicas para cela unitária Romboédrica			Posições atômicas para cela unitária Hexagonal		
		x	y	z	x	y	z
R3m	A	$\frac{1}{2} + 2s$	$\frac{1}{2} + 2s$	$\frac{1}{2} + 2s$	0	0	$\frac{1}{4} + s$
	B	2t	2t	2t	0	0	t
	O	2d	$\frac{1}{2} - 4d$	2d	$\frac{1}{6} - 2d$	$\frac{1}{3} - 4d$	$\frac{1}{12}$
R3c	A	$\frac{1}{4} + s$	$\frac{1}{4} + s$	$\frac{1}{4} + s$	0	0	$\frac{1}{4} + s$
	B	t	t	t	0	0	t
	O	$\frac{1}{4} - 2e - d$	$\frac{1}{4} + 2e - 2d$	$-\frac{1}{4} + 4d$	$\frac{1}{6} - 2e - 2d$	$\frac{1}{3} - 4d$	$\frac{1}{12}$

Os parâmetros independentes s , t , d e e têm o seguinte significado:

- s : fração do deslocamento dos átomos de **Pb** ao longo do eixo c_H , para a cela hexagonal ou na direção $[111]_p$ para sistema “pseudo-cúbico”.

- t : fração do deslocamento dos átomos de **Ti/Zr** ao longo do eixo c_H , para a cela hexagonal ou na direção $[111]_p$ para sistema pseudo-cúbico.

- d : parâmetro que descreve a distorção do octaedro de oxigênio.

- e : parâmetro que descreve a inclinação dos octaedros em relação eixo c_H , para a cela hexagonal ou na direção $[111]_p$ para sistema pseudo-cúbica. O ângulo da inclinação (graus) é dado por $\omega = 4 \times \sqrt{3} \times e$ [66].

Alguns parâmetros estruturais da composição PZT 65/35 obtidos por Corker *et al.* [64] (difração de nêutrons) estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de rede e distâncias das ligações Ti-O no octaedro TiO_6 para a composição PZT35 a temperatura ambiente [64].

Grupo espacial $R3c$ (cela unitária hexagonal)			
Parâmetros de rede a, b e c (Å)	5,7851	5,7851	14,2880
Ângulos α, β e γ (graus)	90	90	120
Distâncias Ti-O (Å)		1,847	
(octaedro TiO_6)		2,353	

1.8 O sistema $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ (PBZT_x)

A adição de bário ao composto PZT65/35 provoca um comportamento dielétrico similar ao que é obtido para o sistema PLZT [4]. Para concentrações acima de 30% de **Ba**, as amostras passam a apresentar características de relaxores ferroelétricos [6,8]. Entretanto, no sistema PBZT não existe criação de vacâncias para manter a neutralidade de cargas na célula unitária como no PLZT, pois a substituição de Pb^{+2} por Ba^{+2} é isovalente. Contudo, a quantidade de Ba necessária para que possa ser observado o comportamento relaxor no sistema PBZT é muito maior que a quantidade de La ($\approx 8\%$) no sistema PLZT. Assim, as vacâncias apresentam uma importância na presença do caráter relaxor [4].

Compostos do sistema cerâmico $(\text{Pb,Ba})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ são relatados como materiais promissores em aplicações que envolvem propriedades piezoelétricas, como os atuadores [67]. Os primeiros estudos deste sistema foram realizados por Ikeda [68] que caracterizou suas propriedades em função da quantidade de bário. Existem poucos trabalhos na literatura para este sistema quando comparados, por exemplo, com os composto do sistema PLZT. Jonker et al. [69] e Ujma et al [70] estudaram composições do sistema $(\text{PbBa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ demonstrando características do comportamento relaxor para estes compostos. Utilizando medidas de difração de raios X, Moreira [8] observou, de forma de qualitativa, redução da distorção da célula unitária do PZT 65/35 à medida que a quantidade de bário aumenta e realizando caracterização dielétrica, demonstrou que a introdução de bário induz comportamento relaxor similar aos do sistema PLT_x .

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das cerâmicas

As amostras do sistema PLT_x utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram preparadas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar. Os procedimentos de síntese e as características dielétricas dos sistemas PLT_x foram estudados em detalhes no trabalho de doutoramento de Mreira [8]. Já as amostras do sistema $PBZT_x$ foram por nós sintetizadas no decorrer deste trabalho utilizando os procedimentos adotados por Moreira [8]. Maiores detalhes sobre a preparação das amostras e das propriedades elétricas destes compostos podem ser obtidos na referência [8,71,72].

As composições dos sistemas PLT_x e $PBZT_x$ caracterizadas neste trabalho são listadas na Tabela 5. As amostras cerâmicas foram preparadas pela técnica de mistura convencional de óxido. Para isso, misturou-se óxidos de alta pureza durante 30 minutos em moinho de bolas em frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia e água destilada (Tabela 6). A mistura foi seca na estufa a uma temperatura de 353 K e calcinada em cadinho de alumina conforme as condições descritas na Tabela 7. O sistema foi vedado para minimizar a perda de PbO. O pó, após ser calcinado, foi moído em moinho com bolas de zircônia [8,71,72].

Tabela 5 - Composições preparadas e denominações recebidas em função da composição [8]. * Nas composições do sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ as vacâncias não estão sendo levadas em conta.

Sistema	Dopante	Composto	Denominação
$Pb_{1-x}La_xTiO_3$	0%	$PbTiO_3$	PLT00
	05%	$Pb_{0,95}La_{0,05}TiO_3$	PLT05
	10%	$Pb_{0,90}La_{0,10}TiO_3$	PLT10
	15%	$Pb_{0,85}La_{0,15}TiO_3$	PLT15
	20%	$Pb_{0,80}La_{0,20}TiO_3$	PLT20
	25%	$Pb_{0,75}La_{0,25}TiO_3$	PLT25
	30%	$Pb_{0,70}La_{0,30}TiO_3$	PLT30
$Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	0%	$PbZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	PBZT00
	10%	$Pb_{0,90}Ba_{0,10}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	PBZT10
	20%	$Pb_{0,80}Ba_{0,20}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	PBZT20
	30%	$Pb_{0,70}Ba_{0,30}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	PBZT30
	40%	$Pb_{0,60}Ba_{0,40}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$	PBZT40

Tabela 6 - Óxidos utilizados na preparação dos pós [8].

Óxido	Fabricante	Pureza
PbO	Aldrich	99,9+%
TiO ₂	Vetec	99,6%
ZrO ₂	TAM	99,6
La ₂ O ₃	Aldrich	99,9+%
BaO	Vetec	99%

Tabela 7 - Condições de calcinação e moagem dos pós [8].

Sistemas	Temperatura de calcinação (K)	Tempo de calcinação (h)	Tempo de moagem (h)
PLT _x	1273	3,5	10
PBZT _x	1073	3,5	10

Após a calcinação, os pós foram conformados em pastilhas de 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura por prensagem uniaxial e isostática. O procedimento utilizado na sinterização de cada série de amostras foi otimizado com o intuito de reduzir as perdas de massa devido à volatilização do PbO e obter amostras densas e

de boa qualidade. As condições de sinterização estão listadas na Tabela 8 para o sistema PLT_x e na Tabela 9 para o sistema $PBZT_x$.

Tabela 8 - Condições de sinterização das amostras do sistema PLT_x [8].

Amostras	Temperatura de sinterização (K)	Tempo de sinterização (h)
PLT00	1373	3,5
PLT05	1473	5
PLT10	1458	8
PLT15	1463	8
PLT20	1458	8
PLT25	1373	3
PLT30	1373	3

Tabela 9 - Condições de sinterização das amostras do sistema $PBZT_x$.

Amostras	Temperatura de sinterização (K)	Tempo de sinterização (h)
PBZT00	1473	3,5
PBZT10	1473	3,5
PBZT20	1503	3,5
PBZT30	1523	3,5
PBZT40	1603	1

Discos com 16mm de diâmetro e 1mm de espessura foram obtidos através do polimento das pastilhas sinterizadas. Sobre estes discos, eletrodos de prata foram depositados por *sputtering* para as medidas dielétricas.

2.2 Caracterização dielétrica

As curvas de permissividade relativa (ou constante dielétrica), em função da temperatura, para as amostras da série PLT_x apresentadas na Figura 6 foram obtidas a partir da Tese de doutorado de E. N. Moreira [8]. Na Figura 7 são apresentadas as

curvas de permissividade relativa para as amostras dos sistemas $PBZT_x$ que foram preparadas durante a realização deste trabalho.

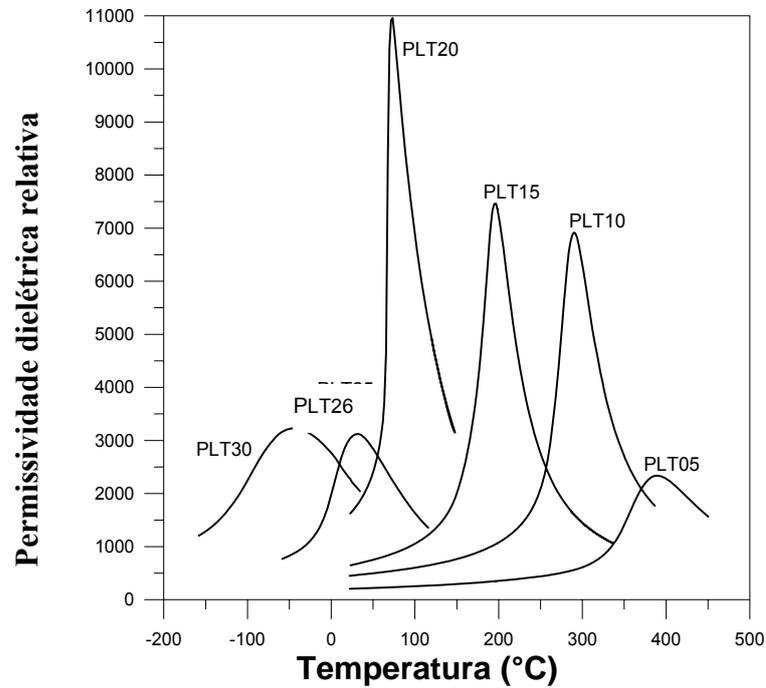


Figura 6 - Permissividade dielétrica relativa em função da temperatura: para amostras de PT dopadas com 5, 10, 15, 20, 26 e 30% de lantânio [8].

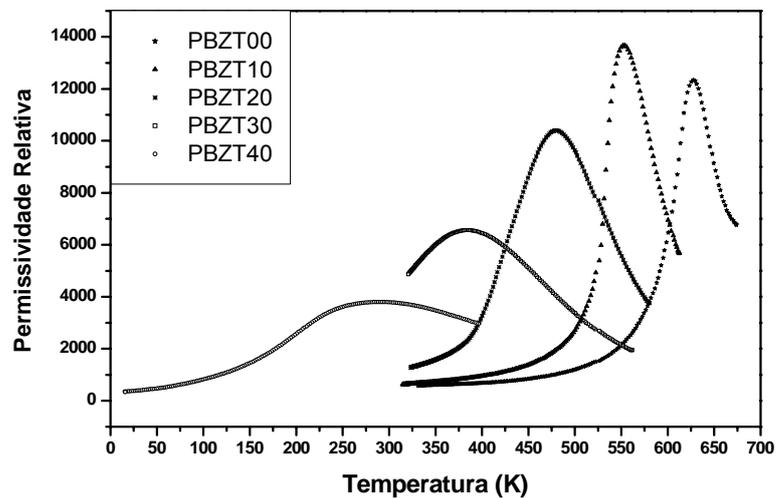


Figura 7 - Permissividade dielétrica relativa em função da temperatura: para amostras do sistema $PBZT_x$ dopadas com 00, 10, 20, 30 e 40% de bário.

Nota-se que a curva da constante dielétrica, típica de uma transição ferro-paraelétrica, apresenta um alargamento à medida que a quantidade de lantânio ou

bário aumenta. Pode-se observar que para composições acima de 25% de La (Figura 6) e 20% de Ba (Figura 7), o caráter da transição muda de ferroelétrico “normal” para ferroelétrico com transição de fase difusa. Para as amostras contendo mais que 26% de lantânio e 30% de bário, as amostras apresentam um comportamento ferroelétrico relaxor, verificado pelo alargamento da curva de permissividade relativa e o deslocamento da temperatura de máximo da curva de permissividade com a frequência[8]. As Figura 8 e Figura 9 ilustram o comportamento das curvas de permissividade relativa com a temperatura para diferentes frequências para as amostras PLT30 e PBZT40.

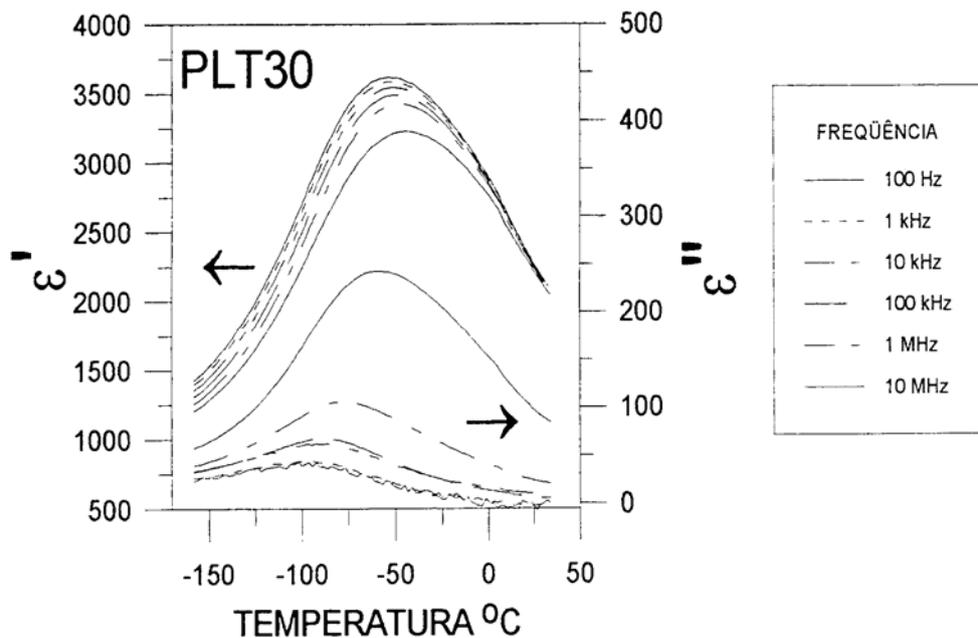


Figura 8 – Curvas de permissividade relativa (ϵ') com a temperatura para diferentes frequências para a amostra PLT30 [8].

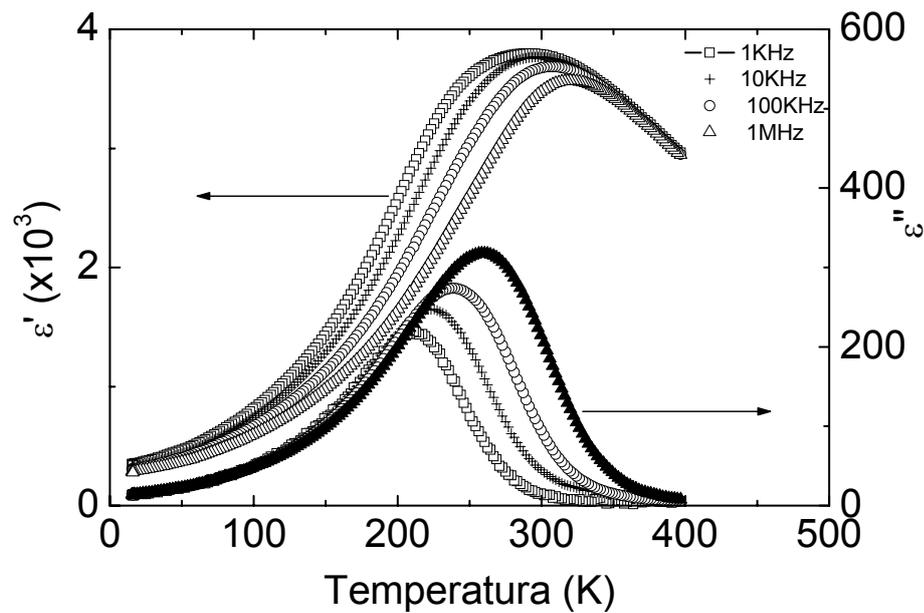


Figura 9 - Curvas de permissividade relativa (ϵ') com a temperatura para diferentes frequências para a amostra PBZT40.

Para amostras relaxoras não faz sentido falar em T_C devido ao alargamento do pico sendo mais adequado usar temperatura de máximo da constante dielétrica, T_m . Nas Tabela 10 e Tabela 11 são apresentados os valores das temperaturas de transição T_C para as amostras ferroelétricas normais e T_m para as amostras relaxoras.

Tabela 10 - Temperaturas de máximo da permissividade das curvas $\epsilon \times T$ obtidos em 10 kHz nas amostras de PLT_x [8].

Amostra	T_C (K)
PLT00 [26]	763
PLT05	663
PLT10	564
PLT15	469
PLT20	342
PLT25	286
Amostra	T_m (K)
PLT30	215

Tabela 11 - Temperatura de máximo da permissividade das amostras de PBZT_x obtida a uma frequência de 10 kHz.

Amostra	T _C (K)
PBZT00	630
PBZT10	552
PBZT20	480
Amostra	T _m (K)
PBZT30	385
PBZT40	290

2.3 Análise da composição química das amostras

Para analisar quantitativamente a composição real das cerâmicas preparadas, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* -ICP-AES). O equipamento utilizado foi o ICP-AES-Simultâneo CCD - VISTA - MPX (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial [73] do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC. As amostras do sistema PLT_x foram preparadas a partir da digestão de 200 µg do pó cerâmico em uma solução ácida contendo 10 ml de HNO₃ (68%). As amostras foram acondicionadas em um balão volumétrico sendo adicionado 90 ml de água *mili-Q* a fim de se obter uma solução de concentração de 1000 ppm. Para o sistema PBZT_x, as amostras foram digeridas a partir de uma massa de 200 µg do pó cerâmico em uma solução ácida contendo 10 ml de HNO₃ (68%), 2 ml HCl (37%) e 2 ml de HF (48%). Todos os reagentes são de grau analítico, da marca MERCK.

A composição das amostras PLT05 e PLT30 também foram examinadas por meio de microscópio eletrônico equipado com um espectrômetro de microsonda (*Wavelength Dispersive Spectrum* – WDS).

2.4 Técnicas de caracterização estrutural

2.4.1 Difração de raios X

Todos os difratogramas de raios X analisados durante a realização deste trabalho foram obtidos a partir de amostras na forma de pó.

De maneira geral, a estrutura típica de um difratograma de pó pode ser descrita pelas seguintes componentes: posições, intensidades e perfil das reflexões de Bragg. Cada uma das componentes acima citadas contém informações sobre a estrutura cristalina do material, as propriedades da amostra e os parâmetros instrumentais. Os parâmetros de cela e o comprimento de onda da radiação possuem forte influência sobre as posições das reflexões de Bragg e a intensidade destas é afetada principalmente pelos parâmetros atômicos (posição dos átomos na cela unitária e deslocamentos térmicos). Os perfis das reflexões estão ligados às características da amostra (rugosidade, cristalinidade, tamanho de grão, etc), parâmetros instrumentais (geometria e condições do feixe) e eventuais superposições de reflexões.

Na difração de pó, antes de iniciar a coleta de dados, é importante minimizar as aberrações instrumentais e os efeitos negativos provenientes da amostra. Os problemas mais comuns relacionados a amostra são:

- não existir partículas suficientes contribuindo para o processo de difração;
- a amostra não ser representativa do material;
- existência de orientação preferencial;
- extinção (dependente dos blocos da estrutura de mosaico);
- microabsorção.

Para conseguir a exatidão e reprodutibilidade adequada das intensidades difratadas, são necessários aproximadamente 10^6 cristalitos/cm³ com tamanhos entre 5 e 10 μm , o que se obtém através do uso de dispositivos apropriados para triturar e peneirar as amostras. Cristalitos menores introduzem alargamento das reflexões de Bragg e cristalitos maiores prejudicam a estatística do experimento e produzem efeitos de extinção e deslocamentos das posições dos picos.

Para evitar o efeito de orientação preferencial, deve se tomar cuidados como: colocar o pó no porta-amostras de modo que fique disposto da forma mais aleatória possível como, por exemplo, espalhar o pó a seco e a adição de diluentes sólidos. A redução do tamanho do cristalito e a rotação da amostra na direção perpendicular ao vetor de difração também contribuem para a aleatoriedade da amostra. Finalmente, deve-se conseguir também a menor rugosidade possível nas amostras planas, pois a rugosidade faz com que parte da amostra não coincida com o círculo de focalização dos raios X.

2.4.1.1 Refinamento de estruturas através do método de Rietveld

Uma das maneiras de se obter informações estruturais quantitativas é por meio do refinamento do padrão de difração. O Método Rietveld [74] é um método de refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons, onde é possível obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina, de um dado material, utilizando os dados de difração coletados.

Este método foi desenvolvido por H. M. Rietveld durante a década de 60 do século passado. Entretanto, o trabalho seminal de aplicação do Método Rietveld foi publicado somente em 1969 [74]. Inicialmente o método foi desenvolvido para a

difração de nêutrons sendo em seguida adaptado para a difração de raios X. Nos anos seguintes esta técnica de refinamento começou a ser utilizada entre aqueles que estudavam a estrutura cristalina, e desde então, seu uso vem crescendo de forma significativa.

Para fazer uso deste método, é necessário realizar uma coleta especial de dados de difração de raios X de maneira a obter um difratograma com alta resolução e picos de alta intensidade. Para se atingir estes objetivos, utiliza-se de coletas longas num processo de varredura passo a passo com incremento em $\Delta 2\theta$ tipicamente da ordem de $0,01^\circ$.

O refinamento calcula o padrão de difração ponto-a-ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. Durante o refinamento, são refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não estruturais (aqueles advindos de parâmetros instrumentais). Assim, o uso de um padrão com 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, as posições atômicas, os parâmetros de ocupação dos sítios, os parâmetros de rede, os parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), a da radiação de fundo, a quantide de fase amorfa e o ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra. Uma descrição mais detalhada dos parâmetros do método de Rietveld é apresentada no *Apêndice 2*.

2.4.1.2 Condições das medidas de difração de raios X e sistemática dos refinamentos pelo método de Rietveld das amostras do sistema PLT_x

Medidas em função da quantidade de lantânio.

Os padrões de difração de raios X das amostras da série PLT foram obtidos no difratômetro de raios X de pó da Rigaku Denki do IFSC, na geometria θ - 2θ , tendo como fonte um anôdo rotatório, detector de cintilação e. As medidas, usando a radiação K_{α} do Cu, foram realizadas à temperatura ambiente com uma corrente de 100 mA e tensão de 50kV. Cada medida consistiu-se de 5851 passos entre 2θ de 3° a 120° . Os dados foram coletados com passo de $0,02^{\circ} 2\theta$. O tempo de aquisição foi de cinco segundos por passo. O programa utilizado nos refinamentos foi conjunto de programas do *General Structure Analysis (GSAS)* [75]. As coletas foram realizadas com as amostras na forma de pó.

Os refinamentos de todas as amostras foram iniciados considerando a estrutura do PbTiO_3 publicado por Nelmes e Kuhs no grupo espacial $P4mm$ [76]. Sendo $P4mm$ um grupo quiral no espaço, a origem da cela unitária foi fixada com o átomo de Pb na posição (0, 0, 0). Desta maneira, todos átomos restantes na cela unitária são descritos por somente três parâmetros posicionais, δz_{Ti} , $\delta z_{\text{O}(1)}$, e $\delta z_{\text{O}(2)}$, que representam o deslocamento ao longo do eixo c da estrutura perovskita idealmente cúbica: $(1/2, 1/2, 1/2 + \delta z_{\text{Ti}})$; $(1/2, 1/2, 0 + \delta z_{\text{O}(1)})$; e $(0, 1/2, 1/2 + \delta z_{\text{O}(2)})$ para os átomos de Ti, O(1) e O(2), respectivamente. Entretanto, o refinamento foi iniciado com valores iguais a zero para os deslocamentos dos átomos de oxigênio e no caso do Ti um pequeno valor positivo foi definido na direção do eixo c . Os fatores de espalhamento dos átomos ionizados foram utilizados em todos

refinamentos. Os fatores de espalhamento do oxigênio foram àqueles obtidos por Rez et al. [77]. Tentativas de refinamentos anisotrópicos dos fatores de temperatura levaram a resultados sem significado físico. Portanto, todos os fatores de temperatura foram mantidos isotrópicos.

Medidas em função da temperatura

As medidas em função da temperatura tiveram de ser realizadas em duas etapas em virtude da faixa de temperatura a ser explorada (93 até 1073 K). Entre a amostra PLT00 e a amostra PLT25 a temperatura T_C ocorre acima da temperatura ambiente (Figura 9). Assim, foi necessário acoplar um forno ao goniômetro do difratômetro de raios X de pó do IFSC para estudar essas amostras. Por outro lado, uma das amostras, a PLT30, apresenta sua temperatura de transição, T_m , bem abaixo da temperatura ambiente, ~ 215 K. Neste caso, foi necessário instalar outro acessório ao equipamento, um criostato resfriado com nitrogênio líquido.

O estudo em alta temperatura foi realizado em duas amostras, a PLT15 e a PLT20. Inicialmente, foi feita uma rampa de temperatura de 50 em 50 K para identificar, aproximadamente, qual seria a temperatura de transição estrutural. Após, esse procedimento foram feitas, para cada amostra, coletas com rotina *step scan* bem acima e bem abaixo da temperatura de transição de fase e uma a poucos graus da transição fase. A medida, usando a radiação $K\alpha$ do Cu, foi conduzida com uma corrente de 115 mA e tensão de 50 kV. A corrente foi aumentada de 100 para 150 devido à atenuação causada pelas janelas do acessório de alta temperatura. O tempo de contagem foi de 10s (também acima do usual que é de 5s pelo mesmo motivo descrito acima e também pelo aumento da vibração térmica da amostra com o aumento da temperatura) e o passo de $0,02^\circ 2\theta$.

Nas medidas da amostra PLT30, foram realizadas medidas a 93, 183, 243 e 298K. As mesmas condições experimentais utilizadas nas medidas em alta temperatura foram utilizadas nas medidas em baixa temperatura.

Quanto aos refinamentos pelo método Rietveld, foi seguido o mesmo procedimento adotado para os refinamentos das amostras em função da composição, descrito anteriormente.

2.4.1.3 Condições das medidas de difração de raios X e sistemática dos refinamentos através do método Rietveld do sistema PBZT_x

Um estudo estrutural similar ao realizado para a série PLT foi também conduzido para amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PBZT) com $x = 0, 10, 20, 30$ e 40 . Para essa série, optou-se por realizar as medidas de DRX no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas devido a dificuldade da realização das medidas em altas e baixas temperaturas no difratômetro do IFSC (necessidade de acoplar acessórios o que demanda realinhamento do goniômetro) aliado ao fato de que as reflexões que potencialmente mostrariam a transição de fase cúbico-romboédrica estarem muitas próximas. Dessa forma, a resolução angular instrumental do difratômetro doméstico do IFSC poderia comprometer o estudo das fases cristalográficas do sistema PBZT. Portanto, um projeto foi submetido para realizar as medidas em função da composição e da temperatura na linha D10B-XPD do LNLS. Entretanto, como o objetivo de avaliar a qualidade das fases cristalinas das amostras, medidas preliminares foram realizadas à temperatura ambiente no difratômetro do IFSC adotando-se as mesmas condições usadas na obtenção dos difratogramas para as amostras do sistema PLT_x.

Medidas em função da quantidade de bário e da temperatura.

Os difratogramas de raios X foram obtidos no LNLS utilizando um difratômetro Huber com geometria θ - 2θ , $\lambda = 1,52959 \text{ \AA}$. Entre $20 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, foi utilizado um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,5 s; entre $90 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1,5 s. As temperaturas as quais os difratogramas foram coletados são apresentadas na Tabela 12. Devidos a problemas técnicos na instalação dos acessórios de controle de baixas temperaturas as medidas em baixa temperatura foram realizadas em outra data. Os parâmetros foram mantidos apenas o comprimento de onda da radiação mudou para $\lambda = 1,37798 \text{ \AA}$.

Tabela 12 - Temperaturas de coletada dos difratogramas.

Amostra	Diferentes temperaturas de coletas (K)										
PBZT00	300	443	523	600	780						
PBZT10	300	400	600	675	750						
PBZT20	300	400	577	500	630						
PBZT30	100	300	350	425	500	600					
PBZT40	10	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500

Os programas utilizados nos refinamentos das amostras PBZTx foram o *General Structure Analysis (GSAS)* [75] e *FullProf* [78].

O modelo inicial utilizado nos refinamentos das amostras do sistema PBZTx foi baseado nos trabalhos de CorKert *et al.* [64] que propõe uma estrutura romboédrica, grupo espacial R3c, para a composição PZT65/35 a temperatura ambiente. Em temperaturas mais elevadas, o grupo espacial que os autores utilizaram foi o R3m [64]. Entretanto, os difratogramas de DRX não mostram nenhuma diferença que indique qual dos grupos (*R3c* e *R3m*) deve ser escolhido.

O átomo de chumbo foi colocado na origem e suas posições atômicas foram mantidas fixas. Tendo o átomo de chumbo fixo na origem (0,0,0), a posição dos

átomos de Zr/Ti são descritos por deslocamentos na direção do eixo c_h da cela unitária com estrutura $R3c$ e os oxigênios descritos em posições x/a , y/b e z/c . Tentativas de refinamentos anisotrópicos dos fatores de temperatura levaram a resultados sem significado físico. Devido a forte correlação entre os parâmetros térmicos, posições atômicas e ocupação dos átomos e possíveis efeitos da rugosidade das amostras, foi necessário restringir os valores dos parâmetros térmicos e de ocupação para alcançar uma maior estabilidade dos outros parâmetros durante os refinamentos.

2.4.2 A Técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Na espectroscopia de absorção de raios X, 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 mostra a Figura 10. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos essa borda de absorção 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 3 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 5 bordas M .

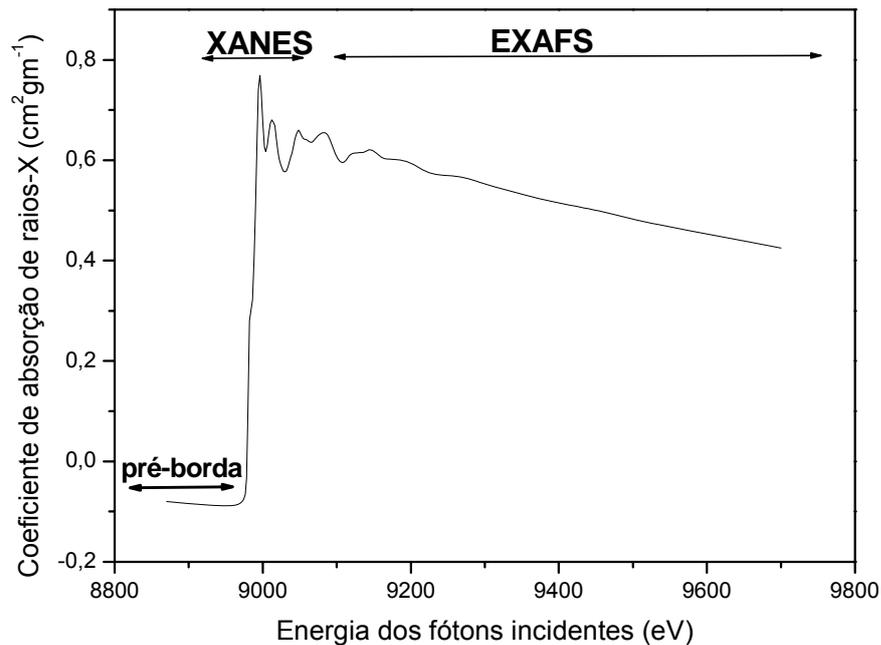


Figura 10 - Espectro de absorção de raios X na borda K do cobre metálico.

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 observado na Figura 10. Essas oscilações são chamadas de oscilações EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e fornecem informações sobre a estrutura atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem) em torno do átomo absorvedor.

Na Figura 10 pode-se observar as duas regiões principais do espectro: a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS. 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. A análise dos dados de EXAFS segue, na maioria das vezes, um procedimento padrão e existem alguns programas dedicados a isso. Já no caso do espectro XANES, excluindo os casos de análise qualitativa ou semi-quantitativa por comparação com padrões, a análise dos espectros requer a realização de cálculos mais avançados.

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. Em contraste com métodos de difração de raios X, esta técnica não necessita 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 disperso 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 são apresentadas no *Apêndice 3*.

2.4.2.1 Medidas e procedimento de análise dos espectros de absorção de raios X para os sistemas PLT_x e $PBZT_x$

Espectros de XAS foram coletados nas borda K do átomo titânio e na borda L_{III} do átomo de chumbo para os sistemas PLT_x e $PBZT_x$. 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) e na borda do átomo de chumbo, o Si (311). 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 por moagem de pastilhas sintetizadas.

Os espectros XANES da borda K do átomo de Ti para cada uma das amostras do sistema PLT_x foram obtidos entre 4910 e 5200eV, com passo de 0,5eV. Nas medidas do espectro EXAFS do sistema PLT_x , o intervalo de energia medido foi entre 4840 e 5400 eV, com passo de 2eV. Este limite no intervalo se deve a 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 investigação da estrutura através da técnica XAS, como por DRX, foi realizada em função da quantidade de lantânio e em função da temperatura. Para o estudo em função da composição as coletas foram realizadas a temperatura ambiente. No estudo em função da temperatura duas amostras foram escolhidas, uma que apresenta características de ferroelétrico normal, PLT20 e outra relaxora, PLT30. As temperaturas de coleta dos dados foram 298 e 443 K para a amostra PLT20 e para a amostra PLT30 93 e 298 K.

Devido à presença da borda L_{III} do átomo de bário logo após a borda de absorção do titânio, não foi possível obter espectros de EXAFS para amostras do sistema $PBZT_x$. Desta forma, para as composições deste sistema, foram coletados

somente espectros de XANES na borda K do Ti em função da composição e temperatura.

A análise dos dados de EXAFS foi realizada em um microcomputador Macintosh utilizando um programa desenvolvido por Michalowiz [79], de acordo com procedimentos recomendados pelo “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*” [80]. Após a remoção e normalização da absorção atômica, obteve-se a transformada de Fourier da oscilação EXAFS, sendo o sinal EXAFS $\chi(k)$ foi 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 e L_{III} chumbo foi realizada utilizando-se o *software* desenvolvido por Michalowiz e Noinville [81]. Para comparações entre os diferentes espectros das diferentes amostras e diferentes temperaturas, os espectros XANES tiveram o *background* removido e normalizado utilizando, como unidade, o ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

Detalhes experimentais das medidas da borda $L_{3,2}$ do titânio e K do oxigênio.

Medidas dos espectros XANES das composições do sistema PLTx foram realizadas a temperatura ambiente na linha D08A-SGM (SGM- Spherical Grating

Monochromator). Os espectros das bordas $L_{3,2}$ do titânio, localizados no intervalo de 455 a 470 eV e a borda K do O entre 520 e 555 eV, foram medidos por coleta da corrente total produzida na amostra com resolução em energia em torno de 0,5 eV. A escala de energia das bordas $L_{3,2}$ do Ti e K do O foram calibradas com base nas energias dos compostos TiO_2 e $SrTiO_3$.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (PLTx)

3.1.1 Análise da composição química das amostras.

Na Tabela 13 são apresentadas as fórmulas químicas esperadas para a composição nominal e aquelas obtidas com base nas medidas experimentais de ICP. Os cálculos foram feitos a partir de um algoritmo numérico desenvolvido por Fabris e colaboradores onde a fórmula química de óxidos pode ser reorganizada através de um balanço simultâneo de cargas e massas [82]. Os resultados mostram que os dados obtidos experimentalmente estão relativamente próximos aos valores nominais quando se considera a formação de vacâncias no sítio A (*Pb*).

Tabela 13 - Comparação entre a composição nominal e composição obtida pela técnica de ICP para as amostras PLT. □ = vacância no sítio do átomo de chumbo.

Amostra	Composição nominal	Composição nominal para vacâncias no sítio A	Composição medida
PLT10	$Pb_{0,90}La_{0,10}TiO_3$	$Pb_{0,85}\square_{0,050}La_{0,10}TiO_3$	$Pb_{0,83}La_{0,10}\square_{0,06}Ti_{1,01}O_3$
PLT15	$Pb_{0,85}La_{0,15}TiO_3$	$Pb_{0,775}\square_{0,075}La_{0,15}TiO_3$	$Pb_{0,70}La_{0,14}\square_{0,11}Ti_{1,05}O_3$
PLT20	$Pb_{0,80}La_{0,20}TiO_3$	$Pb_{0,70}\square_{0,10}La_{0,20}TiO_3$	$Pb_{0,72}La_{0,19}\square_{0,09}Ti_{1,10}O_3$
PLT25	$Pb_{0,75}La_{0,25}TiO_3$	$Pb_{0,625}\square_{0,125}La_{0,25}TiO_3$	$Pb_{0,61}La_{0,21}\square_{0,14}Ti_{1,03}O_3$
PLT30	$Pb_{0,70}La_{0,30}TiO_3$	$Pb_{0,55}\square_{0,15}La_{0,30}TiO_3$	$Pb_{0,63}La_{0,27}\square_{0,12}Ti_{0,98}O_3$

Medidas de composição para as amostras PLT05 e PLT30 também foram realizadas através microsonda eletrônica equipada com espectrômetro tipo dispersão em comprimento de onda, WDS (*Wavelength Dispersive Spectrum*). Os valores obtidos foram respectivamente $Pb_{0,884}La_{0,049}\square_{0,046}Ti_{1,021}O_3$ e $Pb_{0,614}La_{0,285}\square_{0,122}Ti_{0,979}O_3$. O resultado para a amostra PLT30 está em bom acordo com o obtido através da técnica de ICP e são aproximados aos valores das referidas composições nominais.

3.1.2 Estudo estrutural das amostras PLT_x em função da composição

3.1.2.1 Resultados obtidos por difração de raios X

A Figura 11 apresenta os padrões de difração de raios X obtidos à temperatura ambiente para as sete composições do sistema PLT_x .

Pode-se observar que as amostras apresentam-se completamente cristalizadas e sem a presença de fases secundárias. A amostra PLT_{00} foi indexada, de acordo com a literatura, como apresentando uma estrutura tetragonal, grupo espacial $P4mm$ [26]. Com a adição de lantânio ao composto $PbTiO_3$, observa-se que ocorre uma coalescência das reflexões que caracterizam a estrutura tetragonal, indicando que estaria ocorrendo uma transição para uma fase de mais alta simetria. A Figura 12 mostra essa coalescência em mais detalhes.

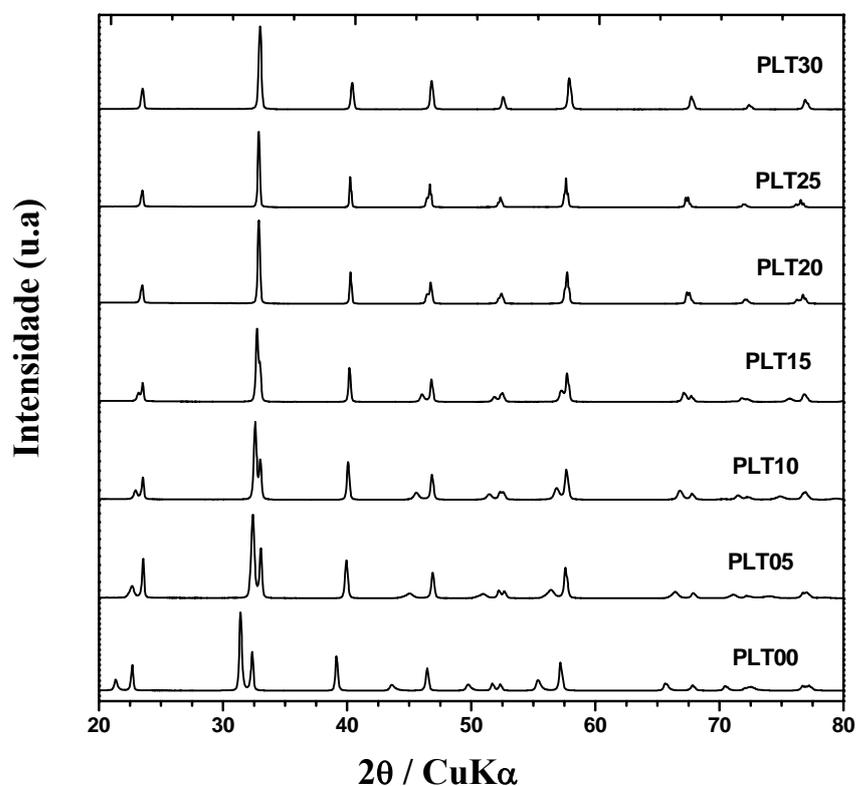


Figura 11 - Difrátogramas de raios X das amostras do sistema PLT_x .

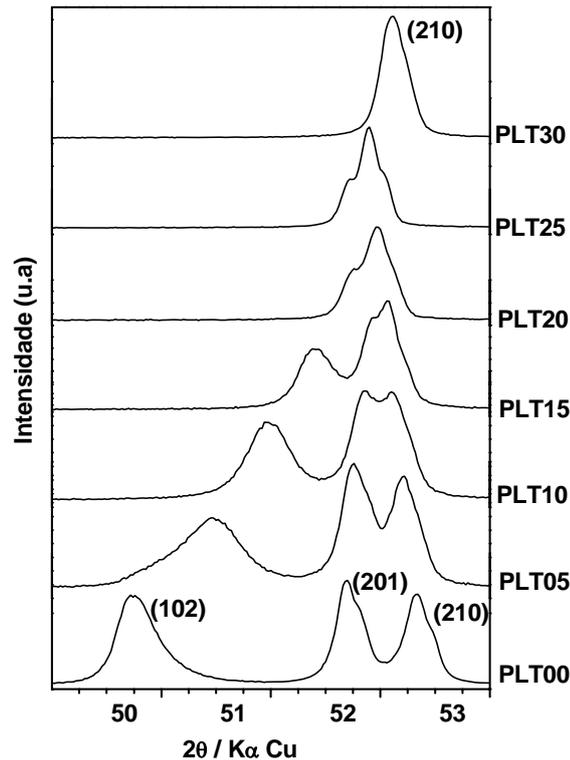


Figura 12 - Evolução das reflexões de Bragg (102), (201) e (210) em função da quantidade de lantânio.

O refinamento dos dados de difração de raios X através do método de Rietveld foi iniciado considerando uma estrutura tetragonal, grupo espacial $P4mm$ [27]. Os resultados obtidos ao fim dos refinamentos apresentaram uma boa qualidade para todas as amostras da série exceto para a PLT30. Nesta amostra, os parâmetros de rede a e c e os deslocamentos atômicos δz_{Ti} , $\delta z_{O(1)}$, $\delta z_{O(2)}$ convergiram para valores similares, indicando, como esperado, a existência de uma transformação de fase tetragonal-cúbica.

Assim, para a amostra PLT30, um modelo considerando a estrutura da perovskita cúbica, grupo espacial $Pm-3m$, foi assumido para o refinamento dos dados de DRX. O resultado do refinamento é significativamente melhor quando comparado ao caso em que se considerou a estrutura tetragonal $P4mm$. No modelo cúbico, a

unidade assimétrica é definida por três átomos independentes, Pb (0,0,0), Ti (1/2, 1/2,1/2) e O (1/2,1/2,0) e os parâmetros posicionais não precisaram ser refinados.

Os difratogramas medidos e os calculados para as amostras PLT00 e PLT30 são apresentados nas Figura 13 e Figura 14, respectivamente.

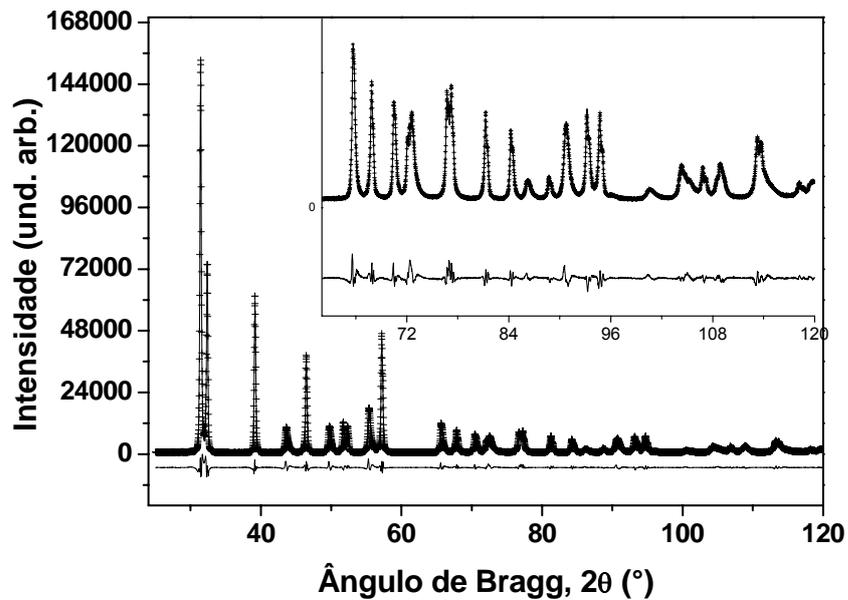


Figura 13 - Difratogramas de DRX experimental (+) e calculado (linha sólida) para a composição PLT00. A diferença entre os dois padrões é apresentada abaixo.

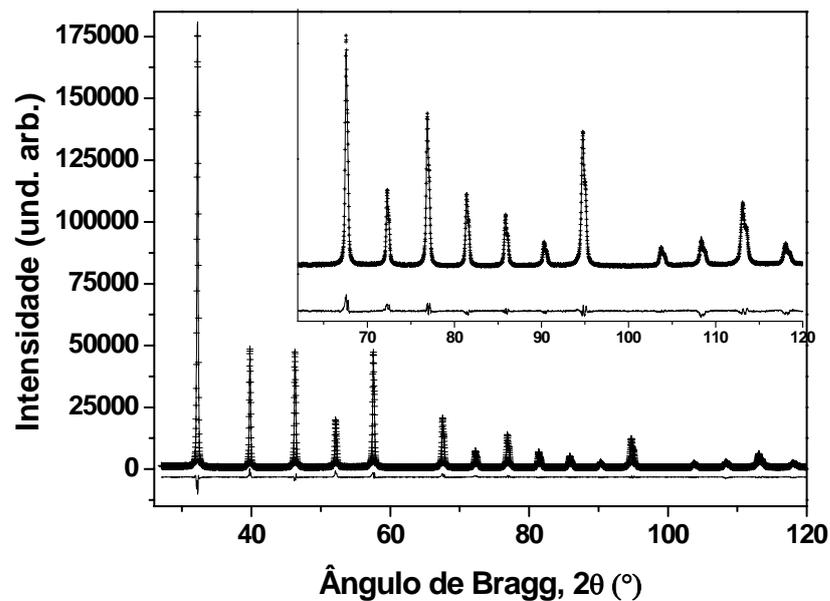


Figura 14 - Difratogramas de DRX experimental (+) e calculado (linha sólida) para a composição PLT30. A diferença entre os dois padrões é apresentada abaixo.

A Figura 15 apresenta uma ilustração da estrutura tetragonal $P4mm$ para a amostra PLT00 obtida a partir dos dados do refinamento Rietveld. Na amostra sem lantânio, os átomos de Ti, O(1) e O(2) estão deslocados na direção positiva ao longo do eixo c , enquanto na amostra PLT30, os átomos ocupam exatamente posições centro-simétricas. Os átomos de Pb (sítio **A**) estão nos vértices, os oxigênios ocupam as faces e o titânio (sítio **B**) está no centro da célula unitária.

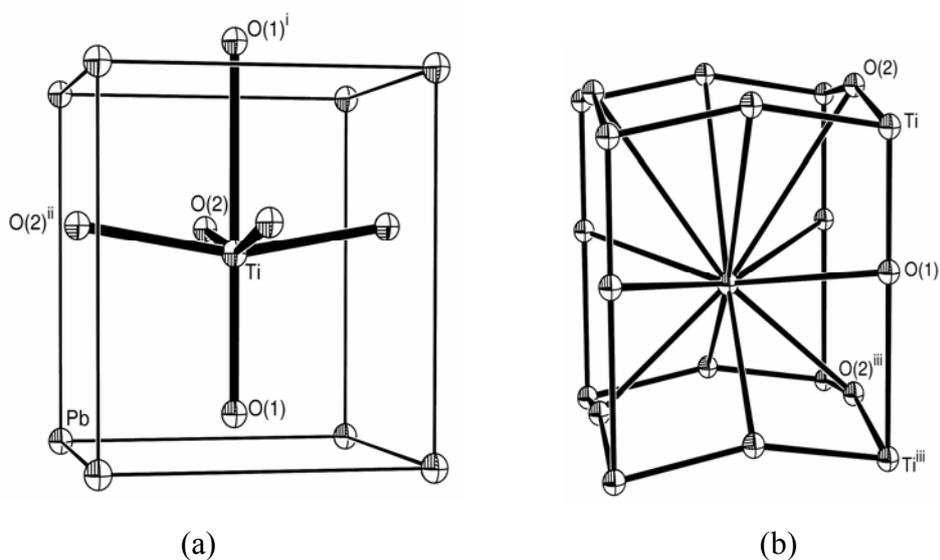


Figura 15 - Desenho ORTEP-3 mostrando: a) a cela unitária, as posições atômicas e o octaedro TiO_6 ; b) a vizinhança em torno dos átomos de Pb/La no sítio **A.**

Os parâmetros estruturais e os índices de discordância obtidos através do método Rietveld das amostras do sistema PLT_x estão resumidos nas Tabela 14 e Tabela 15.

No processo de incorporação do lantânio a diferença de valências entre os íons provoca um desbalanço de cargas e é essencial que ocorra uma compensação de cargas para manter a neutralidade no material. Esta compensação acontece por meio da formação de vacâncias nos sítios **A**(Pb) e/ou no sítio **B**(Ti). Vários modelos foram testados considerando vacâncias entre os sítios **A** e **B**. Como foi definido pela

equação (2), a existência de vacâncias somente no sítio **A** significa um valor de α igual a 1,5 enquanto para vacâncias somente no sítio **B**, teríamos um valor de $\alpha = 0,74$. De acordo com os resultados dos refinamentos Rietveld, a criação de vacâncias ocorre preferencialmente no sítio **A**(**Pb**). Assumindo então que a substituição dos átomos de chumbo pelos átomos de lantânio gera vacâncias no sítio **A**, foi possível determinar a composição para cada uma das amostras (Tabela 15). Os resultados dos refinamentos dos fatores de ocupação convergiram para valores próximos aos valores nominais. A coerência destes resultados depende, entre outros fatores, da diferença entre o número atômico dos átomos envolvidos nos sítios de ocupação considerados no refinamento. Como o número atômico do chumbo (82) e lantânio (57) são significativamente diferentes, podemos fazer um refinamento adequado do parâmetro de ocupação atômica no sítio **A**. Podemos notar também que existe um bom acordo quando comparamos estes resultados com aqueles obtidos experimentalmente através das técnicas de WDS e ICP.

Tabela 14 - Parâmetros de cela e coordenadas fracionárias obtidos nos refinamentos.

Amostra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	δz_{Ti}^*	$\delta z_{\text{O}(1)}$	$\delta z_{\text{O}(2)}$
PLT00	3,90197(4)	4,1373(1)	0,036(1)	0,115(2)	0,115(2)
PLT05	3,90809(4)	4,0733(1)	0,029(1)	0,101(2)	0,110(2)
PLT10	3,91502(4)	4,0181(1)	0,030(1)	0,077(2)	0,096(1)
PLT15	3,91687(4)	3,97939(4)	0,023(1)	0,057(2)	0,077(1)
PLT20	3,92357(2)	3,94878(2)	0,017(1)	0,034(3)	0,053(1)
PLT25	3,93367(2)	3,95371(3)	0,021(1)	0,022(5)	0,042(2)
PLT30	3,91690(1)	3,91690(1)	0	0	0

* As coordenadas fracionárias dos átomos são: Pb,La em (0, 0, 0); Ti em (1/2, 1/2, 1/2+ δz_{Ti}); O(1) em (1/2, 1/2, 0+ $\delta z_{\text{O}(1)}$), O(2) em (0, 1/2, 1/2+ $\delta z_{\text{O}(2)}$). Os parâmetros δz_{Ti} , $\delta z_{\text{O}(1)}$ e $\delta z_{\text{O}(2)}$ representam os deslocamentos nas posições da estrutura da perovskita ideal (cúbica).

Tabela 15 - Composição e índices de discordâncias obtidos nos refinamentos.

Amostra	† Composição	%wRp	χ^2
PLT00	Pb _{1,00} □ _{0,00} La _{0,00} Ti _{1,00} O ₃	0,097	26,8
PLT05	Pb _{0,91} □ _{0,03} La _{0,06} Ti _{1,00} O ₃	0,078	16,5
PLT10	Pb _{0,88} □ _{0,04} La _{0,08} Ti _{1,00} O ₃	0,083	14,2
PLT15	Pb _{0,81} □ _{0,06} La _{0,13} Ti _{1,00} O ₃	0,061	10,2
PLT20	Pb _{0,75} □ _{0,08} La _{0,17} Ti _{1,00} O ₃	0,042	4,4
PLT25	Pb _{0,67} □ _{0,11} La _{0,22} Ti _{1,00} O ₃	0,049	4,9
PLT30	Pb _{0,62} □ _{0,11} La _{0,27} Ti _{1,00} O ₃	0,052	6,1

† As quantidades de Pb e La foram obtidas considerando que estes átomos ocupam o sítio A durante os refinamentos. □ = vacâncias no sítio do Pb.

A Figura 16 ilustra a dependência dos parâmetros de rede a e c e a razão c/a , que caracteriza o fator de tetragonalidade das amostras, em função da quantidade de lantânio. A dimensão do parâmetro de cela a sobe linearmente, mas com baixa inclinação, enquanto o parâmetro c decresce gradualmente com o aumento da quantidade de lantânio. Conseqüentemente, a razão c/a decresce rapidamente até alcançar valores próximos de 1 para a amostra PLT20. Para a amostra PLT30, que foi refinada como cúbica, a razão c/a é obviamente igual a 1. Estes resultados confirmam então a existência de uma transição de fase tetragonal para cúbica entre as composições PLT25 e PLT30.

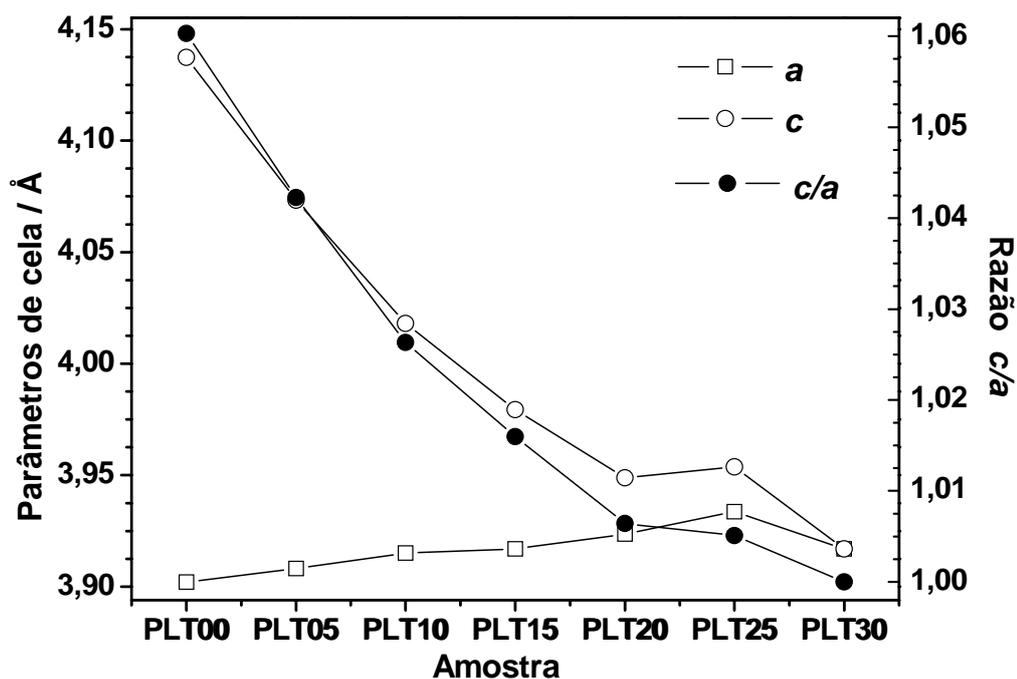


Figura 16 - Dependência dos parâmetros de rede e da razão c/a com a quantidade de lantânio.

A variação dos valores dos deslocamentos δz_{Ti} , $\delta z_{O(1)}$ e $\delta z_{O(2)}$ em relação as posições atômicas da perovskita ideal (estrutura cúbica) multiplicados pelo parâmetro de célula c , em função da quantidade de lantânio, são apresentados na Figura 17. Para a amostra PLT00, existe uma grande diferença do deslocamento entre os oxigênios O(1) e O(2) e o átomo titânio: $\delta z_{O(1)} = \delta z_{O(2)} = 0,48 \text{ \AA}$ e $\delta z_{Ti} = 0,15 \text{ \AA}$. À medida que a quantidade de lantânio aumenta estas distorções decrescem de forma quase linear sendo igual a zero para a amostra PLT30. Estas mudanças afetam diretamente os parâmetros geométricos, apresentados nas Tabela 16 e Tabela 17.

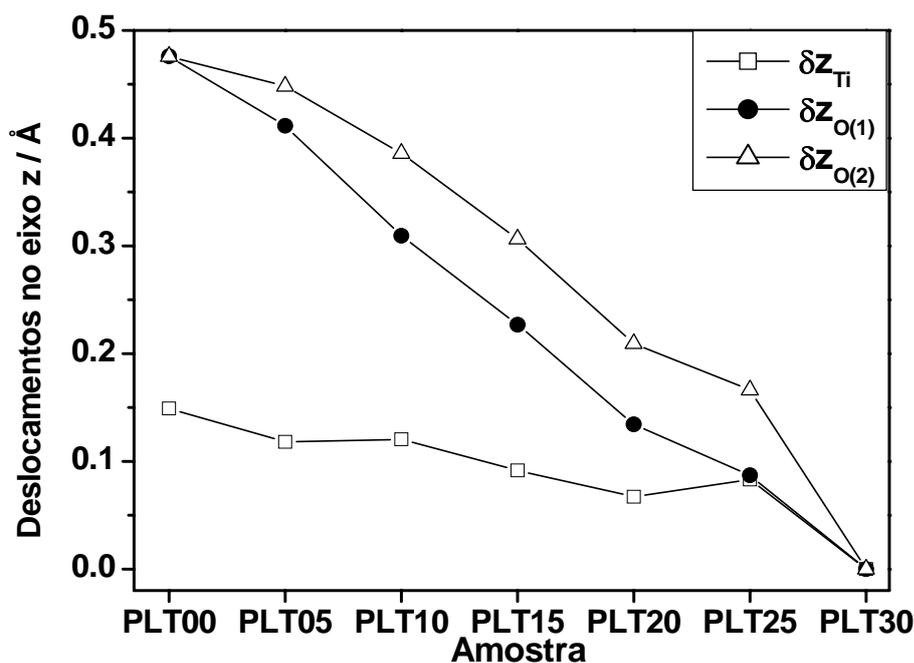


Figura 17 - Deslocamentos com relação a posição ideal na estrutura perovskita (δz_{Ti} , $\delta z_{O(2)}$ e $\delta z_{O(1)}$) com a quantidade La.

Tabela 16 - Parâmetros geométricos obtidos para as amostras entre PLT00 e PLT15.

Dsitâncias (Å)	PLT00	PLT05	PLT10	PLT15
Pb—Ti	3,541(3)	3,503(3)	3,493(2)	3,464(3)
Pb—Ti ⁱⁱⁱ	3,360(3)	3,365(3)	3,351(2)	3,358(3)
Ti—O(1) ⁱ	2,393(11)	2,329(9)	2,199(8)	2,124(11)
Ti—O(1)	1,745(11)	1,744(9)	1,819(8)	1,856(11)
Ti—O(2)	1,978(1)	1,982(1)	1,9755(8)	1,9704(8)
Pb—O(2)	3,203(6)	3,162(4)	3,094(4)	3,019(4)
Pb—O(2) ⁱⁱⁱ	2,519(4)	2,517(3)	2,542(3)	2,581(4)
Pb—O(1)	2,800(2)	2,794(1)	2,7858(7)	2,7788(7)
O(1)—O(2)	2,844	2,852	2,860	2,851
O(1) ⁱ —O(2)	2,843	2,793	2,751	2,733
O(2)—O(2) ⁱⁱ	2,759	2,763	2,768	2,770

Símbolos utilizados para representar simetria: ⁱ $x, y, z+1$; ⁱⁱ $-y+1, x, z$; ⁱⁱⁱ $x, y, z-1$, de acordo com a Figura 15.

Tabela 17 - Parâmetros geométricos obtidos para as amostras PLT20, PLT25 e PLT30.

Distâncias (Å)	PLT20	PLT25	PLT30
Pb—Ti	3,444 (3)	3,465(3)	3,39213(1)
Pb—Ti ⁱⁱⁱ	3,367(2)	3,365(3)	3,39213(1)
Ti—O(1) ⁱ	2,04(1)	1,98(2)	1,95845(1)
Ti—O(1)	1,91(1)	1,97(2)	1,95845(1)
Ti—O(2)	1,9669(5)	1,9685(4)	1,95845(1)
Pb—O(2)	2,935(4)	2,908(7)	2,76967(1)
Pb—O(2) ⁱⁱⁱ	2,640(4)	2,674(6)	2,76967(1)
Pb—O(1)	2,7775(5)	2,7829(6)	2,76967(1)
O(1)—O(2)	2,838	2,845	2,770
O(1) ⁱ —O(2)	2,730	2,734	2,770
O(2)—O(2) ⁱⁱ	2,774	2,782	2,770

Símbolos utilizados para representar a simetria: ⁱ x, y, z+1; ⁱⁱ -y+1, x, z; ⁱⁱⁱ x, y, z-1, de acordo com a Figura 15.

A Figura 18 mostra a dependência das distâncias Ti-O e Pb-O em função da quantidade de lantânio. Observa-se que a separação das distâncias Ti-O(2) e Pb-O(1) permanecem constantes para todas as amostras da série. Este comportamento era esperado uma vez que estas ligações estão no plano perpendicular à distorção ferroelétrica. Por outro lado, observa-se que aumentando a concentração de lantânio, a distância Ti-O(1) também aumenta e como esperado, a ligação entre Ti-O(1)ⁱ decresce devido à simetria translacional. As distâncias Ti-O(1), Ti-O(1)ⁱ e Ti-O(2) são substancialmente diferentes da amostra PLT00 para a amostra PLT20, sendo aproximadamente iguais para a amostra PLT25. Para a amostra PLT30, as três distâncias apresentam o mesmo valor uma vez que esta amostra foi refinada como cúbica. No que concerne às distâncias Pb-O, podemos observar que as distâncias Pb-O(1), Pb-O(2) e Pbⁱ-O(2) permaneceram estatisticamente diferentes ao longo de toda

a curva, exceto para a PLT30. Com o aumento da quantidade de lantânio, a distância Pb-O(2) diminui e como esperado, a distância Pbⁱ-O(2) aumenta devido à dependência da simetria da cela unitária, apresentando um único valor para a composição PLT30.

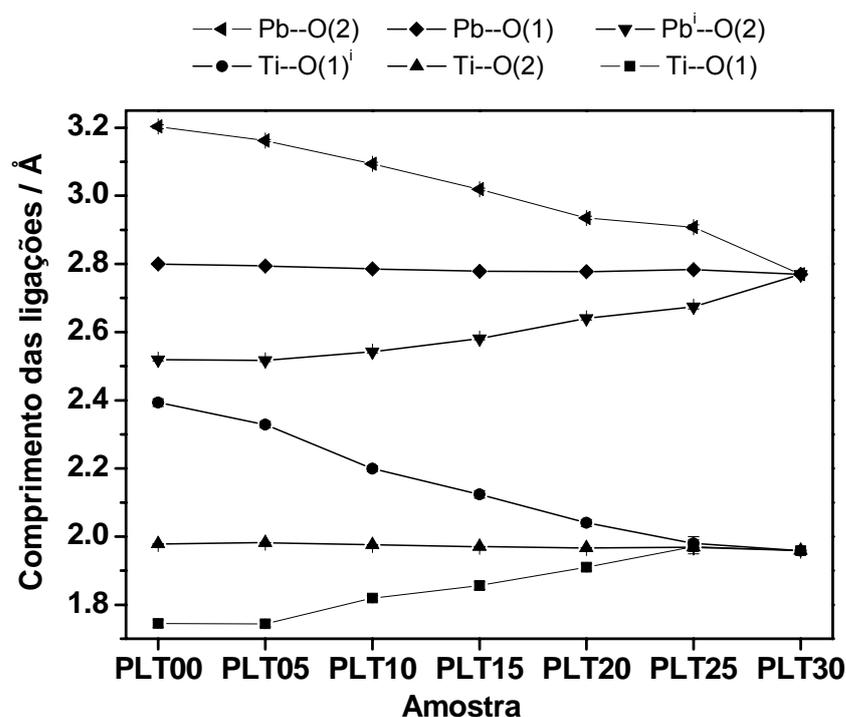


Figura 18 - Dependência do comprimento das ligações Ti-O e Pb-O com a quantidade de lantânio.

3.1.2.2 Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: borda K do átomo de titânio.

- Análise dos Espectros XANES

A Figura 19 apresenta os espectros XANES obtidos da borda K do átomo de titânio para as amostras PLT_x. A região de pré-borda do espectro XANES de alguns metais de transição é caracterizada pela presença de uma transição, localizada alguns elétrons volts (eV) antes da borda de absorção [10,11,83]. 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 a referida transição apresenta uma intensidade relativamente significativa [10, 11, 83].

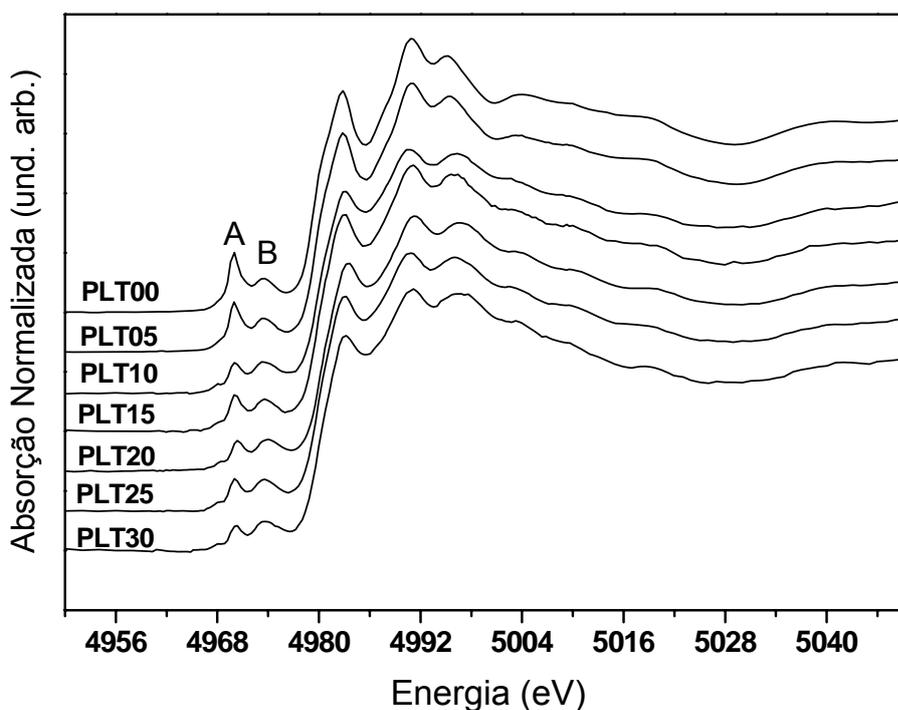


Figura 19 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio para as amostras do sistema PLT_x .

De acordo com o trabalho de R.V. Vedrinskii *e colaboradores* [83], a transição identificada como **A** na Figura 19, que tem como origem transições do elétron $1s$ 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 PZT [83].

Observa-se na Figura 19, a intensidade da transição *A* para a amostra PLT05 é muito similar a amostra PLT00. O aumento da quantidade de lantânio para 10% (PLT10) leva a um significativo decréscimo na intensidade desta transição. Para valores superiores a 10% de lantânio, observamos uma leve variação na intensidade da transição.

A Figura 20 compara o espectro XANES do composto SrTiO_3 , no qual o átomo de titânio está praticamente localizado no centro do octaedro TiO_6 , com o espectro XANES da amostra PLT30. Como foi observado previamente, no caso de estruturas centro-simétricas, a intensidade da transição *A* é muito pequena ou inexistente. Na verdade, devido à existência de desordem térmica, sempre será observada uma pequena amplitude, mesmo para amostras com estrutura perfeitamente cúbicas como no caso do composto EuTiO_3 [83]. No caso da amostra SrTiO_3 , apesar de que segundo medidas de difração de raios X indicarem um estrutura cúbica, de acordo com dados de XANES, o átomo de titânio não está exatamente no centro de simetria do octaedro TiO_6 [83]. Como mostra a Figura 20, a intensidade da transição *A* na amostra PLT30 é maior que na amostra SrTiO_3 sugerindo assim que o átomo de titânio estaria deslocado da posição ideal no octaedro TiO_6 ainda que de acordo com os dados de DRX a estrutura para esta amostra foi caracterizada como cúbica.

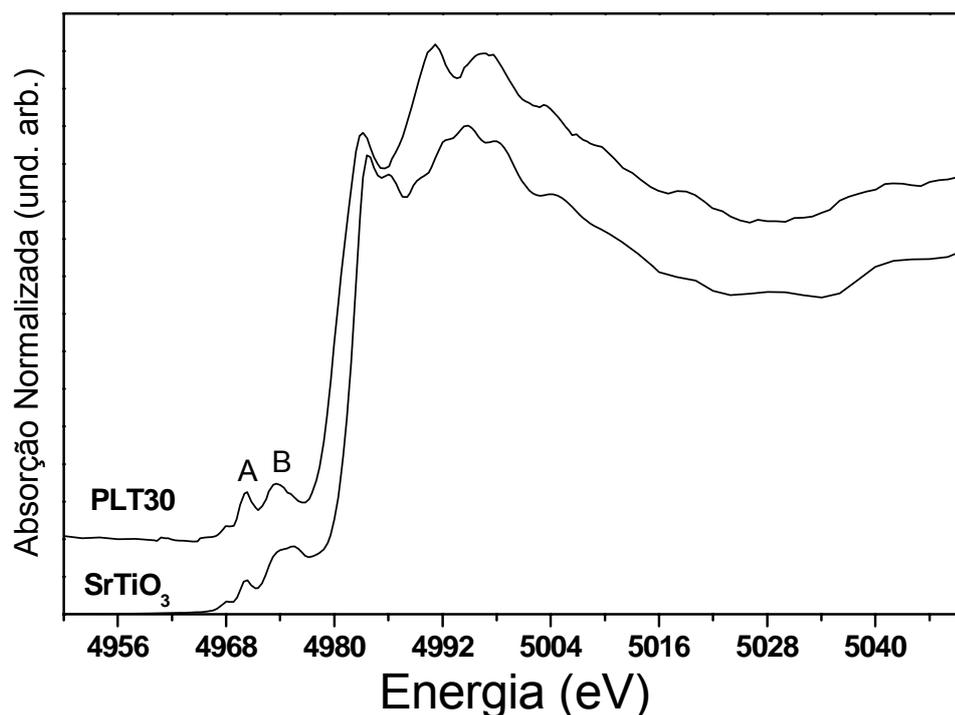


Figura 20 - Espectros XANES normalizados na borda K do átomo de titânio para as amostras PLT30 e SrTiO₃.

A Figura 21 mostra a intensidade da transição A (que mede o grau de distorção do átomo de titânio) obtida a partir dos espectros XANES e a magnitude do deslocamento do átomo de titânio em relação a sua posição ideal dentro do octaedro TiO₆ obtida através dos dados de DRX. A intensidade da transição A nos espectros XANES foi obtida utilizando uma função Gaussiana no intervalo de 4965 a 4980 eV. A magnitude do deslocamento do átomo de titânio foi calculada através da relação de distâncias $((Ti-O(1) - Ti-O(1)^i)/2)$ apresentadas na Tabela 16.

Como apresentado na Figura 20, existe uma relação qualitativa entre a intensidade da transição A e o sítio de simetria do octaedro TiO₆: quando o octaedro é assimétrico, como na amostra PLT00, a transição A é muito intensa, para sítios mais simétricos, como no caso do composto SrTiO₃, a transição A tem uma

intensidade muito pequena. Com respeito às amostras da série PLT_X com composições entre 0 e 10% de La, a magnitude dos deslocamentos obtidos dos espectros de XANES decresce como o aumento do lantânio e os dados estão em bom acordo com os dados de DRX. Entretanto, como mostra a Figura 21, para as amostras contendo mais que 15% de La, os resultados obtidos através dos espectros XANES mostram que a magnitude da transição *A* permanece praticamente constante enquanto os dados de DRX mostram que ela diminui com o aumento da quantidade de lantânio, alcançando uma estrutura local perfeitamente simétrica para a amostra PLT30.

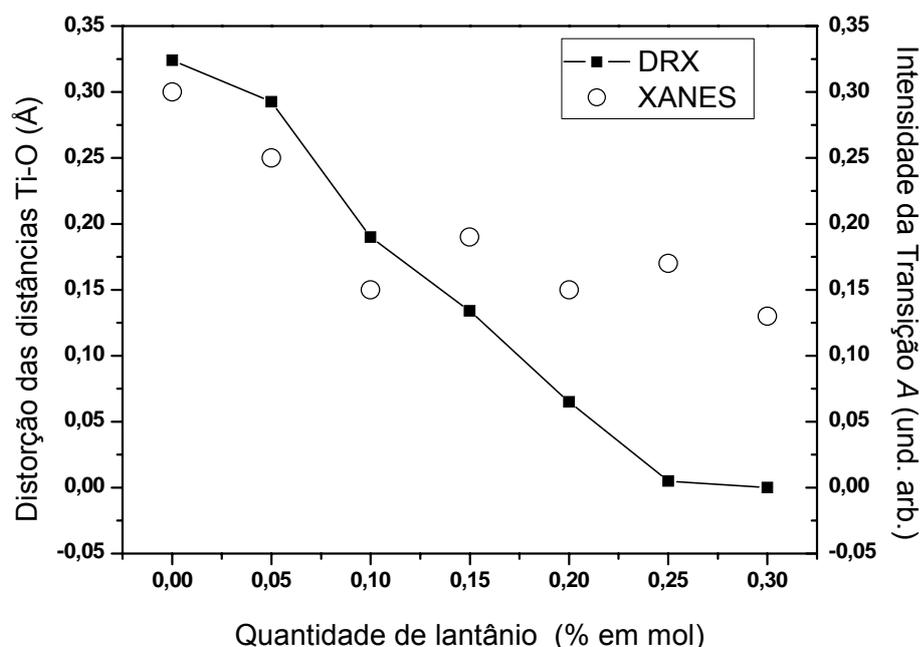


Figura 21 - Comparação da distorção das distâncias Ti-O na direção do eixo *c* em relação ao centro do octaedro TiO_6 obtida a partir dos dados de DRX e através da variação da intensidade da transição *A* do espectro XANES.

Quanto à análise da transição denominada de *B*, não foram observadas variações significativas em sua forma e amplitude com o aumento da quantidade de lantânio. Uma vez que de acordo com a literatura esta transição está associada

principalmente aos átomos de titânio considerados como primeiros vizinhos do átomo absorvedor, a não observação de uma variação significativa desta transição implica que não estaria ocorrendo nenhuma substituição nestes sítios, o que estaria de acordo com a análise de DRX, onde foi proposto que os átomos de lantânio estariam preferencialmente substituindo os átomos de chumbo.

Finalmente, podemos observar que na região após a borda de absorção as mudanças são menos significativas à medida que a quantidade de lantânio aumenta. Esse resultado está mostrando que a estrutura à média distância está sendo pouco afetada pela substituição do átomo de Pb pelo átomo de La. Estes resultados mostram assim que o efeito da substituição bem como das vacâncias originadas desta substituição são mais efetivos sobre o octaedro TiO_6 .

- Análise dos Espectros EXAFS

Os espectros EXAFS e suas correspondentes transformadas de Fourier (FTs) das amostras PLT são apresentadas respectivamente nas Figura 22 e Figura 23.

Observa-se na Figura 23 que quando o lantânio foi adicionado à estrutura perovskita do composto PbTiO_3 (PLT00), ocorre um deslocamento do primeiro pico, correspondente à primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de titânio (ligações Ti-O) para menores distâncias. Outra modificação estrutural significativa foi o aumento na amplitude deste primeiro pico, principalmente para a amostra PLT30. Observa-se, a média distância, o surgimento de um pico ao redor de 3,5 Å para todas as amostras contendo lantânio. Entretanto, sua forma e amplitude não apresentam uma variação significativa à medida que a quantidade de lantânio aumenta.

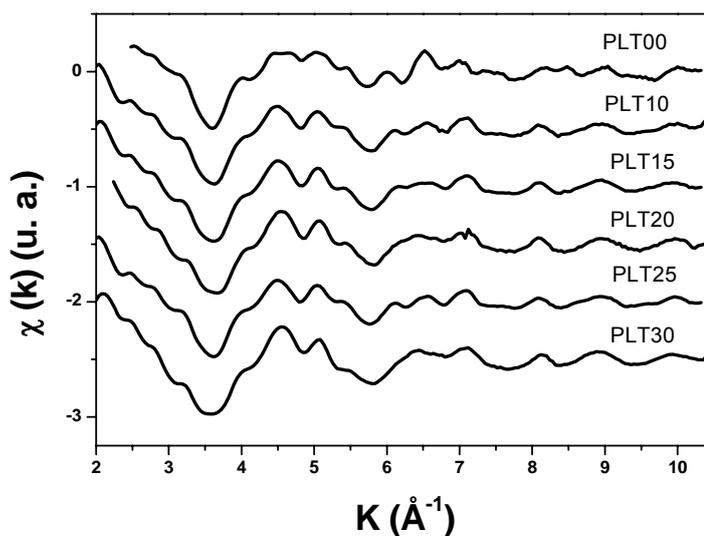


Figura 22 - Espectros EXAFS $K\chi(k)$ vs k das amostras PLT na borda K do titânio.

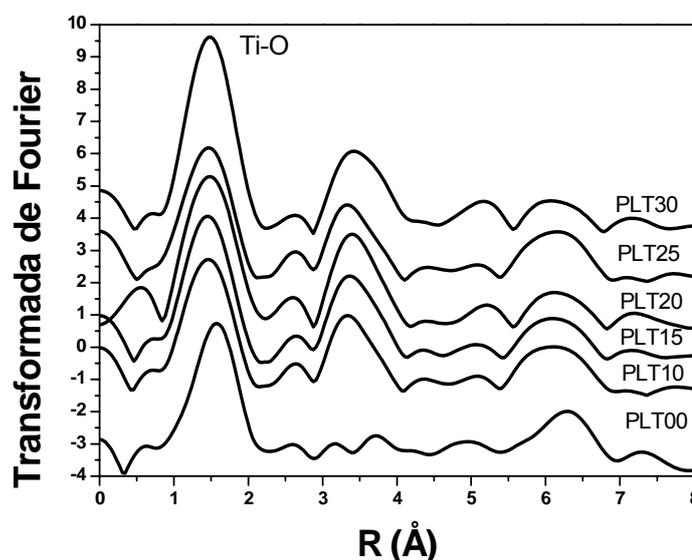


Figura 23 - Transformada de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 22.

Com a finalidade de obter uma interpretação qualitativa dos espectros EXAFS apresentados na Figura 22 e suas TFs, espectros teóricos de EXAFS para as amostras PLT00 e PLT10 foram calculados através do software FEFF8.2 [84]. O programa FEFF emprega uma teoria de difusão múltipla e é considerada uma ferramenta poderosa no cálculo dos espectros teóricos de EXAFS [85]. Os cálculos foram baseados na estrutura cristalográfica das amostras PLT00 e PLT10 obtidos a

partir do refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld. Como o efeito de desordem térmica e estatística, representados pelo fator Debye-Waller, não foram introduzidos nos cálculos teóricos, é esperada uma grande diferença entre a amplitude do espectro EXAFS experimental e do espectro EXAFS teórico bem como nas respectivas transformadas de Fourier.

A Figura 24 mostra o módulo da transformada de Fourier obtido a partir dos espectros teóricos de EXAFS das amostras PLT00 e PLT10.

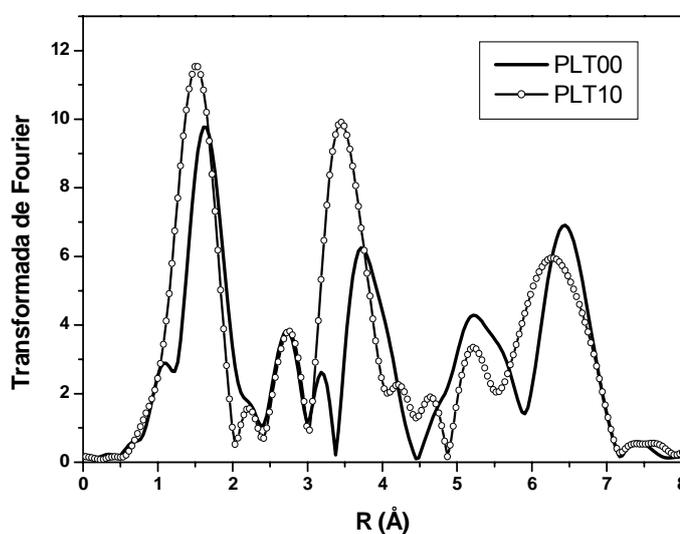


Figura 24 - Módulo das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS na borda K do titânio para as amostras PLT00 e PLT10 calculados pelo programa FEFF.

Conforme pode ser observado, o primeiro pico da transformada de Fourier, que está relacionado com os primeiros vizinhos da ligação Ti-O, é deslocado para distâncias menores e apresenta maior intensidade para a amostra PLT10. Como o número de primeiros vizinhos Ti-O é o mesmo em ambas as amostras, este aumento de intensidade indica um decréscimo no grau de distorção do átomo de titânio para a amostra PLT10. Como observado nos espectros experimentais, um pico intenso localizado entre 3 e 4 Å é também observado no módulo da transformada de Fourier obtida a partir do espectro EXAFS teórico da amostra PLT10. De acordo com estes

cálculos, este pico é principalmente formado pela contribuição dos espalhamentos simples das ligações Ti-Pb, Ti-La e Ti-Ti e os espalhamentos múltiplos (Ti-O-Ti, Ti-O-O, O-Ti-O-Ti, Ti-O-Pb e Ti-O-La). O aumento da intensidade observado neste pico pode então ser em parte atribuído a uma diminuição da desordem estrutural de médio alcance ao redor do átomo de Ti e à substituição do Pb pelo La.

Para obter dados estruturais quantitativos da primeira esfera de coordenação das primeiras ligações Ti-O, espectros EXAFS das transformadas de Fourier do primeiro pico (entre 0,8 e 2,2 Å) foram extraídos fazendo uma transformada de Fourier inversa e simulados através do programa escrito por Michalowiz [79] usando funções de fase e amplitude teóricas obtidas através do programa FEFF [84]. Em todos os ajustes, o número de parâmetros livres foi mantido menor que o número de pontos independentes (N_{ind}) definidos pela equação $N_{ind} = 2\Delta R\Delta k/\pi$ (ΔR é a largura do filtro no espaço R e Δk é intervalo ajustado no espaço k - ver Apêndice 3). A validade destes ajustes foi determinada pelo fator de qualidade definido na referência [80].

De acordo com os resultados de DRX (Tabela 16 e Tabela 17) para as amostras PLT contendo entre 0 a 25% de lantânio, a primeira esfera de coordenação ao redor do átomo de titânio forma um octaedro distorcido com três diferentes comprimentos para as ligações Ti-O: dois deles ao longo de eixo c e um terceiro ao longo do eixo a e b formado por quatro ligações Ti-O que apresentam o mesmo comprimento devido à simetria da estrutura. Por outro lado, na amostra PLT30, a primeira esfera de coordenação em torno do átomo de titânio forma um octaedro perfeito sem distorções com os seis comprimentos da ligação Ti-O equivalentes devido à simetria cúbica.

Durante o procedimento dos ajustes dos espectros EXAFS, inicialmente aplicado à amostra PLT00, dois modelos foram testados: um primeiro modelo com só uma camada (6 átomos em uma mesma distância) e um segundo modelo assumindo a existência de três camadas (de acordo com os dados da Tabela 18). Em ambos os modelos, o número de coordenação ($N_{\text{Ti-O}}$) foi fixado enquanto as distâncias interatômicas ($R_{\text{Ti-O}}$) e o fator de Debye-Waller ($\sigma_{\text{Ti-O}}$) foram deixados como variáveis livres. No modelo com três camadas, um único valor de $\sigma_{\text{Ti-O}}$ foi considerado para todos os três tipos de pares Ti-O reduzindo o número de parâmetros livres utilizados no ajuste. Como pode ser observado na Tabela 18, o fator de qualidade para o modelo com três camadas é muito melhor que o do modelo a uma camada. Além disso, os três comprimentos de ligação obtidos no ajuste com três camadas estão em bom acordo com aqueles obtidos nos refinamentos de DRX (Tabela 16) e com resultados de XAS encontrados na literatura [26]. As Figura 25 e Figura 26 apresentam respectivamente a comparação entre o espectro EXAFS experimental da primeira camada e os espectros calculados com uma e com três camadas. A magnitude do deslocamento do titânio com relação ao centro do octaedro para a amostra PLT00, observada na Tabela 18 obtida através da análise do espectro EXAFS (0,31 Å), é muito próxima ao valor encontrado através da análise dos dados de DRX e XANES.

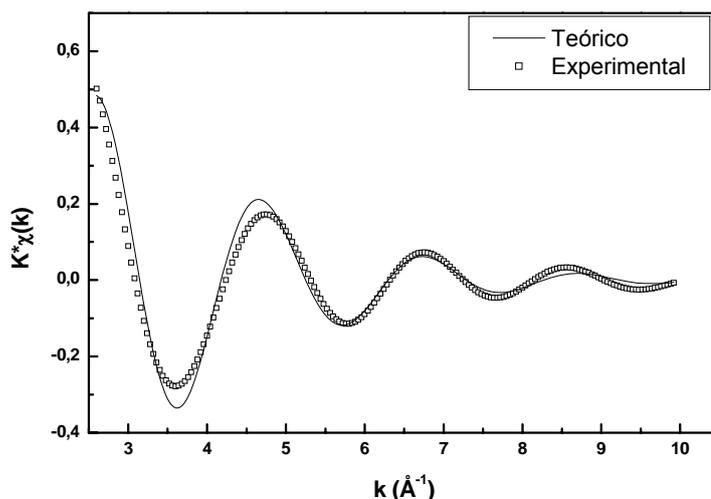


Figura 25 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT00 considerando o modelo de uma camada.

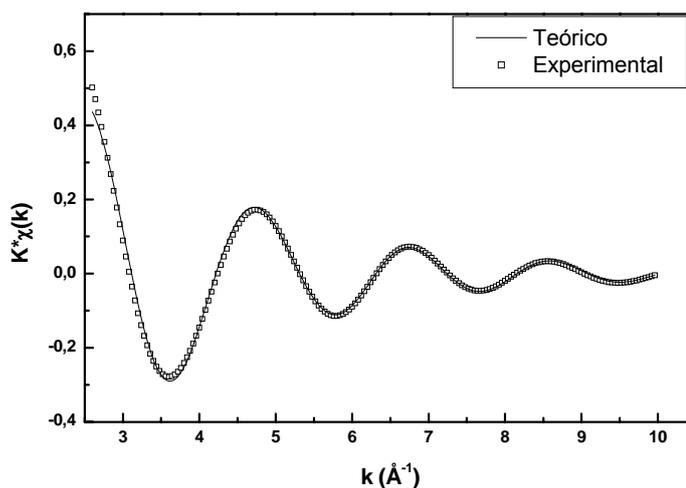


Figura 26 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT00 considerando o modelo de três camadas.

Para as amostras contendo lantânio, foi seguido o mesmo procedimento adotado no ajuste dos espectros EXAFS da amostra PLT00. Primeiramente, foi realizado um ajuste considerando apenas uma camada de vizinhos para as ligações do Ti-O, ou seja, considerando um octaedro TiO_6 regular. O modelo com três diferentes distâncias Ti-O também foi considerado. Conforme mostram os resultados

apresentados na Tabela 18, o fator de qualidade dos ajustes de ambos os modelos, com uma ou três camadas, são comparáveis, não sendo assim possível fazer uma distinção de qual modelo seria o mais provável. Nas Figura 27 e Figura 28 são comparados os espectros experimentais e teóricos para a amostra PLT30 considerando respectivamente, os modelos de uma e três camadas.

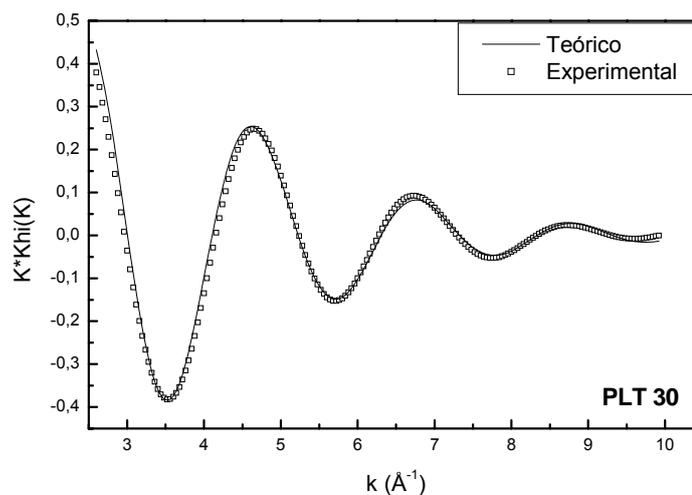


Figura 27 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT30 considerando o modelo de uma camada.

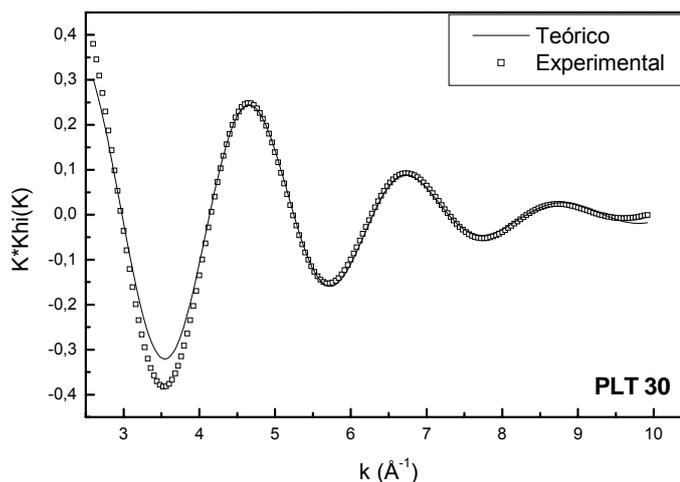


Figura 28 - Ajuste do espectro EXAFS correspondente a primeira esfera de coordenação do átomo de titânio para a amostra PLT30 considerando o modelo de três camadas.

Tabela 18 - Parâmetros estruturais das amostras de PLT_x obtidos pela análise de EXAFS. *N* é o numero de coordenação, *R* as distância Ti-O e σ o fator de Deby Waller.

AMOSTRAS	SIMULAÇÕES	SIMULAÇÕES		
	COM 1 CAMADA	COM 3 CAMADAS		
PLT00	<i>N</i> = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> = 1,966(6)	<i>R</i> ₁ = 1,981(5)	<i>R</i> ₂ = 1,78(1)	<i>R</i> ₃ = 2,39(3)
	σ = 0,115(5)	σ ₁ = 0,071(6)	σ ₂ = 0,0712	σ ₃ = 0,0712
	<i>Quality factor</i> = 5,14329	<i>Quality factor</i> = 0,960630		
PLT10	<i>N</i> = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> = 1,918(7)	<i>R</i> ₁ = 1,94(1)	<i>R</i> ₂ = 1,813(6)	<i>R</i> ₃ = 2,41(5)
	σ = 0,127(4)	σ ₁ = 0,10(2)	σ ₂ = 0,10	σ ₃ = 0,10
	<i>Quality factor</i> = 1,13830	<i>Quality factor</i> = 1,27861		
PLT15	<i>N</i> = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> = 1,926(5)	<i>R</i> ₁ = 1,92(3)	<i>R</i> ₂ = 1,9(2)	<i>R</i> ₃ = 2,50(8)
	σ = 0,121(4)	σ ₁ = 0,111(4)	σ ₂ = 0,111	σ ₃ = 0,111
	<i>Quality factor</i> = 0,650457	<i>Quality factor</i> = 1,32743		
PLT20	<i>N</i> = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> = 1,950(6)	<i>R</i> ₁ = 1,950(6)	<i>R</i> ₂ = 1,92(2)	<i>R</i> ₃ = 2,50(5)
	σ = 0,117(4)	σ ₁ = 0,105(4)	σ ₂ = 0,105	σ ₃ = 0,105
	<i>Quality factor</i> = 1,09059	<i>Quality factor</i> = 1,47971		
PLT25	<i>N</i> = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> = 1,924(5)	<i>R</i> ₁ = 1,932(6)	<i>R</i> ₂ = 1,93(3)	<i>R</i> ₃ = 2,37(7)
	σ = 0,127(4)	σ ₁ = 0,114(5)	σ ₂ = 0,114	σ ₃ = 0,114
	<i>Quality factor</i> = 0,795026	<i>Quality factor</i> = 0,711838		
PLT30	<i>N</i> ₁ = 6	<i>N</i> ₁ = 4	<i>N</i> ₂ = 1	<i>N</i> ₃ = 1
	<i>R</i> ₁ = 1,942(7)	<i>R</i> ₁ = 1,955(8)	<i>R</i> ₂ = 1,82(4)	<i>R</i> ₃ = 2,48(3)
	σ = 0,100(3)	σ ₁ = 0,07(1)	σ ₂ = 0,07	σ ₃ = 0,07
	<i>Quality factor</i> = 1,33258	<i>Quality factor</i> = 2,26996		

A dificuldade na simulação dos espectros das amostras contendo lantânio já era esperada pois a resolução entre as diferentes distâncias ($\Delta R = \pi/2\Delta k$) é limitada pelo intervalo Δk disponível. Devido à presença da borda L_{III} do átomo de lantânio justamente após a borda K do átomo de titânio, o intervalo Δk ficou restrito a 8,0 Å⁻¹

para todas as amostras contendo lantânio sendo o valor de ΔR obtido igual a 0,19 Å. Isto significa que o comprimento das ligações Ti-O que são menores que este valor não podem ser resolvidos. Este fato explica por que os modelos considerando uma única camada ou três camadas são estatisticamente indistinguíveis e fornecem resultados estruturais irreais principalmente para as amostras ricas em lantânio (10 a 30% de La).

Conforme mostra a Tabela 18, o valor do fator de Debye-Waller obtido nos ajustes considerando uma única camada sempre são maiores que 0,1 Å. Valores nesta ordem são incompatíveis com um modelo estrutural de um octaedro TiO_6 regular com seis distâncias Ti-O iguais. Assim, mesmo se por questões de resolução não podemos fazer uma avaliação correta das distorções nas distâncias em função da quantidade de lantânio, a análise qualitativa dos espectros EXAFS está em bom acordo com os resultados de XANES indicando a existência de um certo grau de desordem na ordem local.

Os resultados de EXAFS e XANES aqui obtidos estão também em bom acordo com estudos estruturais de amostras PLT_x usando espectroscopia Raman [55, 56, 62]. De acordo com o trabalho de Tavares e colaboradores [62], a presença de um modo ativo no espectro Raman em uma amostra com 27% de La pode ser explicada pela existência de desordem estrutural de curto alcance. K. Tae-Yong e colaboradores [56] argumentaram que a presença deste mesmo modo no espectro Raman medido à 300 K em uma amostra com 30% de lantânio pode ser explicado pela existência de agregados com simetria tetragonal ($C4_v$), que estariam distribuídos em uma matriz com simetria média cúbica (O_h). Embora os resultados de EXAFS e XANES obtidos neste trabalho indiquem claramente a existência de uma desordem

local no que diz respeito à amostra PLT30, nenhuma conclusão pode ser tirada a respeito da existência ou não destes *agregados* com uma simetria tetragonal.

Visto que foi observada uma certa discrepância entre os resultados de EXAFS/XANES e os de DRX, principalmente no que tange à amostra PLT30, é importante entender os resultados de DRX no contexto dos resultados de XAS.

Todas as medidas de DRX e XAS foram realizadas a temperatura ambiente, próxima à 298 K. Portanto, nas amostras PLT00 a PLT25, que apresentam uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica acima da temperatura em que as medidas foram realizadas e apresentam comportamento ferroelétrico normal, a estrutura a longa distância esperada era tetragonal, resultado esse confirmado pelas medidas de DRX e XAS.

Com relação à amostra PLT30, a qual apresenta um comportamento relaxor e uma temperatura de máximo T_m próximo de 215 K, as medidas de DRX e XAS foram realizadas em temperaturas acima de T_m . De acordo com medidas prévias de espectroscopia Raman a temperatura ambiente, a estrutura desta amostra poderia apresentar uma desordem residual de curto alcance em uma matriz cúbica [55, 56, 62]. As medidas de XAS mostraram que o átomo de titânio se encontra deslocado de sua posição central no octaedro TiO_6 . Por outro lado, a análise de DRX da amostra PLT30 mostrou claramente que os átomos de Ti estão em suas posições ideais, formando um octaedro perfeito.

Uma discrepância similar entre os resultados de XAS [26] e DRX [26] foi observadas por Sicron *et al.* [26] quando eles estudaram a natureza das transições de fase ferroelétrica no composto $PbTiO_3$. Seus resultados de XAS mostraram um deslocamento da posição ideal do átomo de titânio acima de T_C enquanto os dados

de DRX indicavam claramente que o titânio estaria em uma posição ideal em um octaedro perfeito.

Teslic e Egami [86,87] também observaram uma discrepância entre os resultados estruturais obtidos por DRX e espalhamento de nêutrons quando estudaram a estrutura local dos sistemas $\text{PbZr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e $\text{Pb}_{1-x}\text{LaZr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (PLZT). Seus estudos revelaram evidências de um ligeiro desvio local da periodicidade da rede e de um ordenamento químico local.

Em resumo, a discrepância observada nos resultados XAS e DRX com relação à amostra PLT30 é basicamente devida ao fato de que a espectroscopia de absorção de raios X sonda a ordem de curto alcance ao redor do átomo de titânio, enquanto a difração de raios X fornece informações estruturais sobre a média da estrutura a longo alcance [26,37,83, 86-88]. Assim, o resultado de DRX mostra para a amostra PLT30 em média existe uma estrutura cúbica enquanto os dados de XAS mostram que a curta distância os átomos de titânio apresentam-se fora de sua posição ideal dentro do octaedro TiO_6 . O mesmo comportamento é esperado para os átomos de chumbo [26].

3.1.2.3 Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: bordas L_3 e L_2 do átomo de titânio e borda K do átomo de oxigênio.

Apesar do fato de que a maioria dos estudos estruturais através da técnica de absorção de raios X se concentrou em medidas da borda K dos diferentes átomos que compõem o material, recentemente, informações sobre a ordem local e sobre a estrutura eletrônica de diferentes materiais têm sido obtidas através da análise do espectro de absorção em baixa energia ou das medidas desse espectro em elementos

com baixo número atômico como o oxigênio [89-95]. As informações obtidas através destes estudos têm contribuído para o entendimento dos resultados obtidos na análise de bordas de alta energia. [91-96]. Tem sido observado que as estruturas de absorção em baixa energia são também muito sensíveis à variação estrutural induzida por processos de dopagem ou substituição [97-99].

O espectro de absorção em baixa energia e principalmente na borda K do átomo de oxigênio, tem sido interpretado a partir de cálculos de densidade de estados (DOS). Uma correlação entre estrutura e propriedades para os materiais ferroelétricos tem sido feita a partir deste tipo de análise. Por exemplo, cálculos teóricos mostram que a estabilidade ferroelétrica do composto PbTiO_3 é afetada pela configuração dos estados de hibridização $3d$ do titânio e $2p$ do oxigênio, juntamente com as ligações covalentes entre o par Pb-O [100,101]. A estrutura dos espectros XANES na borda K do átomo de oxigênio no composto PbTiO_3 foram interpretadas em termos das hibridizações entre os orbitais $2p$ do O com o $3d$ do Ti e $2p$ do O e $6p$ do Pb [93].

Em função dos resultados já encontrados na literatura e com o objetivo de complementar as análises dos resultados obtidos das bordas K do titânio para os compostos de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, medidas de XAS foram realizadas nas bordas $L_{3,2}$ do titânio e borda K do oxigênio.

- Análise do espectro XANES nas bordas $L_{3,2}$ do átomo de titânio

Na Figura 29 são apresentados os espectros XANES normalizados dos compostos do sistema PLT_x . Como pode ser observado, a principal diferença entre os espectros é uma modificação na forma e intensidade do pico denominado de **D**.

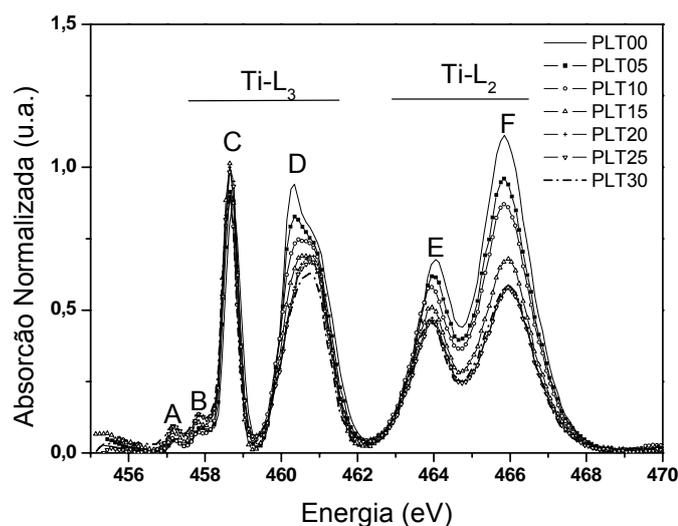


Figura 29 - Espectros XANES na borda $L_{3,2}$ do átomo de titânio dos compostos do sistema PLT_x .

Os dois primeiros picos no espectro XANES (**A** e **B**) estão correlacionados com a transição a qual é normalmente proibida em acoplamento tipo LS (*acoplamento spin-orbita*), mas torna-se permitida neste caso devido a interações multipolares do tipo pd [97]. A separação entre as bordas L_3 e L_2 são atribuídas ao desdobramento *spin* órbita $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ do átomo de Ti, de largura em torno de 5,3 eV, comparável ao valor obtido para o composto TiO_2 e a outros óxidos de estrutura perovskita [89-95]. O campo cristalino em ambas as bordas L_3 e L_2 separa a banda $3d$ em duas sub-bandas, t_{2g} e e_g [96]. A separação observada no pico **D**, apresentada em detalhes na Figura 30, reflete a separação dos estados e_g . Um desdobramento similar dos estados e_g também ocorre no pico **F** na borda L_2 , embora não podendo ser resolvido devido ao tempo de vida associado e ao alargamento da borda L_2 . Os estados e_g , os quais consistem dos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, correspondem neste caso a ligações com os primeiros vizinhos oxigênio neste caso e fornecem assim uma informação direta sobre o desvio do átomo de Ti com relação a uma simetria

octaédrica [96]. Assim, o desdobramento dos estados e_g indica o grau de distorção na simetria do octaedro.

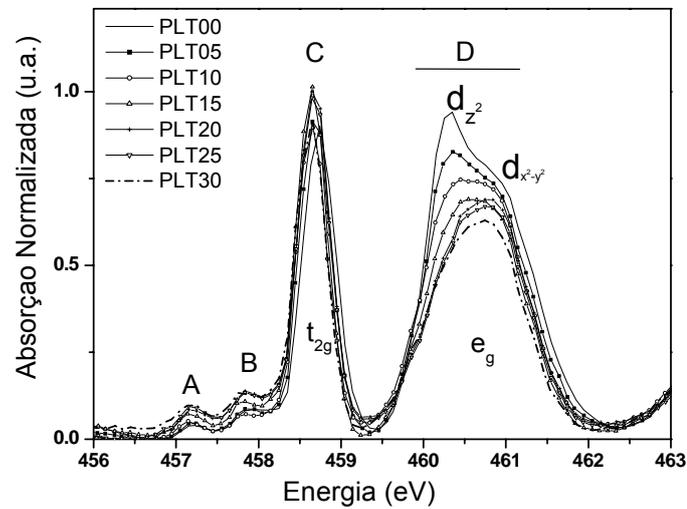


Figura 30 - Borda L_3 do átomo de Ti nos compostos do sistema PLT_x .

Os detalhes apresentados na Figura 30 revelam que a separação dos orbitais e_g torna-se menos evidente com o aumento da quantidade de lantânio, indicando que o grau de distorção do octaedro TiO_6 diminui a medida que a quantidade de lantânio aumenta.

A existência de uma separação similar nos espectros de absorção das bordas $L_{3,2}$ do átomo de titânio no composto ferroelétrico $Pb_{0,6}Ca_{0,4}TiO_3$ foi atribuída por Han *et al.* [93] pelo fato dos átomos de Ti estarem deslocados do centro do octaedro. Estes pesquisadores observaram que esta separação desaparece em amostras contendo uma maior quantidade de cálcio e sugerem uma restauração do átomo de titânio no centro do octaedro. Assim, eles correlacionaram as mudanças observadas na borda da borda $L_3 - e_g$ às mudanças estruturais na vizinhança do átomo de titânio, mais precisamente, nos oxigênios que formam o octaedro.

A Figura 31 apresenta o espectro de absorção nas bordas L_3 e L_2 do $SrTiO_3$, o qual apresenta um octaedro praticamente perfeito para o sítio do titânio e por esta

razão, não é esperado a existência do desdobramento dos estados e_g (pico **D**). Embora o pico **D** apresente uma ligeira assimetria, ele pode ser ajustado por uma função gaussiana simples. Por outro lado, o melhor ajuste para a amostra PLT30, que apresenta um pico **D** relativamente largo, é necessário o uso de duas funções gaussianas. Este resultado indica que, embora a distorção no sítio do titânio decresça quando os átomos de Pb são substituídos pelo La, a simetria de um octaedro perfeito encontrado no composto SrTiO_3 não é observada para o composto com uma alta concentração de lantânio. Este resultado está em bom acordo com os obtidos na borda K do átomo de titânio apresentados neste capítulo seção 3.1.2.2.

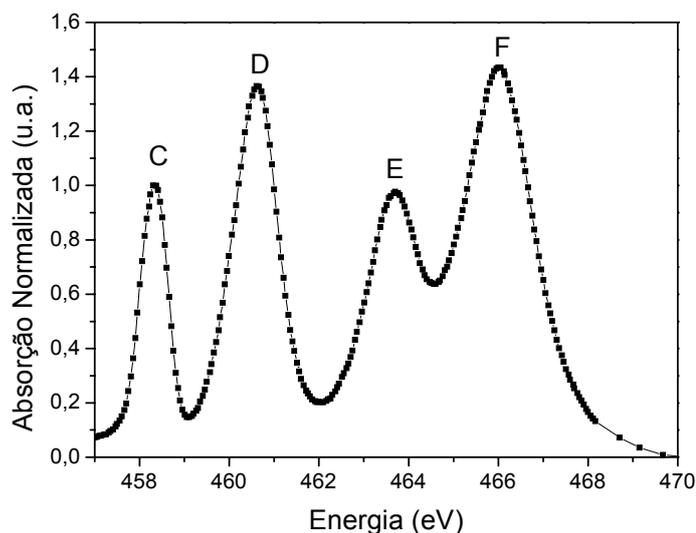


Figura 31 - Espectro XANES na borda $L_{3,2}$ do átomo de titânio do composto SrTiO_3 .

A origem dos desdobramentos dos estados e_g é objeto de algumas controvérsias na literatura [89-99,100]. De Groot *et al.* [97] propuseram que as diferentes distorções da simetria O_h observada nos espectros XANES $2p$ do Ti para o TiO_2 provocam as separações dos orbitais e_g . Entretanto, de acordo com Crocombette *et al.* [99], que calcularam a borda de absorção do átomo de Ti destes compostos por uma configuração de interações, a existência destes desdobramentos não pode ser

atribuída às diferenças existentes na ordem de curta distância (Ti-O) existentes nestes compostos. Baseado em seu trabalho, Crocombette *et al.* propuseram que a separação é originada de efeitos de ordem de médio alcance em interações com os segundos vizinhos. Assim, eles concluíram que a forma do espectro 2p do átomo de Ti não pode ser inteiramente explicada com argumentos que consideram somente a ordem local [99].

Brydson *et al.* propuseram que a separação da banda e_g pode ser atribuída a um efeito Jahn-Teller dinâmico, que está correlacionado ao acoplamento dos estados eletrônicos e estados vibracionais [98]. No entanto, de acordo com Kucheyev *et al.* que estudaram a estrutura eletrônica dos compostos de titânio, o valor dos desdobramentos observados em experimentos de absorção óptica de íons Ti^{+3} em uma estrutura octaédrica e que são atribuídos ao efeito Jahn-Teller, é muito menor que a separação observada no desdobramento da banda e_g nos compostos TiO_2 [95]. Além disso, nestes estudos, não foram observadas mudanças significativas na posição dos picos a temperatura de 77 K, como seria esperado se o desdobramento fosse devido ao efeito Jahn-Teller. Essas observações levaram os autores a concluir que o efeito observado não seria então devido ao efeito Jahn-Teller.

Existe um consenso na literatura, os quais são suportados por nossos resultados de DRX que no processo de incorporação do lantânio ao composto $PbTiO_3$ ocorre com a substituição do átomo de Pb^{+2} pelo átomo de La^{+3} [55]. Para manter a neutralidade de carga, são criadas vacâncias no sítio do chumbo, uma vez que as valências são diferentes. Por outro lado, resultados obtidos por XAS na borda K do átomo de titânio mostraram que a estrutura local em torno do titânio é independente da fase cristalográfica. Assim, as variações observadas no estado e_g do

Ti para as amostras PLT_x pode ser atribuídas primariamente à troca de átomos de Pb por La e subsequente criação de vacâncias no sítio do Pb. Esta análise suporta a proposta de Crocombe *et al.* de que a separação de estado e_g estaria relacionada principalmente a mudanças estruturais de médio alcance e, particularmente, a influência da interação dos átomos de Ti com a segunda camada de vizinhos. Comparado ao resultado obtido no sistema PCT, a partir de nossos resultados podemos inferir que as vacâncias que surgem no sistema PLT_x devido a substituição do átomo de Pb pelo átomo de La causam uma relaxação do grau de distorção do átomo de titânio.

- Análise do espectro XANES na Borda K do Oxigênio:

O espectro na borda K do oxigênio reflete basicamente as transições do estado $1s$ do O para os estados desocupados $2p$ do O, os quais são estados hibridizados com a banda $3d$ relativamente estreita e a banda $4sp$ relativamente larga dos íons de metal de transição e dos íons de terras raras [92].

A Figura 32 apresenta o espectro de absorção na borda $1s$ do O para o composto TiO_2 e para as amostras do sistema PLT_x . O espectro XANES do composto TiO_2 é comparável ao obtido em estudos prévios de XANES [93, 95]. Mudanças significativas com o aumento da quantidade de lantânio podem ser observadas na Figura 32, principalmente na região de baixa energia do espectro. A Figura 33 mostra a região de baixa energia em detalhe. Nota-se que um pequeno deslocamento do pico G para valores de maior energia com o aumento da quantidade de lantânio. Um deslocamento similar observado no composto TiO_2 tem

tido atribuído a uma maior energia de *gap* para a fase anatase quando comparada à fase rutilo [95].

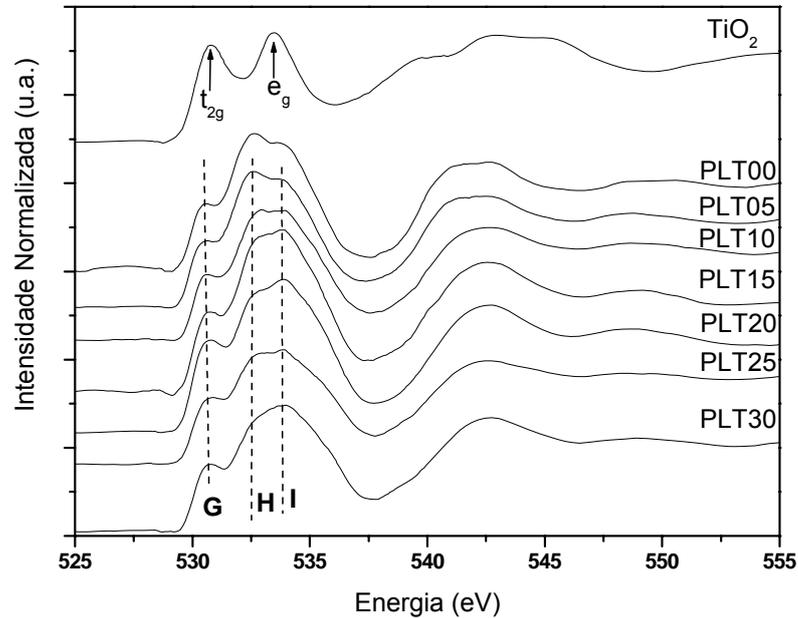


Figura 32 - Espectros XANES O 1s dos compostos do sistema PLT_x e TiO_2 .

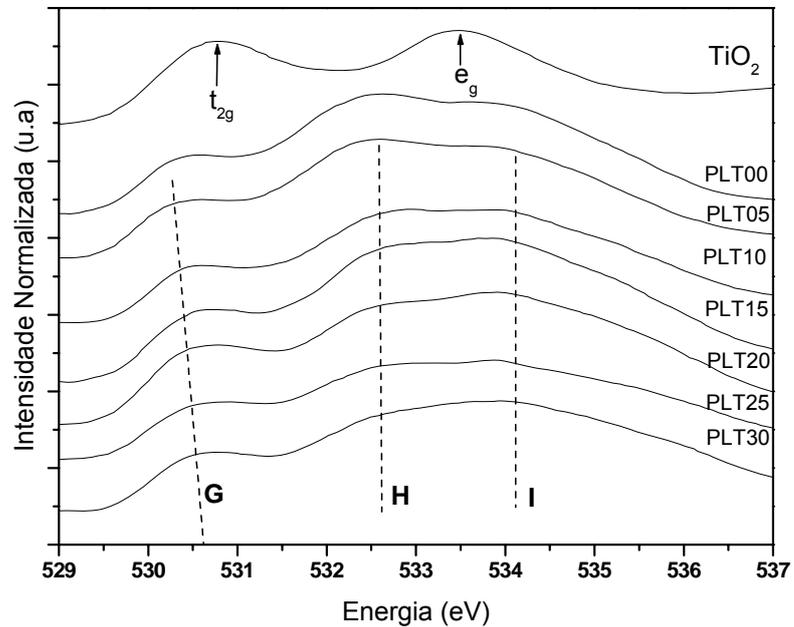


Figura 33 - Região de baixa energia do espectro XANES na borda O 1s dos compostos do sistema PLT_x e do TiO_2 .

A origem das transições denominadas de **G** e **H** no composto TiO_2 tem sido atribuída ao processo de hibridização entre os orbitais $3d$ (t_{2g} e e_g) do Ti e $2p$ do

oxigênio [93, 95]. Os orbitais e_g do *Ti* estão associados aos íons O, então, seus acoplamentos com o estado $2p$ do *O* é forte e seus estados de hibridização anti-ligante têm maior energia que os orbitais t_{2g} [92]. A separação entre as bandas e_g e t_{2g} para o composto TiO_2 é de 2,7 eV, valor similar ao que reportado na literatura [93-96]. Nos composto PLTx, a intensidade do pico *G* permanece praticamente constante com o aumento da quantidade de lantânio. Enquanto o espectro da amostra PLT00 apresenta dois picos, H e I o da amostra PLT30 apresenta somente um pico bastante largo.

A variação da intensidade dos picos H e I no espectro XANES da borda K do O para os compostos do sistema PLTx pode ser interpretada em termos da hibridização dos orbitais [93]. Jan *et al.* calcularam os estados $2p$ do O, $3d$ do Ti, $6sp$ do Pb e $3d$ do Ca para o composto $Pb_{0,5}Ca_{0,5}TiO_3$ com a finalidade de elucidar os processos de hibridização dos estados $2p$ do O- $3d$ do Ti, $2p$ do O- $6sp$ do Pb, $2p$ do O- $3d$ do Ca e assim identificaram suas contribuições nas características do espectro XANES da borda K do O. Eles observaram uma forte hibridização entre os orbitais $2p$ do O- $3d$ (t_{2g} e e_g) do átomo de Ti e $2p$ do O- $6p$ do átomo Pb. Eles observaram que a substituição do cátion Pb pelo Ca diminui a hibridização dos orbitais $2p$ do O- $3d$ do Ti e $2p$ do O- $6p$ do Pb porque Ca é menos eletronegativo que os outros dois cátions. Estas interações foram interpretadas como responsáveis pelo surgimento da separação como a apresentada nas Figura 33 e Figura 34. Em nosso caso, o átomo de La apresenta também menor eletronegatividade (1,1) quando comparado aos átomos de Pb (2,33) Ti (1,54). Assim, seguindo a análise dos resultados obtidos com o sistema PCT, em nosso caso, elétrons são transferidos do cátion La para os íons Pb e Ti nas amostras PLT, reduzindo a carga positiva efetiva dos íons Pb e Ti. O potencial

de Coulomb atrativo nos sítios do Pb e Ti é reduzido, elevando as energias dos orbitais do Pb e Ti e reduzindo a hibridização do estado 2p do O-3d do Ti e 2p do O-6p do Pb. De acordo com Miyazawa *et al.*, a hibridização entre os orbitais 2p do O e 6p do Pb é a principal razão para o grande deslocamento e alta ferroeletricidade no PbTiO_3 [100].

A redução da hibridização entre os estados 2p do O e 3d do Ti e 2p do O e 6p do Pb nas amostras PLT_x à medida que a quantidade de lantânio aumenta poderia então estar associada às modificações observadas no comportamento ferroelétrico das amostras do sistema PLT_x com o aumento da quantidade de lantânio.

3.1.2.4 Análise dos dados de XAS das amostras PLT_x em função da composição: borda L_{III} do átomo de chumbo

- Análise dos espectros XANES

Diferentemente dos resultados obtidos na análise dos espectros XANES na borda K do átomo de titânio, os espectros obtidos na borda L_{III} do átomo de chumbo são pobres em informações estruturais com relação à ordem local ao redor do átomo absorvedor. Isso é uma característica das bordas de absorção L de átomos pesados como o chumbo. Entretanto, uma análise ainda que qualitativa da região após a borda de absorção, mostra que ocorreram mudanças estruturais significativas a curta e a média distância em função da quantidade de lantânio.

A Figura 34 apresenta os espectros de absorção na região próxima a borda de absorção L_{III} do átomo de Pb em função da quantidade de lantânio.

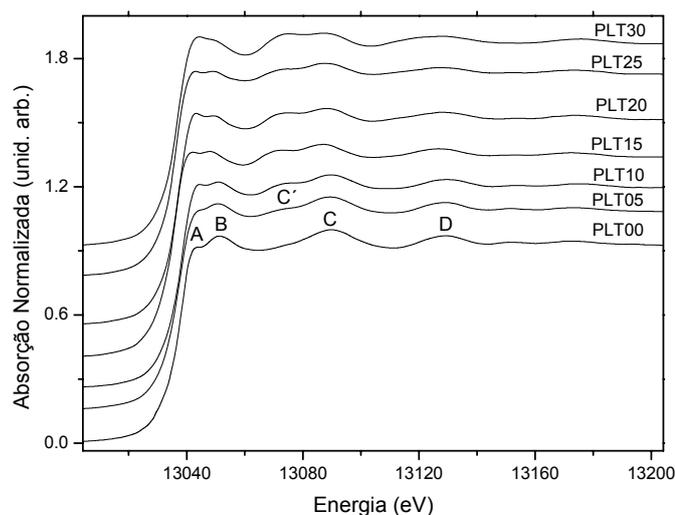


Figura 34 - Espectro de absorção da borda L_{III} do átomo de chumbo dos compostos do sistema PLT_x .

Conforme pode ser observado na Figura 34, à medida que os átomos de chumbo são substituídos por átomos de lantânio, mudanças significativas são observadas nas estruturas próximas à borda de absorção caracterizadas como pertencentes ao espectro XANES (denominadas de *A* e *B* e localizadas até 80 eV da borda) bem como as estruturas já pertencentes ao espectro EXAFS, denominadas de *C'*, *C* e *D* localizadas após a região de XANES.

A Tabela 19 apresenta a distribuição de distâncias para a amostra PLT00 quando tomamos o átomo de chumbo como átomo central, considerando uma distancia máxima de 4,5 Å a partir deste átomo central [26].

Tabela 19 - Distribuição de distâncias com o átomo de chumbo considerando uma distância máxima de 4.5 Å a partir do átomo central para o PLT00.

Nº de vizinhos	Interações	Distâncias (Å)
4	Pb-O _I	2,80
4	Pb-O _{II}	3,21
4	Pb-O _{III}	2,52
4	Pb-Ti _I	3,37
4	Pb-Ti _{II}	3,53
4	Pb-(Pb,La) _I	3,90
2	Pb-(Pb,La) _{II}	4,14

Essas são as interações (ou ligações) que deverão, em princípio, contribuir de maneira mais significativa para o espectro de absorção do átomo de chumbo nestas amostras.

Com a finalidade de identificar quais dessas interações teriam uma maior influência nas oscilações observadas na região próxima a borda de absorção, realizamos o cálculo do espectro XANES da amostra sem lantânio (PLT00) utilizando o programa FEFF8.2 [84]. Para o caso da amostra PLT00, realizamos inicialmente um cálculo contendo 260 átomos formando um cluster que inclui distâncias entre o átomo de Pb (átomo central) e seus vizinhos contidos em uma distância de até 9 Å. A Figura 35 apresenta uma comparação entre o espectro calculado e o espectro experimental para a amostra PLT00 nestas condições.

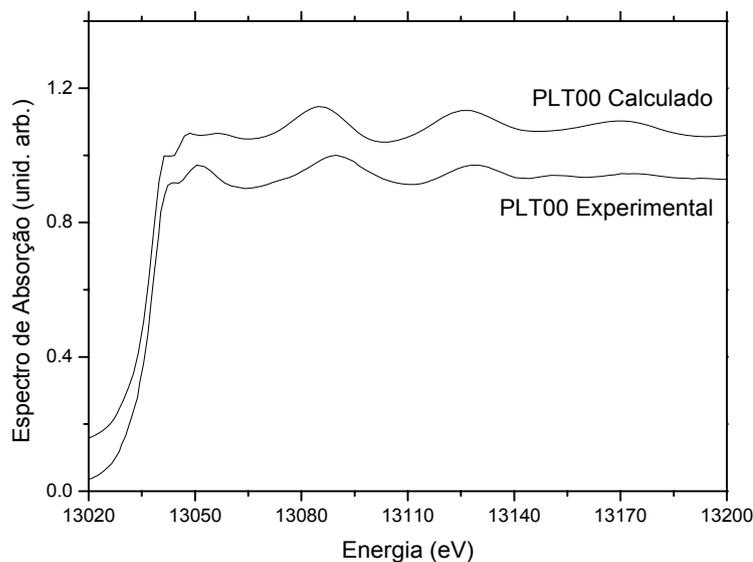


Figura 35 - Comparação entre o espectro de absorção experimental da amostra PLT00 com o espectro calculado através do programa FEFF8.2 utilizando um cluster de 260 átomos.

Conforme pode ser observado na Figura 35, apesar de ser observado um pequeno deslocamento na posição das oscilações com relação ao espectro

experimental, o cálculo realizado com o programa FEFF reproduz de maneira satisfatória as oscilações XANES e EXAFS da amostra PLT00.

Na tentativa de se identificar quais os átomos ou quais interações teriam uma contribuição mais significativa sobre estas oscilações, realizamos o cálculo variando o tamanho do “*cluster*”. A Figura 36 apresenta a comparação do espectro experimental com os espectros calculados assumindo que os “*clusters*” tenham 3,20; 3,5; 4,5 e 9,5 Å de tamanho ou diâmetro.

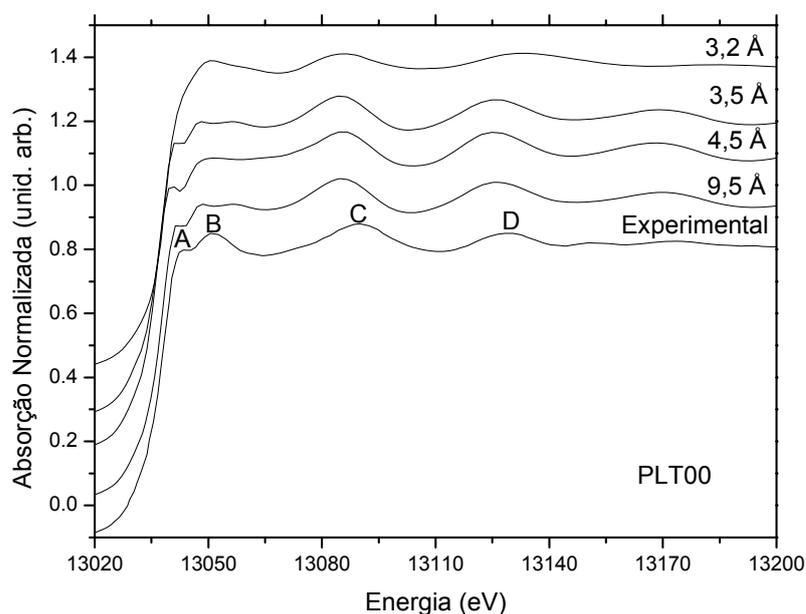


Figura 36 - Comparação entre o espectro de absorção experimental da amostra PLT00 com os espectros calculados utilizando um cluster de 3,2 e de 9,0 Å de raio tendo o átomo de Pb na origem.

O “*cluster*” de 3,2 Å corresponde às primeiras distâncias Pb-O (12 distâncias) conforme mostra a Tabela 19. O “*cluster*” de 3,5 Å corresponde as 12 primeiras distâncias Pb-O e as 8 primeiras distâncias Pb-Ti. Finalmente, o “*cluster*” de 4,5 Å corresponde a estas distâncias mais as 6 primeiras distâncias Pb-Pb.

Conforme mostra a Figura 36, utilizando um “*cluster*” de apenas 3,5 Å, podemos reproduzir de maneira satisfatória o espectro de absorção da amostra

PLT00. Assim, estes cálculos mostram que, as contribuições mais significativas, para o espectro calculado têm origem nas interações Pb-O, Pb-Ti e Pb-Pb. De acordo com os cálculos, foram observadas contribuições menos significativas de efeitos de difusão múltipla (Pb-O-O, Pb-Ti-O, Pb-Ti-O-Ti, etc).

Em resumo, estes resultados mostram que a maior contribuição ao espectro de absorção da amostra PLT00 advém de átomos localizados a uma distância de até 4,5 Å do átomo de Pb.

De acordo com a Figura 34, todas as bandas, denominadas de *A*, *B*, *C* e *D* sofrem mudanças a medida que a quantidade de lantânio aumenta. Além disso, observamos o surgimento de uma nova banda denominada de *C'*. De acordo com os espectros calculados e apresentados na Figura 36, as estruturas *A* e *B* tem origem principalmente nas ligações Pb-Ti e Pb-Pb enquanto que as estruturas *C* e *D* tem origem nas primeiras ligações Pb-O.

Com base na análise dos espectros de absorção experimental e calculado para a amostra PLT00, podemos dizer que a adição de lantânio induz uma mudança significativa na estrutura a curta e média distância ao redor do átomo de chumbo. As mudanças ocorrem tanto na região do espectro XANES como na região do espectro EXAFS.

De uma maneira geral, os espectros de absorção experimentais podem ser reproduzidos de maneira satisfatória pelos cálculos feitos utilizando o programa FEFF. Para a amostra sem lantânio (PLT00), foi possível reproduzir de maneira satisfatória o espectro de absorção utilizando um *cluster* de apenas 3,5 Å de raio, indicando que a contribuição no espectro de absorção advém principalmente das primeiras esferas de coordenação ao redor do átomo de Pb. Podemos supor que o

aparecimento da estrutura C' no espectro de absorção das amostras dopadas estaria relacionado com a adição de lantânio na estrutura pois a medida que a quantidade de lantânio aumenta, a intensidade relativa desta estrutura também aumenta.

- *Análise dos espectros EXAFS*

A Figura 37 apresenta o espectro EXAFS das amostras PLT_x na borda L_{III} do átomo de chumbo. Como discutido na análise dos espectros XANES, modificações estruturais significativas são observadas a medida que a quantidade de lantânio aumenta. A Figura 38 apresenta as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 37. Os picos entre 2 e 4 Å incluem três pares de ligações Pb-O (x 4) e dois pares Pb-Ti.(x4) (Tabela 19). Um desenho esquemático da distribuição das distâncias Pb-O e Pb-Ti é apresentado na Figura 39. Na estrutura tetragonal, os átomos de Pb estão deslocados ao longo do eixo c .

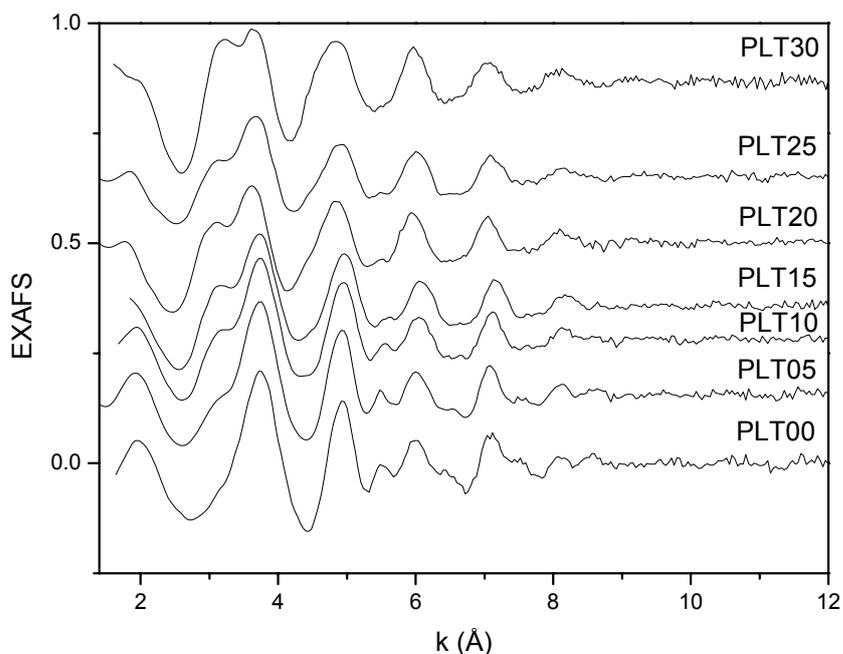


Figura 37 - Espectros EXAFS na borda L_{III} do átomo de Pb para as amostras PLT_x .

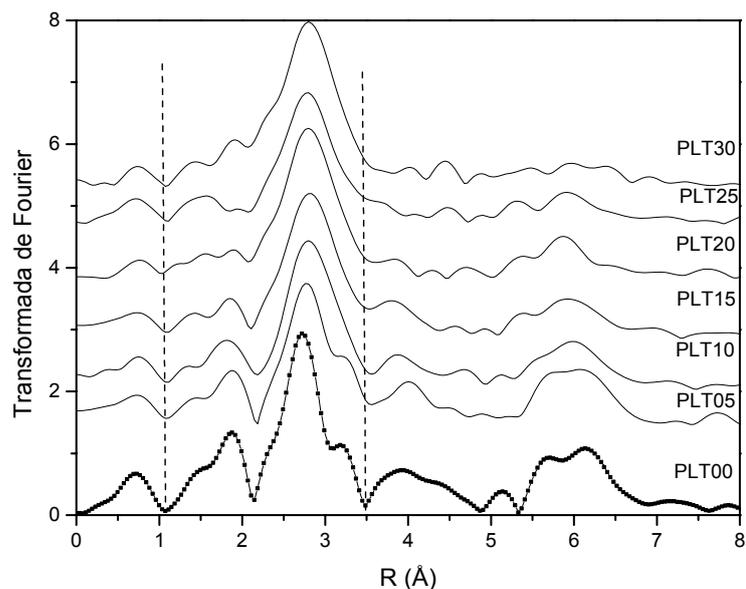


Figura 38 - Transformada de Fourier (TF) dos espectros EXAFS apresentados na Figura 37.

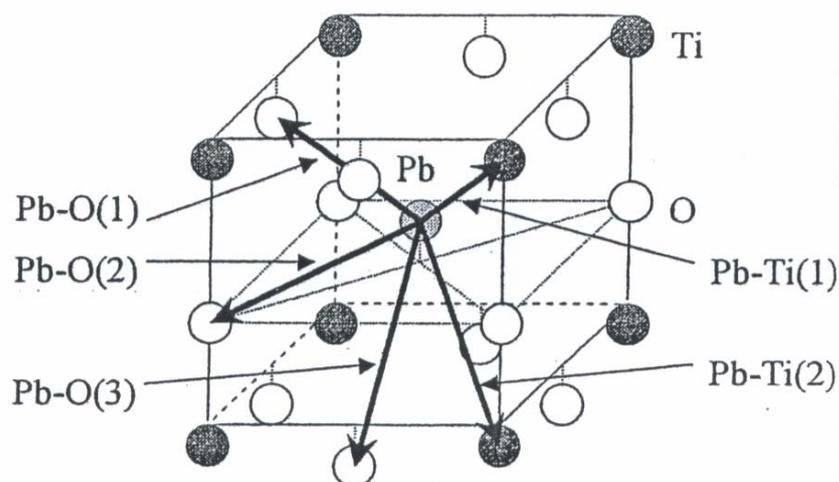


Figura 39 - Representação esquemática da estrutura local do composto PbTiO_3 tendo o átomo de Pb como átomo central. Somente as primeiras ligações Pb-O e Pb-Ti são indicadas.

Apesar de não ter sido possível simular os espectros EXAFS, realizamos uma comparação dos espectros EXAFS experimentais com os espectros EXAFS calculados utilizando o programa FEFF8.2. Nestes cálculos assumimos um fator de Debye-Waller global para todas as ligações consideradas como sendo igual a $\sigma = 0.008 \text{ \AA}$.

A Figura 40 compara o espectro EXAFS experimental da amostra PLT00 com o espectro calculado assumindo um *cluster* de 4,5 Å.

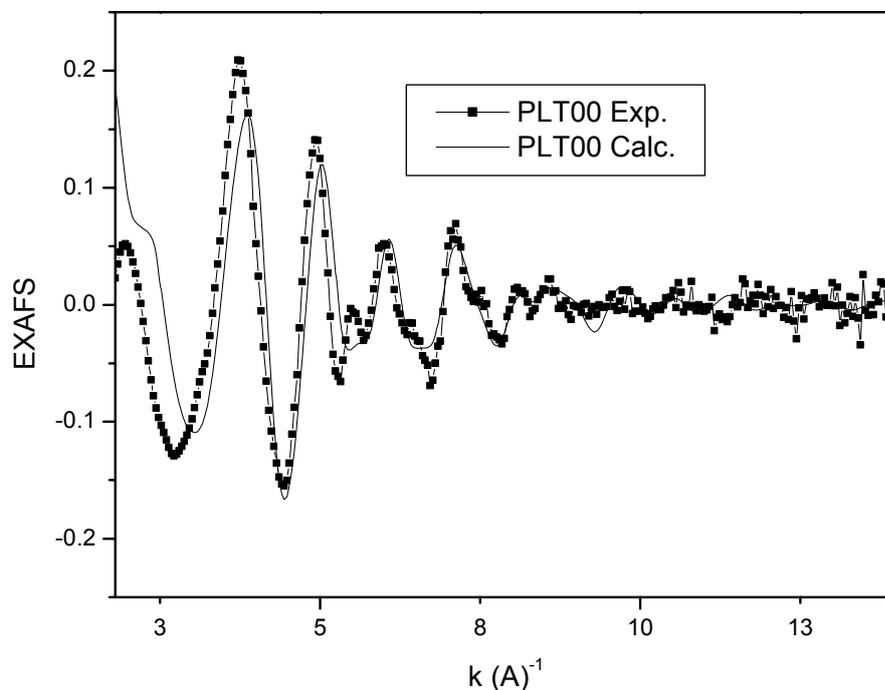


Figura 40 - Comparação do espectro EXAFS experimental com o espectro calculado para a amostra PLT00.

Como pode ser observado na Figura 40, obtivemos uma razoável concordância entre o espectro EXAFS experimental e o espectro calculado utilizando um *cluster* de 4,5 Å e um fator de Debye-Waller para todas as ligações igual a 0,008 Å.

A Figura 41 apresenta as transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 40. Uma razoável concordância é também obtida quando comparamos as transformadas de Fourier do espectro EXAFS experimental e calculado. Podemos observar claramente que é impossível separar as contribuições das distâncias Pb-O_{II,III} e Pb-Ti_{I,II}. Apesar de utilizarmos no cálculo um *cluster* de raio igual a 4,5 Å, podemos observar na TF do espectro EXAFS calculado a presença

de um pico situado em aproximadamente $6,3 \text{ \AA}$ que existe devido a efeitos de difusão múltipla e um arranjo colinear de alguns átomos na estrutura da amostra PLT00.

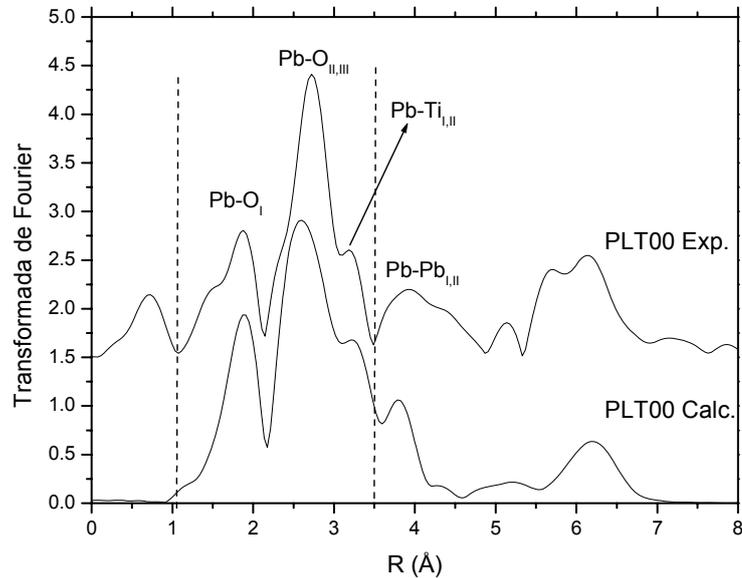


Figura 41 - Transformada de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 40.

A Figura 42 apresenta a comparação do espectro EXAFS experimental da amostra PLT15 com o espectro calculado.

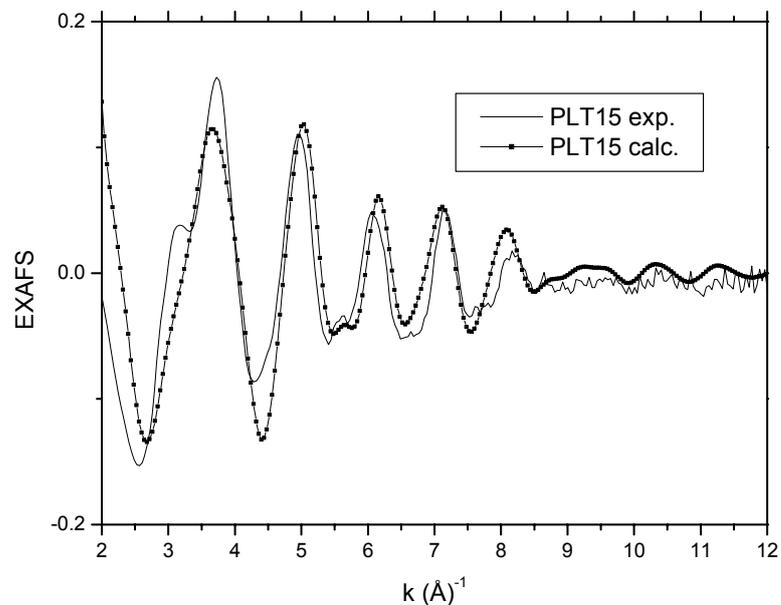


Figura 42 - Comparação do espectro EXAFS experimental com o espectro calculado para a amostra PLT15.

Como para o caso da amostra PLT00, obtivemos uma razoável concordância entre o espectro EXAFS experimental e o espectro EXAFS calculado assumindo neste caso um fator de Debye-Waller igual a 0,11 Å. Para as outras amostras, o resultado foi menos satisfatório.

Em resumo, o estudo qualitativo dos espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier na borda L_{III} do átomo de chumbo mostram que os cálculos dos espectros EXAFS assumindo um *cluster* de raio de 4,5 Å e diferentes valores do fator de Debye-Waller levam a obtenção de um espectro comparável aos espectros obtidos experimentalmente para as amostras contendo uma baixa concentração de lantânio. Observamos que à medida que a quantidade de lantânio aumenta, o fator de Debye-Waller global utilizado no cálculo deve aumentar evidenciando um aumento no grau de desordem local. Finalmente, mostramos que para realizar a simulação dos espectros EXAFS deve-se realizar medidas em um grande espaço de k bem como com uma boa razão sinal/ruído. Somente nestas condições torna-se possível a obtenção de resultados quantitativos a cerca da estrutura local ao redor do átomo de chumbo nesta série de amostras.

3.1.3 Estudo estrutural das amostras PLT_x em função da temperatura

Com o objetivo de obter informações sobre a ordem de curto e longo alcance da estrutura e a sua dependência com a temperatura em um ferroelétrico normal e um relaxor da série de amostras PLT_x , medidas *in-situ* de absorção de raios X e difração de raios X foram realizadas nas composições PLT20 e PLT30 em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição fase. Essas amostras foram escolhidas

por serem representantes dentro do sistema PLT do comportamento ferroelétrico normal (PLT20) e comportamento relaxor (PLT30).

3.1.3.1 Análise dos resultados de DRX

Os padrões experimentais de DRX das amostras PLT20 e PLT30 em função da temperatura são respectivamente apresentados nas Figura 43 e Figura 44. Para a amostra PLT20 observa-se que as reflexões características da simetria tetragonal coalescem à medida que a temperatura aumenta. Este resultado indica que a transição de fase em função da temperatura deve ocorrer entre as temperaturas de 348 e 373 K. Este resultado está em bom acordo com o determinado na medida de permissividade relativa em função da temperatura (Figura 6 e Tabela 10).

Por outro lado, para a amostra PLT30, como mostra a Figura 44, a transição de fase não é facilmente visualizada nos difratogramas de DRX. Somente algumas reflexões referentes à fase tetragonal são visualizadas a baixa temperatura. Por meio de uma análise qualitativa dos difratogramas fica difícil afirmar seguramente o intervalo de temperatura onde ocorre a transição de fase estrutural. No entanto, como pode ser visto na Figura 45 a estrutura para a temperatura de 93 K apresenta, mesmo que maneira sutil, indícios das reflexões da estrutura tetragonal.

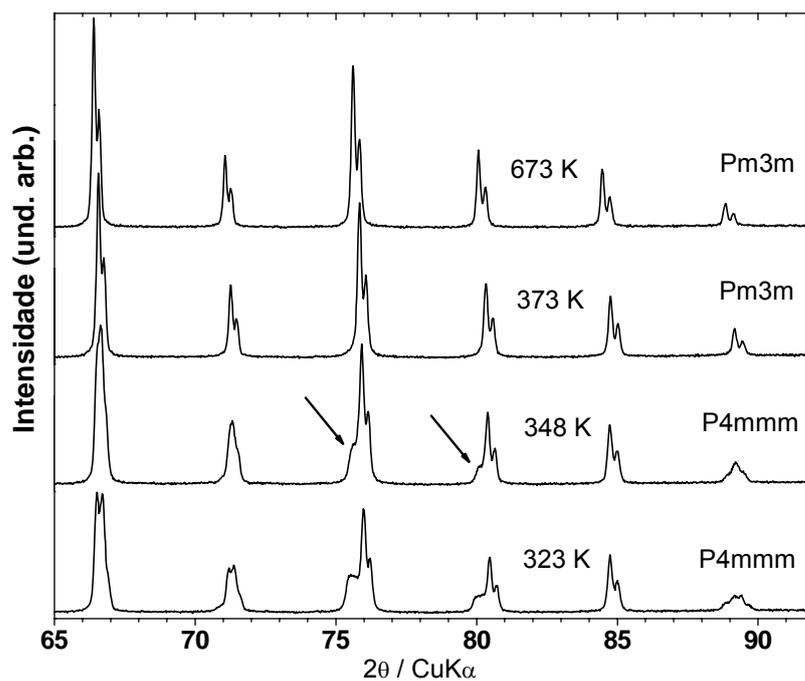


Figura 43 - Difratomogramas de DRX da amostra PLT20 obtidas em diferentes temperatura. As setas indicam os picos de difração que coalescem à medida que a temperatura aumenta.

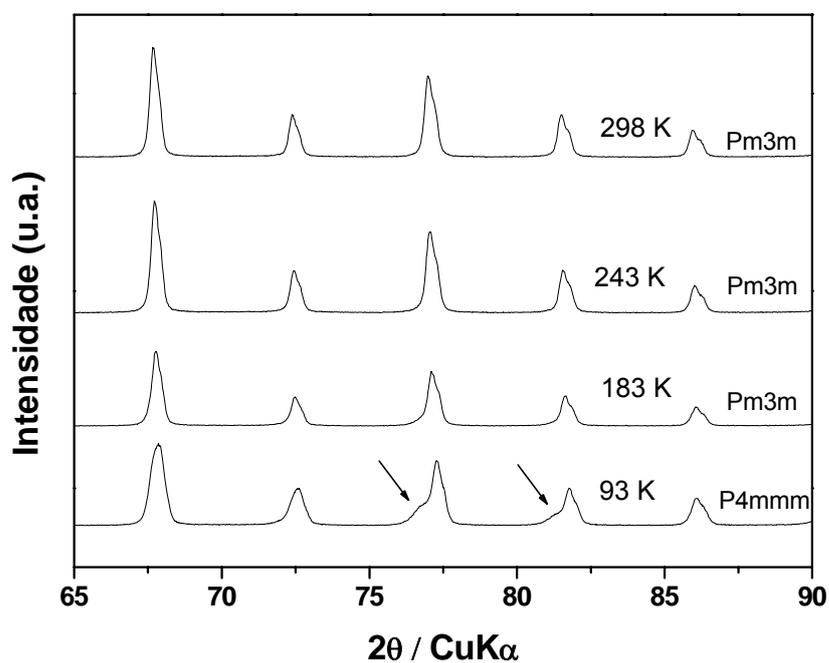


Figura 44 - Difratomogramas de DRX da amostra PLT30 obtidas em diferentes temperatura. A seta indica um dos picos de difração que coalescem à medida que a temperatura aumenta.

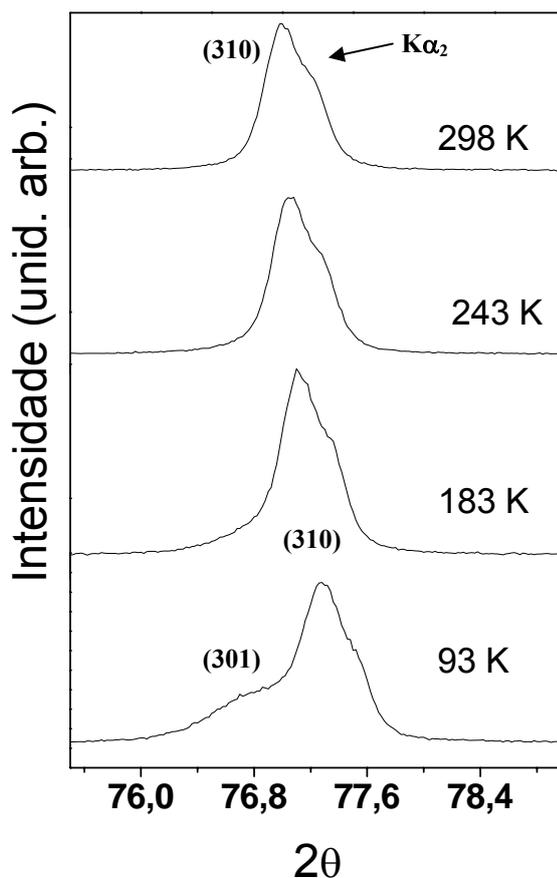


Figura 45 - Evolução das reflexões de Bragg dos planos (301) e (310) com o aumento da temperatura.

Os difratogramas experimentais e calculados (refinamento Rietveld) para as temperaturas de 323 e 673 K da amostra PLT20 são apresentados nas Figura 46 e Figura 47, respectivamente. Os parâmetros estruturais obtidos e os dados estatísticos dos refinamentos para coletas em diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 20. Para o refinamento da estrutura onde os dados foram coletados à 323 K, o modelo utilizado foi o tetragonal, grupo espacial $P4mm$, no caso dos dados coletados à 673 K, o modelo utilizado foi de uma estrutura cúbica, grupo espacial $Pm-3m$.

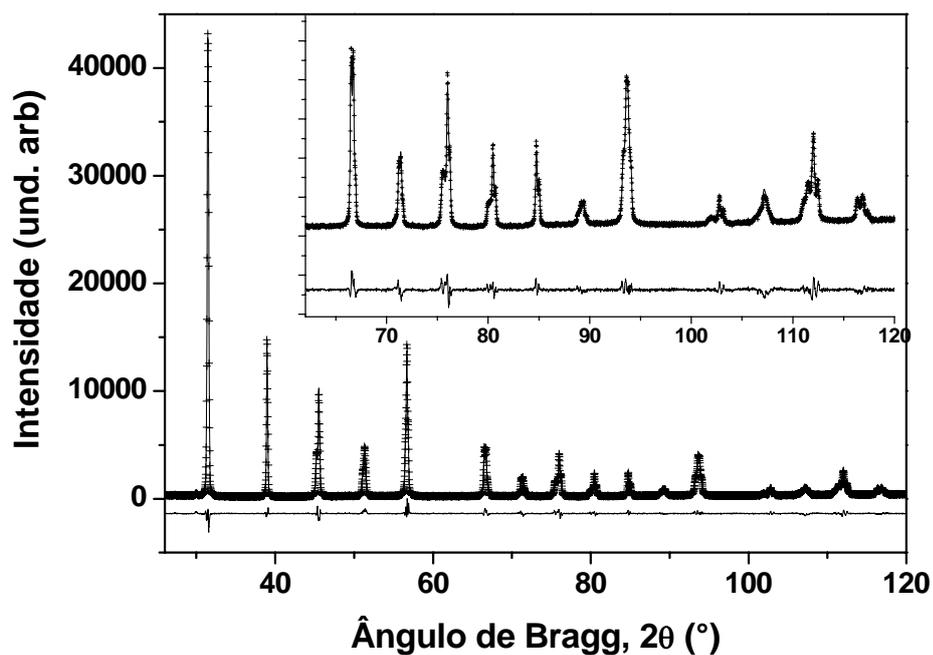


Figura 46 - Difrátogramas de DRX experimental (++) e calculado (—) da amostra PLT20 à 323 K. A diferença entre os dois difratogramas é apresentada na parte inferior da figura.

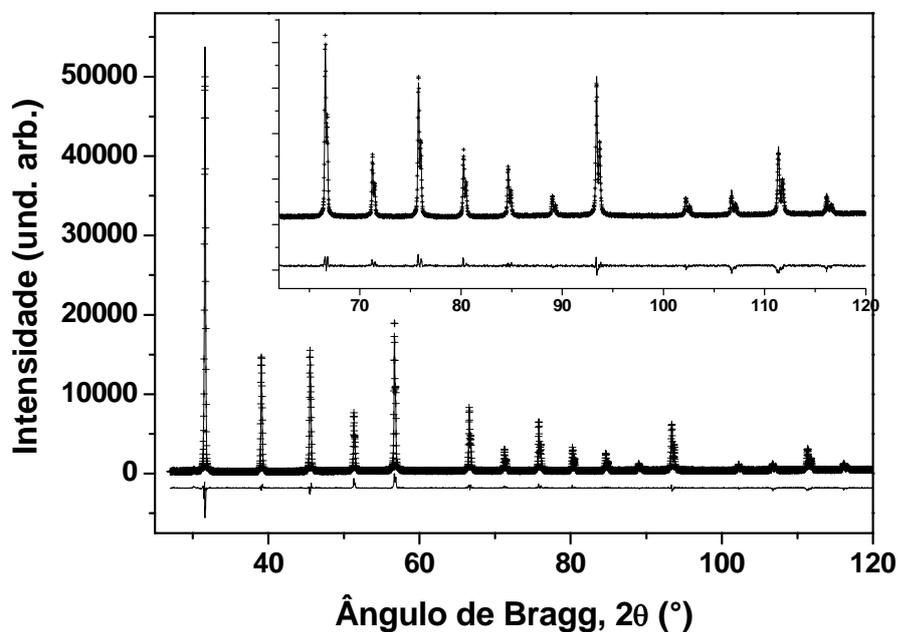


Figura 47 - Difrátogramas de DRX experimental (++) e calculado (—) da amostra PLT20 à 673 K. A diferença entre os dois difratogramas é apresentada na parte inferior da figura.

Tabela 20 - Parâmetros de cela e dados estatísticos dos refinamentos para as temperaturas de coletas dos difratogramas de DRX da amostra PLT20.

Amostra	Temperatura (K)	a (Å)	c (Å)	%wRp	χ^2
PLT20	298	3,92357(2)	3,94878(2)	0,042	4,4
PLT20	323	3,93210(2)	3,95648(4)	0,0691	3,265
PLT20	348	3,93489(2)	3,95036(5)	0,0755	4,219
PLT20	373	3,94009(1)	3,94009(1)	0,0925	5,880
PLT20	673	3,95217(1)	3,95217(1)	0,0673	3,414

A análise quantitativa por meio dos refinamentos de Rietveld da amostra PLT30 em função da temperatura mostrou que o modelo de estrutura tetragonal foi o que melhor se ajustou para a temperatura de 93 K. Para as temperaturas de 298 e 243K o melhor ajuste se dá com modelo cúbico (grupo espacial $Pm-3m$). Para o caso do difratograma coletado a 183 K, o modelo cúbico e o tetragonal, apresentaram índices de discordância similares. Entretanto, uma análise comparativa das reflexões de Bragg mostra que os difratogramas das temperaturas ambiente, 243 K e 183 K são muito semelhantes enquanto o difratograma da temperatura de 93K é diferente dos demais. Um teste estatístico para este conjunto de dados mostrou que a probabilidade do modelo cúbico é maior (90%). Uma coleta de dados mais refinada em intervalos de temperatura menores poderá levar a uma melhor interpretação dos dados.

A existência de uma estrutura de alta simetria para a PLT30 à temperatura ambiente está em acordo com a dependência dos dados de permissividade relativa, uma vez que a temperatura de máximo da permissividade ocorre em torno de 215 K.

A transição de fase da estrutura cúbica para a tetragonal ocorre entre as temperaturas abaixo de T_m . De acordo com os resultados da literatura [4], é esperada a existência de uma estrutura cúbica para as temperaturas abaixo de T_m (~215 K). No entanto, surpreendentemente, a simetria tetragonal foi observada para a temperatura de 93 K. Em contraste com um ferroelétrico normal, a transição de fase difusa nos

relaxores é caracterizada por não apresentar uma mudança de simetria na passagem pela temperatura T_m . Os parâmetros estruturais obtidos nos refinamentos para a amostra PLT30 são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros de cela e dados estatísticos dos refinamentos para as temperaturas de coletas dos difratogramas de DRX da amostra PLT30.

Amostra	Temperatura (K)	a (Å)	c (Å)	%wRp	χ^2
PLT30	93	3,90379 (4)	3,93171(8)	0,0787	9,872
PLT30	183	3,91307(4)	3,91307(4)	0,1026	13,54
PLT30	243	3,91444(3)	3,91444(3)	0,0905	14,32
PLT30	298	3,91620(3)	3,91620(3)	0,0839	11,50

As Figura 48 e Figura 49 apresentam a dependência do parâmetro de cela a e da razão c/a em função da temperatura para as amostras PLT20 e PLT30 respectivamente. O valor do parâmetro a aumenta gradualmente com o acréscimo da temperatura, enquanto que o parâmetro c mostra comportamento inverso. Após a transição de fase estrutural, o valor dos parâmetros a e c apresentam valores iguais devido à simetria cúbica.

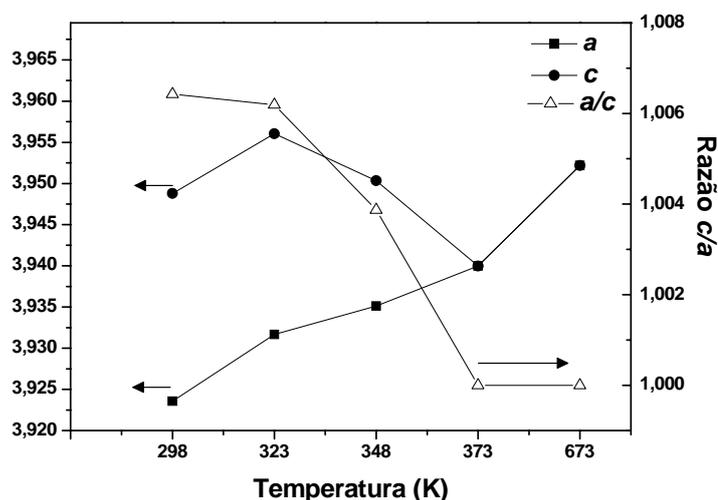


Figura 48 - Dependência dos parâmetros de cela e da razão c/a com a temperatura para a amostra PLT20.

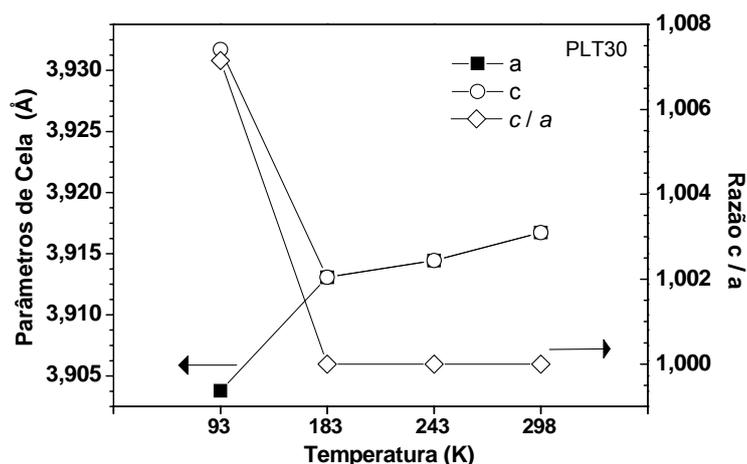


Figura 49 - Dependência dos parâmetros de célula e da razão c/a com a temperatura para a amostra PLT30.

Nas Tabela 22 e Tabela 23 são mostrados os valores dos parâmetros geométricos obtidos nos refinamentos para as amostras PLT20 e PLT30.

Tabela 22 - Parâmetros geométricos para a amostra PLT20 obtidos através de Refinamento Rietveld em diferentes temperaturas.

Interações (Å)	Temperatura (K)				
	298	323	348	373	673
Pb-Ti	3,444 (3)	3,42122(2)	3,43624(2)	3,41222(1)	3,42268(1)
Pb-Ti ⁱⁱⁱ	3,367(2)	3,40353(2)	3,38846(2)	3,41222(1)	3,42268(1)
Ti-O(1)	1,91(1)	1,79522(2)	1,96990(2)	1,97005(1)	1,97608(1)
Ti-O(1) ⁱ	2,04(1)	2,16126(2)	1,98046(3)	1,97005(1)	1,97608(1)
Ti-O(2)	1,9669(5)	1,96991(1)	1,97626(1)	1,97005(1)	1,97608(1)
Pb-O(2)	2,935(4)	2,88897(2)	2,95360(2)	2,78607(1)	2,79460(1)
Pb-O(2) ⁱⁱⁱ	2,640(4)	2,69255(1)	2,63141(2)	2,78607(1)	2,79460(1)
Pb-O(1)	2,7775(5)	2,78748(1)	2,78277(1)	2,78607(1)	2,79460(1)

Tabela 23 - Parâmetros geométricos para a amostra PLT30 obtidos através de Refinamento Rietveld em diferentes temperaturas.

Interações (Å)	Temperatura (K)			
	93	183	243	298
Pb-Ti	3,4753(5)	3,3888(2)	3,390(1)	3,3915(1)
Pb-Ti ⁱⁱⁱ	3,3066(4)	3,3888(2)	3,390(1)	3,3915(1)
Ti-O(1)	1,9501(3)	1,9565(1)	1,9572(1)	1,9581(1)
Ti-O(1) ⁱ	1,9816(3)	1,9565(1)	1,9572(1)	1,9581(1)
Ti-O(2)	1,9542(7)	1,9565(1)	1,9572(1)	1,9581(1)
Pb-O(2)	2,9453(9)	2,767(1)	2,7679(2)	2,7692(1)
Pb-O(2) ⁱⁱⁱ	2,6056(8)	2,767(1)	2,7679(2)	2,7692(1)
Pb-O(1)	2,7634(1)	2,767(1)	2,7679(2)	2,7692(1)

Com relação às distâncias interatômicas, a Figura 50 apresenta a dependência das distâncias de ligação Ti-O e Pb-O com a temperatura para as amostras PLT20. Como pode ser observado, a separação dos pares Ti-O(2) e Pb-O(1) permanece constante para todas as temperaturas de coletas de dados. Este comportamento é esperado uma vez que estas ligações estão em um plano perpendicular ao eixo c , onde o efeito de distorção é menos pronunciado. Já para o par Ti-O(1) a separação aumenta com a temperatura, o que é esperado uma vez que a distância Ti-O(1)ⁱ diminui por imposição da simetria translacional. Após a transição estrutural, as distâncias entre as ligações Ti-O(1), Ti-O(1)ⁱ e Ti-O(2) são obviamente iguais devido à simetria cúbica imposta no refinamento. O mesmo comportamento é observado para as distâncias de ligação Pb-O(1), Pb-O(2) e Pbⁱ-O(2).

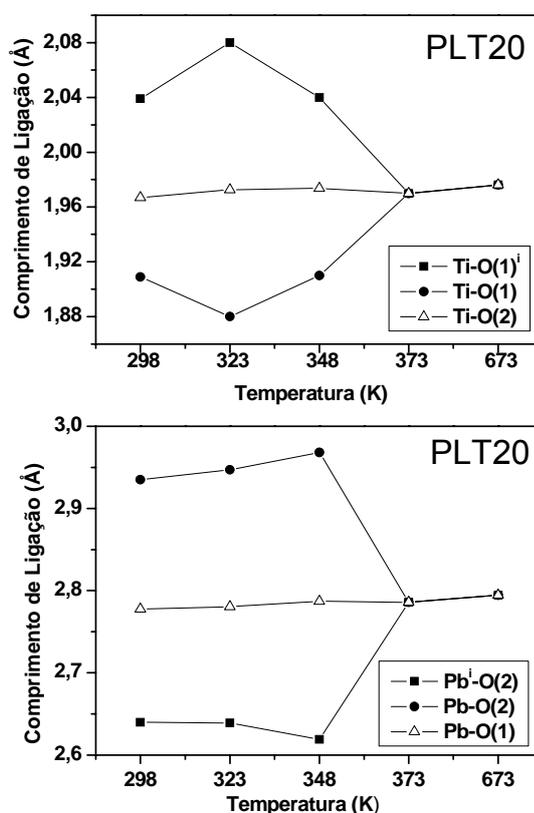


Figura 50 - Dependência das distâncias de ligação dos pares Ti-O e Pb-O com temperatura para a amostra PLT20.

No caso da amostra PLT30 as distâncias entre as ligações Ti-O(1), Ti-O(1)ⁱ e Ti-O(2), para as temperaturas de 298, 248 e 183 K, são obviamente iguais devido à simetria cúbica imposta no refinamento. O mesmo acontece para as distâncias da ligação Pb-O(1), Pb-O(2) e Pbⁱ-O(2). Na temperatura de 93 K onde a estrutura é caracterizada como tetragonal as distâncias apresentam as distorções características da simetria (ver Tabela 23).

3.1.3.2 Análise dos resultados de XAS em função da temperatura: borda K do átomo de titânio

As Figura 51 e Figura 52 apresentam os espectros XANES na borda K do átomo de titânio para as amostras PLT20 e PLT30 em função da temperatura. A intensidade da transição denominada *A*, que caracteriza a distorção do octaedro TiO₆, não apresenta qualquer dependência com a temperatura. Ambas as amostras apresentam uma intensidade da transição similar ao composto EuTiO₃ que possui um octaedro TiO₆ regular, indicando que o átomo de titânio apresenta um certo grau de distorção mesmo em temperaturas acima de T_C ou T_m. Estes resultados mostram que a distorção local não apresenta o mesmo comportamento em relação às transformações de fase observadas por DRX. Além disso, esses resultados mostram que esse comportamento não depende se a amostra é um material ferroelétrico normal ou relaxor.

As Figura 53 e Figura 54 apresentam os espectros EXAFS da borda K do átomo de titânio para as amostras PLT20 e PLT30 obtidos abaixo e acima da temperatura de transição de fase. Para a amostra PLT20 os espectros foram coletados

à 298 e 443 K e para a amostra PLT30 foram coletados à 298 e 93 K. Como observado nas Figura 53 e Figura 54, para ambas as amostras, os espectros coletados acima e abaixo da temperatura de transição de fase são muito similares, confirmando então os resultados obtidos a partir da análise dos espectros XANES.

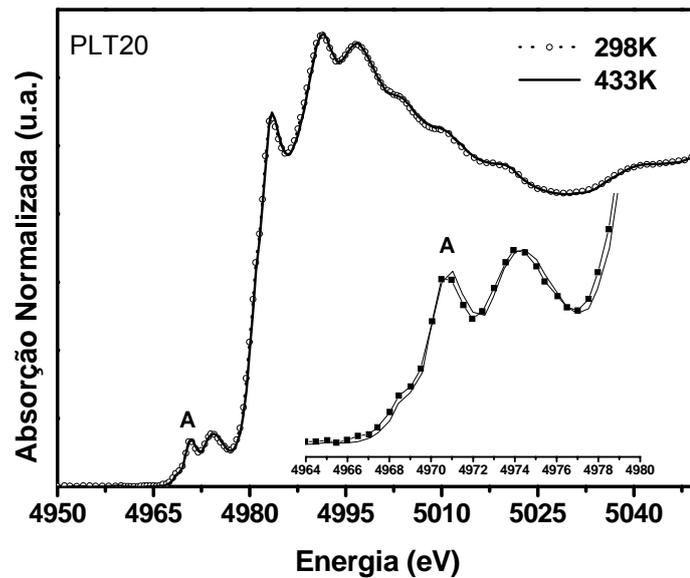


Figura 51 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT20 coletado a 298K (antes de T_C) e a 433K (após T_C).

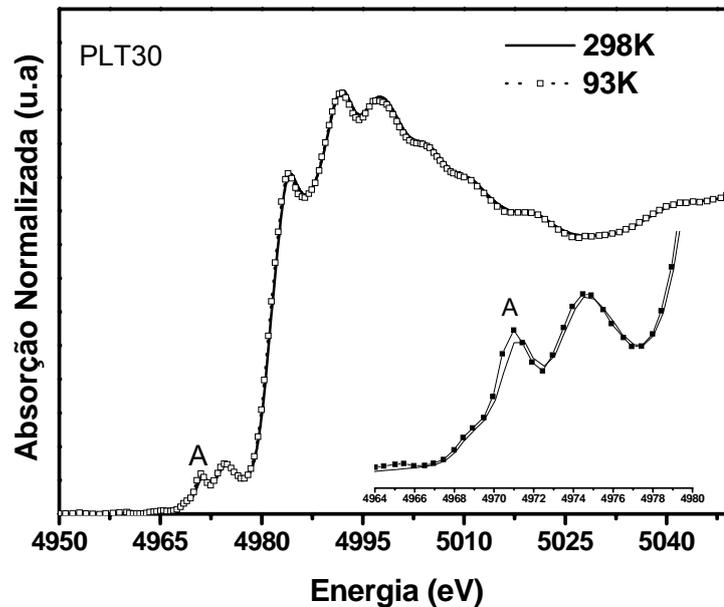


Figura 52 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT30 coletado a 93K (antes T_m) e a 298K (após T_m).

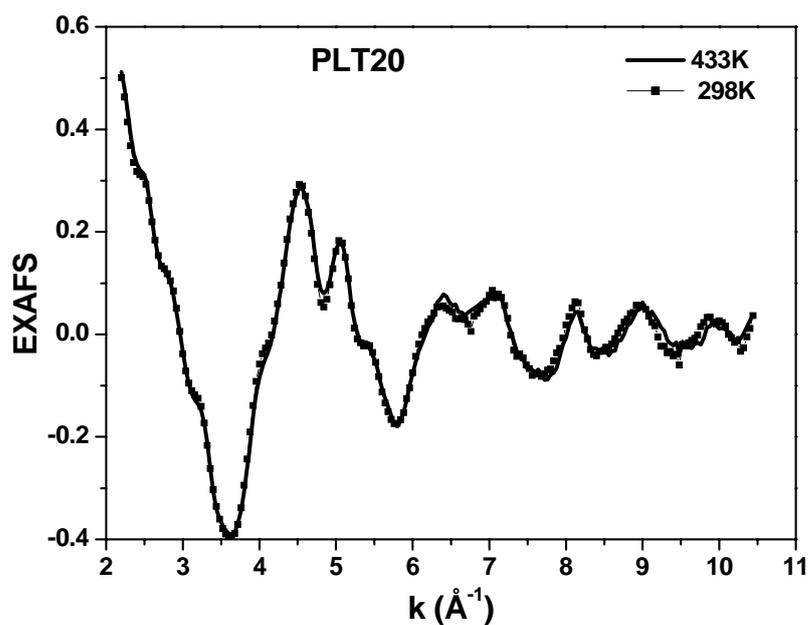


Figura 53 - Espectros EXAFS da amostra PLT20 medido a 298K (antes de T_C) e a 433K (após T_C).

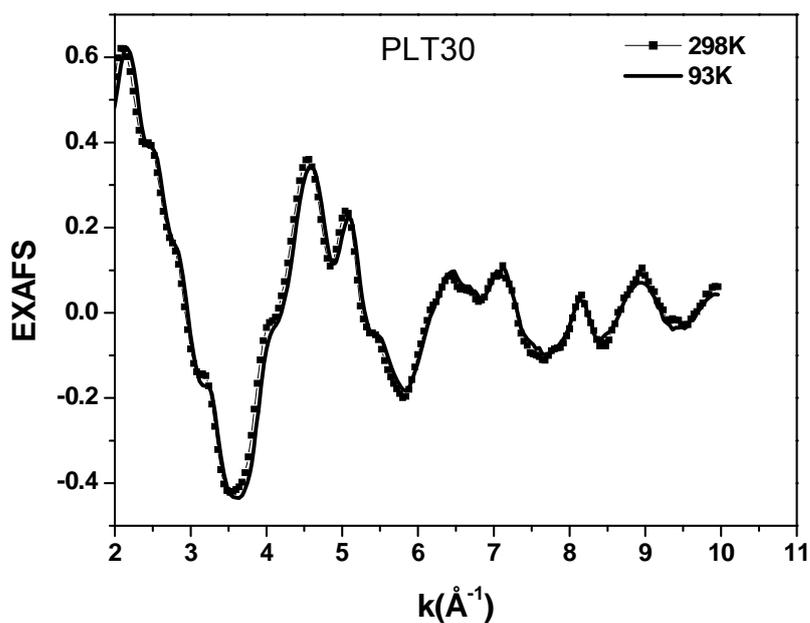


Figura 54 - Espectros EXAFS da amostra PLT30 medido a 298K (antes de T_m) e a 93K (após T_m).

As Figura 55 e Figura 56 apresentam respectivamente as transformadas de Fourier obtidas dos espectros EXAFS apresentados nas Figura 53 e Figura 54.

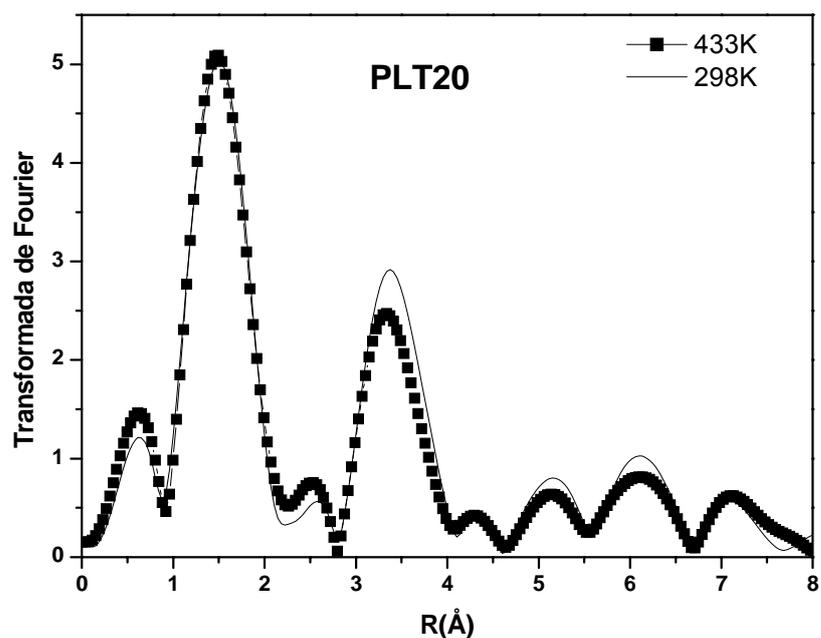


Figura 55 - Módulo da transformada de Fourier do espectro EXAFS na borda K do átomo de titânio para a amostra PLT20.

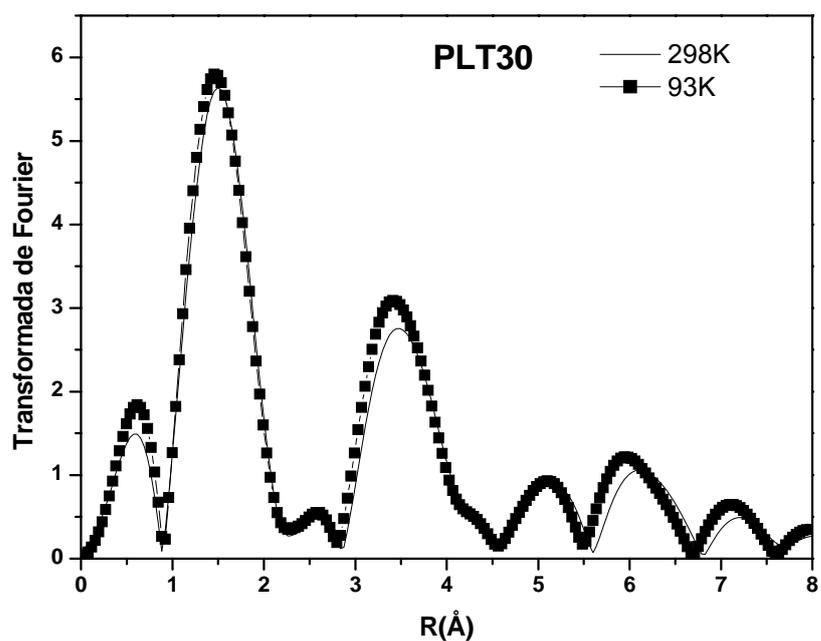


Figura 56 - Módulo da transformada de Fourier do sinal EXAFS na borda K do titânio para a amostra PLT30.

O primeiro pico na transformada de Fourier, no intervalo de 1 e 2,24 Å corresponde as primeiras distâncias Ti-O. Para a amostra PLT20 (Figura 55)

observa-se somente uma pequena diminuição na intensidade do segundo pico, relativo as ligações secundárias Ti-La, Ti-Pb, Ti-Ti e Ti-O. Esta diminuição na intensidade em alguns picos é esperada quando a temperatura aumenta devido ao aumento do fator Debye-Waller com a temperatura. Na amostra PLT30 observa-se que com a diminuição da temperatura ocorre uma diminuição da desordem térmica.

No que diz respeito à obtenção de informações quantitativas em função da temperatura a partir dos dados de EXAFS, não foi possível obter estas informações pelos mesmos motivos já discutidos quando da análise dos dados de EXAFS em função da composição. Entretanto, a comparação entre os espectros EXAFS acima e abaixo da temperatura de transição de fase (T_C e T_m) mostra claramente que a ordem local não sofre mudanças, estando então em bom acordo com os resultados de XANES.

Embora os resultados de DRX indiquem claramente que em temperaturas acima de T_C e T_m as amostras apresentam uma estrutura cúbica, as medidas de XANES e EXAFS mostram que distorções locais ainda persistem em todo o intervalo de temperatura analisado. A presença de distorções locais em sistemas de alta simetria já foi anteriormente observada na literatura para sistemas perovskitas. Medidas de XAS em compostos ferroelétricos como o $PbTiO_3$ [26], o $BaTiO_3$ [38] e $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ [11] mostraram a presença de distorções na estrutura local destes materiais em temperaturas acima de T_C . No sistema $KTaO_3:Nb$, por exemplo, que apresenta uma transição de fase a 86 K, a magnitude do deslocamento do átomo de Nb muda somente de 12% quando a temperatura varia de 16 a 215 K [36].

Os resultados de XAS estão em bom acordo com resultados observados por espalhamento Raman em amostras similares, os quais mostram a existência de um

certo grau de desordem na estrutura de curto alcance na fase cúbica acima de T_C [62].

O fato de estas distorções locais serem ainda observadas em temperaturas acima de T_C e T_m significa que estas distorções não são somente resultados do processo de transição de fase, mais também resulta de interações locais. Do ponto de vista de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, a presença destas distorções acima e abaixo de T_C e T_m , indica que estas amostras apresentam um certo grau de caráter da transição de fase do tipo ordem-desordem. Por outro lado, estes materiais apresentam valores de constante dielétrica, característicos de materiais que apresentam uma transição de fase do tipo deslocamento (*displacivo*). Assim, em função dos resultados de XAS, podemos afirmar que o processo de transição de fase nestas amostras deve ser misto, apresentando também um certo grau de transição de fase do tipo ordem-desordem. O mesmo tipo de comportamento foi observado em outros materiais ferroelétricos [26,36,38].

3.2 Sistema $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$

3.2.1 Análise da composição química das amostras

Na Tabela 24 são apresentadas as composições nominais e aquelas obtidas com base nas medidas de ICP. Como se observa, os dados obtidos experimentalmente são relativamente próximos aos valores nominais, indicando que durante o processamento das amostras as perdas de massa foram mínimas.

Tabela 24 - Comparação entre a composição nominal e composição obtida pela técnica de ICP para as amostras PBZT_x.

Amostra	Composição nominal	Composição medida
PBZT00	PbZr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃	Pb _{0,98} Zr _{0,66} Ti _{0,36} O ₃
PBZT10	Pb _{0,90} Ba _{0,10} Zr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃	Pb _{0,89} Ba _{0,10} Zr _{0,66} Ti _{0,35} O ₃
PBZT20	Pb _{0,80} Ba _{0,20} Zr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃	Pb _{0,79} Ba _{0,19} Zr _{0,66} Ti _{0,35} O ₃
PBZT30	Pb _{0,70} Ba _{0,30} Zr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃	Pb _{0,68} Ba _{0,29} Zr _{0,66} Ti _{0,35} O ₃
PBZT40	Pb _{0,60} Ba _{0,40} Zr _{0,65} Ti _{0,35} O ₃	Pb _{0,58} Ba _{0,39} Zr _{0,66} Ti _{0,36} O ₃

Os cálculos foram realizados a partir de um algoritmo numérico desenvolvido por Fabris *etal.* onde a fórmula química de óxidos pode ser reorganizada através de um balanço simultâneo de cargas e massas [82]. Os valores das composições obtidas experimentalmente estão muito próximos aos valores esperados.

3.2.2 Estudo Estrutural das amostras PBZT_x em função da composição

3.2.2.1 Resultados obtidos por difração de raios X

Um estudo estrutural similar ao realizado com a série PLT_x foi realizado por meio de difração de raios X em amostras na forma de pó na série Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O₃ (PBZT_x) com x = 0, 10, 20, 35 e 40. Difrátogramas de DRX coletados no difratômetro de raios X do IFSC, à temperatura ambiente, são apresentados na Figura 57. A amostra PBZT00, que corresponde à amostra PZT com razão Zr/Ti=65/35, foi indexada, de acordo com a literatura, com uma estrutura romboédrica, grupo espacial *R3c* [63]. As amostras apresentaram um bom grau de cristalinidade e de acordo com os difratogramas. Com a adição de Ba²⁺ ao composto PZT 65/35, observou-se que ocorre uma coalescência das reflexões que caracterizam a estrutura romboédrica, indicando que estaria ocorrendo uma transição para uma

fase de mais alta simetria. A Figura 58 mostra em detalhes essa coalescência para as reflexões de Bragg (208) e (220).

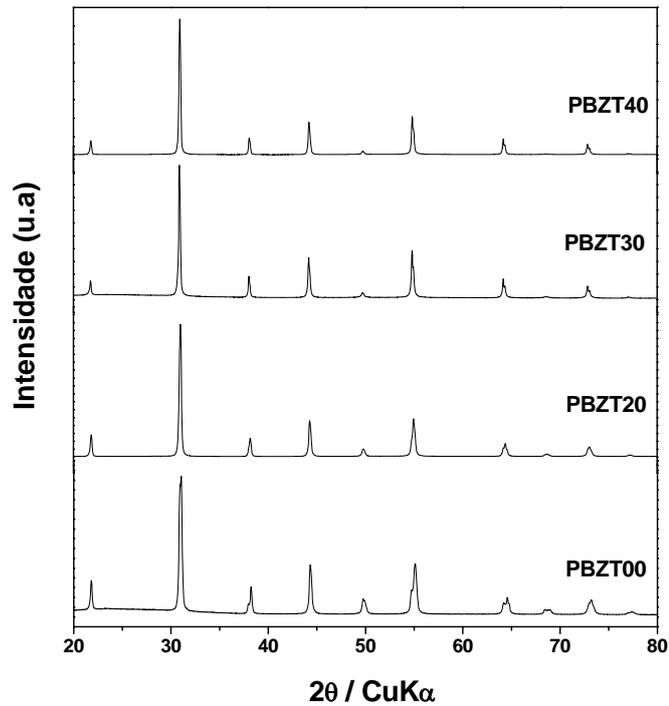


Figura 57 - Difratomogramas de DRX para a série $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$, à temperatura ambiente.

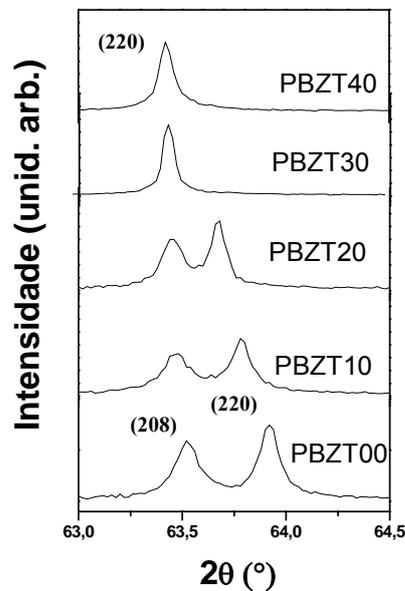


Figura 58 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a série $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O_3$ à temperatura ambiente no intervalo entre 63 e 66° evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (208) e (220).

Devido a baixa resolução e a presença de radiação $K\alpha$ nos difratogramas obtidos no equipamento de raios X do IFSC, os refinamentos estruturais das amostras $PBZT_x$ foram realizados com os difratogramas coletados na linha de difração de raios X do LNLS. O refinamento da amostra $PBZT00$ foi realizado considerando um modelo de estrutura romboédrica, grupo espacial $R3c$ [64] (Figura 59). O refinamento neste caso apresentou uma dificuldade relativamente maior quando comparado ao sistema PLT_x , principalmente devido as sobreposições de reflexões Bragg nos difratogramas (estrutura romboédrica). Mesmo com estas dificuldades, parâmetros estruturais como o parâmetro de cela, as posições atômicas e as distância interatômicas são comparáveis aos valores encontrados na literatura [64].

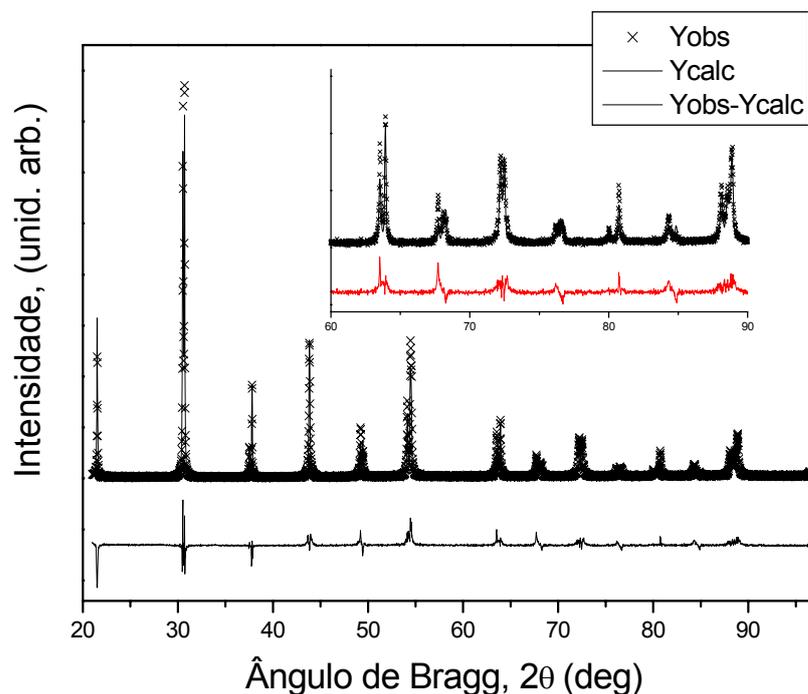


Figura 59 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra $PBZT00$ à temperatura ambiente.

Os difratogramas obtidos experimentalmente e calculados através do método de Rietveld para as amostras PBZT10, PBZT20, PBZT30 e PBZT40, são apresentados nas Figura 60 a 61 62Figura 63, respectivamente.

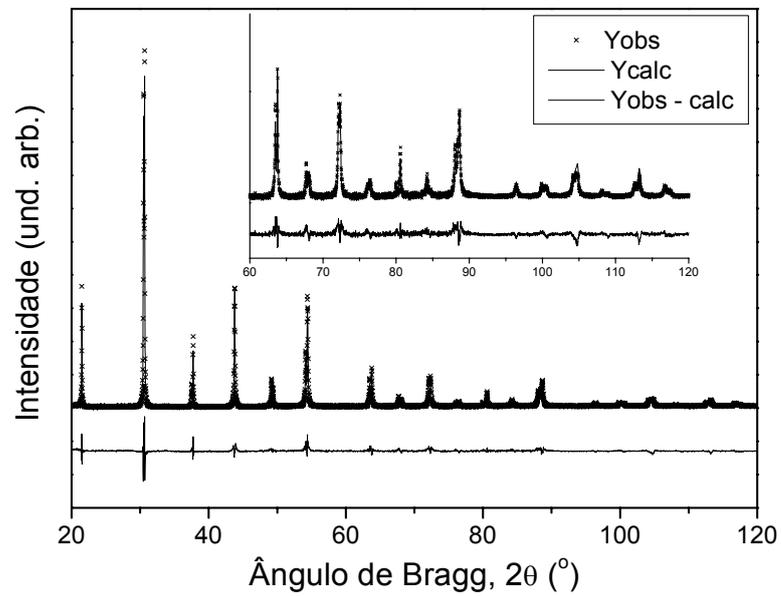


Figura 60 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT10 à temperatura ambiente.

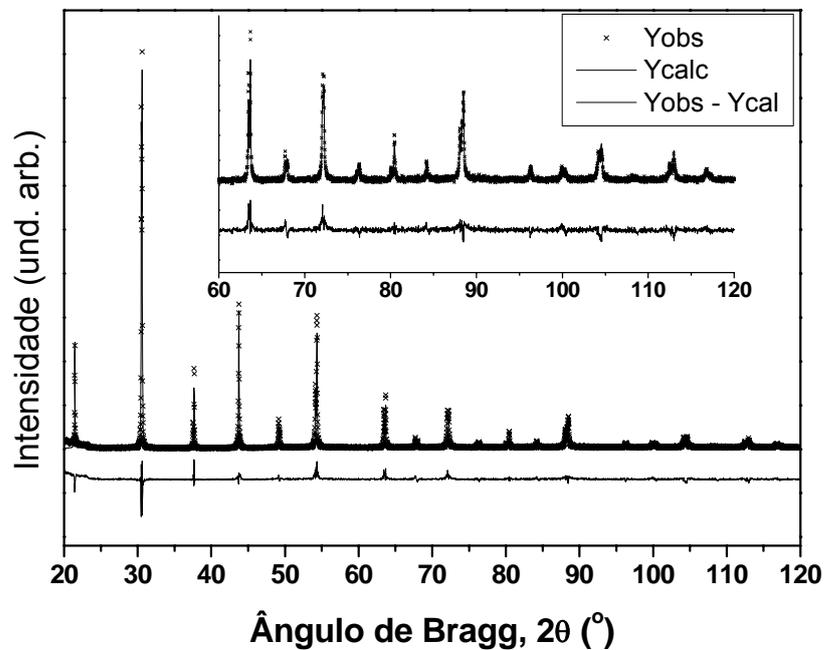


Figura 61 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT20 obtida à temperatura ambiente.

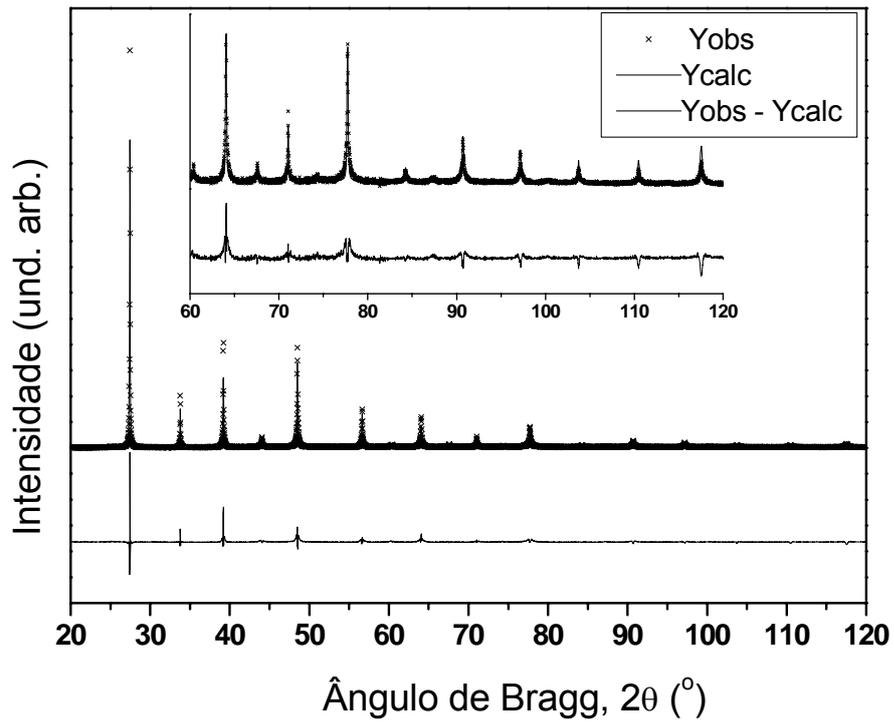


Figura 62 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT30 obtida à temperatura ambiente.

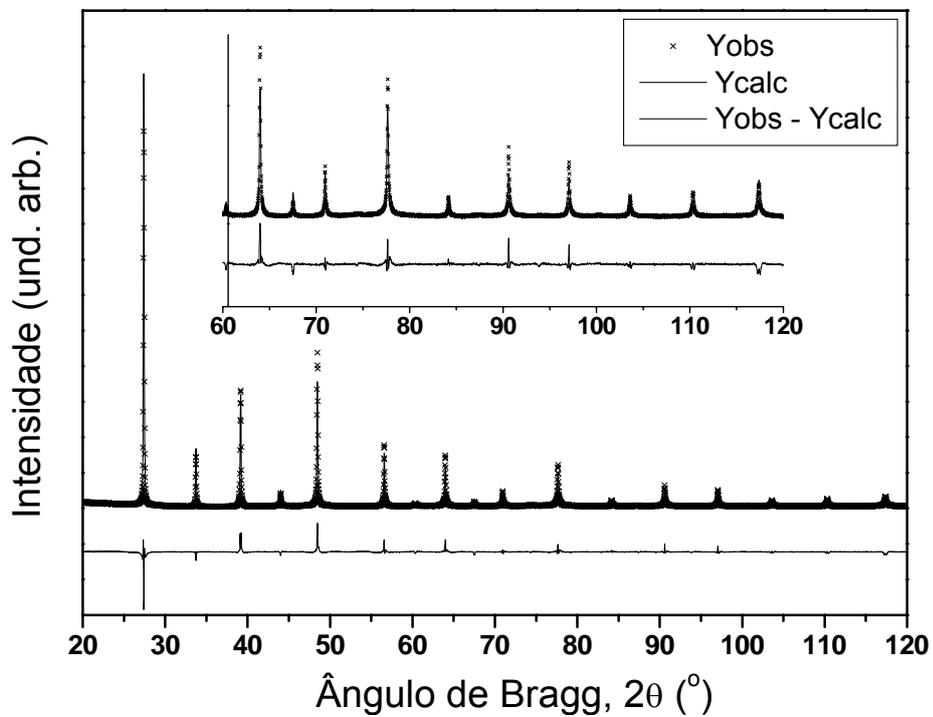


Figura 63 - Refinamento pelo método de Rietveld da amostra PBZT40 obtida à temperatura ambiente.

As amostras contendo 10 e 20% de bário foram refinadas com estrutura romboédrica (grupo espacial $R3c$), enquanto as amostras contendo 30 e 40% foram refinadas como uma estrutura cúbica (grupo espacial $Pm-3m$). Os resultados dos refinamentos confirmaram a transição da fase estrutural com o aumento da quantidade de bário de uma estrutura romboédrica para cúbica.

As Figura 64 a65Figura 66, apresentam esquematicamente, a estrutura do octaedro Zr/TiO_6 obtida a partir dos dados do refinamento Rietveld para as amostras PBZT30 e PZT. A Figura 64 apresenta o octaedro TiO_6 em uma estrutura cúbica na qual os átomos de Ti/Zr ocupam exatamente uma posição centro-simétrica. O deslocamento dos átomos de Zr/Ti (em cor azul) na direção $[111]$ leva a uma estrutura de menor simetria, a estrutura $R3c$. A estrutura apresentada esquematicamente na Figura 65 ilustra o arranjo dos átomos na cela romboédrica $R3c$ (eixos hexagonais - Tabela 3). Os átomos de Ti/Zr estão deslocados na direção positiva ao longo do eixo c ou na direção $[111]_p$ considerando a cela cúbica distorcida.

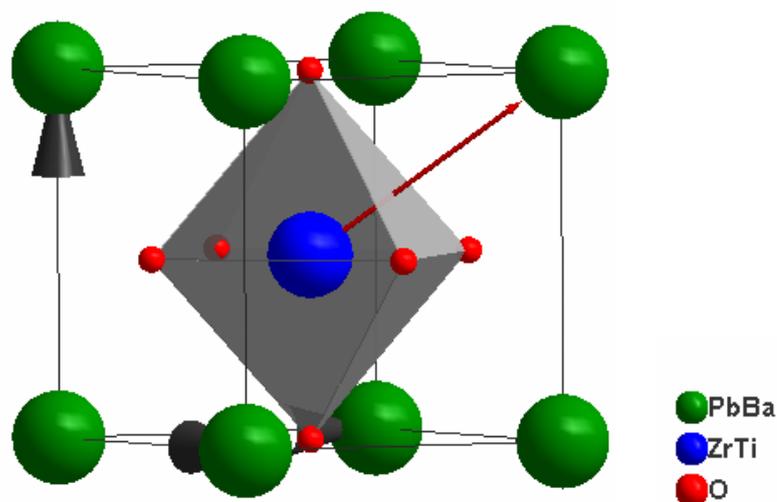


Figura 64 - Representação esquemática do octaedro TiO_6 em uma estrutura do sistema $Pm-3m$.

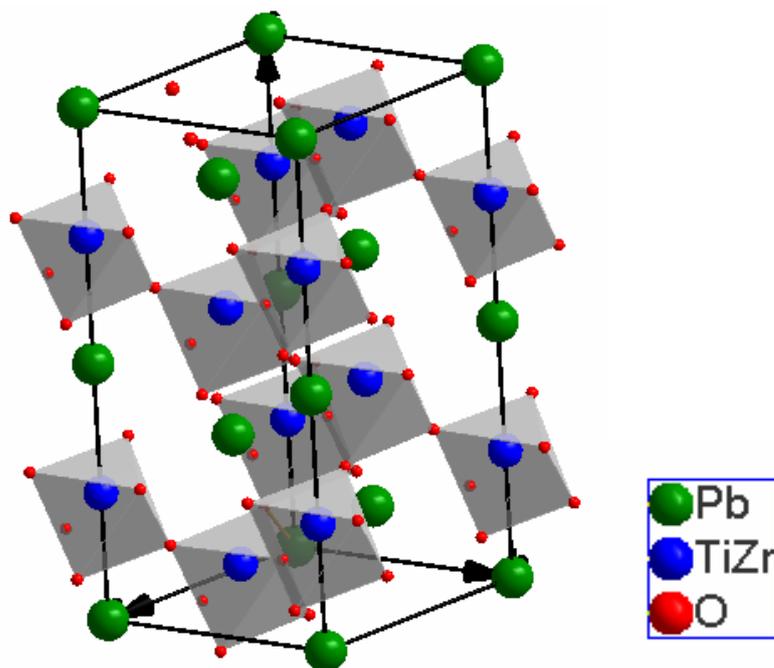


Figura 65 - Representação esquemática da célula unitária em uma estrutura $R3c$.

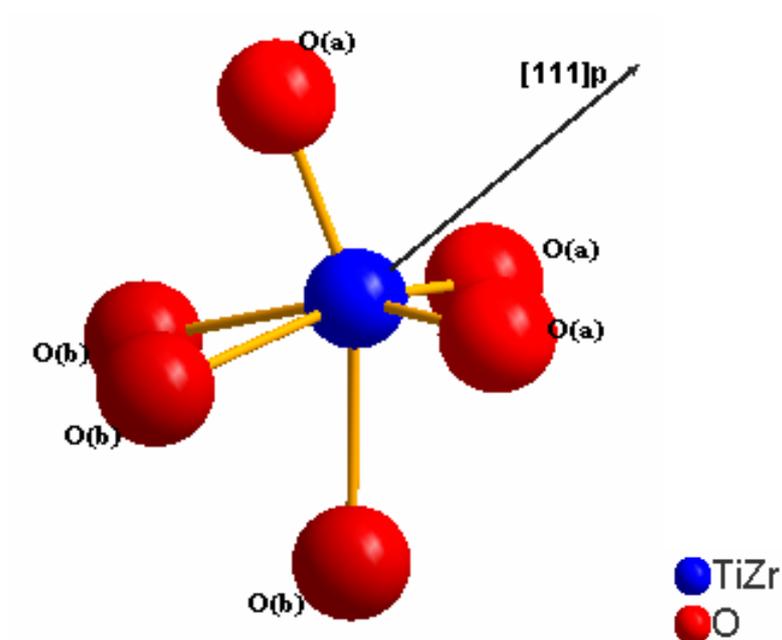


Figura 66 - Representação esquemática do octaedro TiO_6 mostrando as distâncias $Zr/Ti-O(a)$ e $Zr/Ti-O(b)$ em uma estrutura $R3c$.

Os parâmetros estruturais e índices de discordâncias dos refinamentos são resumidos na Tabela 25. As distâncias e ângulos entre os átomos de Zr/Ti e O , que formam o octaedro Zr/TiO_6 (Figura 66), obtidos através dos refinamentos, são apresentados nas Tabela 26 e Tabela 27.

Tabela 25 - Grupo espacial, parâmetro de cela a , razão c/a e o índice discordância dos refinamentos para as amostras PBZT_x.

Amostra	Grupo espacial	a (Å)	c/a	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
PBZT00	R3c	5,77790(7)	2,46961	23,8	13,1	3,59
PBZT10	R3c	5,78826(5)	2,46573	18,1	12,5	2,21
PBZT20	R3c	5,79778(6)	2,46087	25,5	14,8	3,27
PBZT30	Pm-3m	4,11161(2)	1	21,8	11,2	4,20
PBZT40	Pm-3m	4,11243 (3)	1	12,3	3,98	9,82

Tabela 26 - Distâncias entre os átomos Zr/Ti-O que formam o octaedro Zr/TiO₆ para as diferentes composições do sistema PBZT_x.

Amostra	Zr/Ti-O(1a) Å	Zr/Ti-O(1b) Å
PBZT00	1,87(2)	2,30(3)
PBZT10	1,97(2)	2,17(2)
PBZT20	2,03(3)	2,11(3)
PBZT30	2,056214(1)	2,056214(1)
PBZT40	2,058016(2)	2,058016(2)

Tabela 27 - Ângulos entre os átomos do octaedro Zr/TiO₆ obtidos dos refinamentos.

Amostra	O(1a)-Ti-O(1a) (°)	O(1b)-Ti-O(1b) (°)	O(1a)-Ti-O(1b) (°)
PBZT00	104,9(8)	75,4(1)	87,7(1)
			87,8(1)
			158,6(1)
PBZT10	99,6(1)	80,1(9)	89,1(1)
			89,4(1)
			166,1(1)
PBZT20	99,7(2)	79,6(1)	89,1(2)
			89,8(2)
			166(2)
PBZT30	90	90	180
PBZT40	90	90	180

A contribuição do Background não foi considerada nos refinamentos uma vez que este foi construído manualmente. Os valores dos índices de discordância encontrados durante a análise dos dados de DRX atingiu valores aceitáveis para o conjunto de dados coletados nos experimentos. Refinamentos dos dados de difração

de nêutrons para a amostra PZT 65/35 [64] apresentam valores de parâmetros estruturais similares ao encontrado no refinamento da amostra PBZT00.

A Figura 67 mostra a dependência dos parâmetros de rede a e da razão c/a em função da quantidade de bário considerando a cela unitária $R3c$. Uma maneira mais apropriada para visualizar a transformação da fase romboédrica para a fase cúbica através do comportamento dos parâmetros de rede é descrevendo a cela unitária na forma primitiva do grupo, que é descrita em eixos romboédricos (ver Tabela 3). Como pode ser observado na Figura 68, o ângulo α aumenta aproximando-se de 60° (característico da estrutura cúbica), a medida que o bário é incorporado

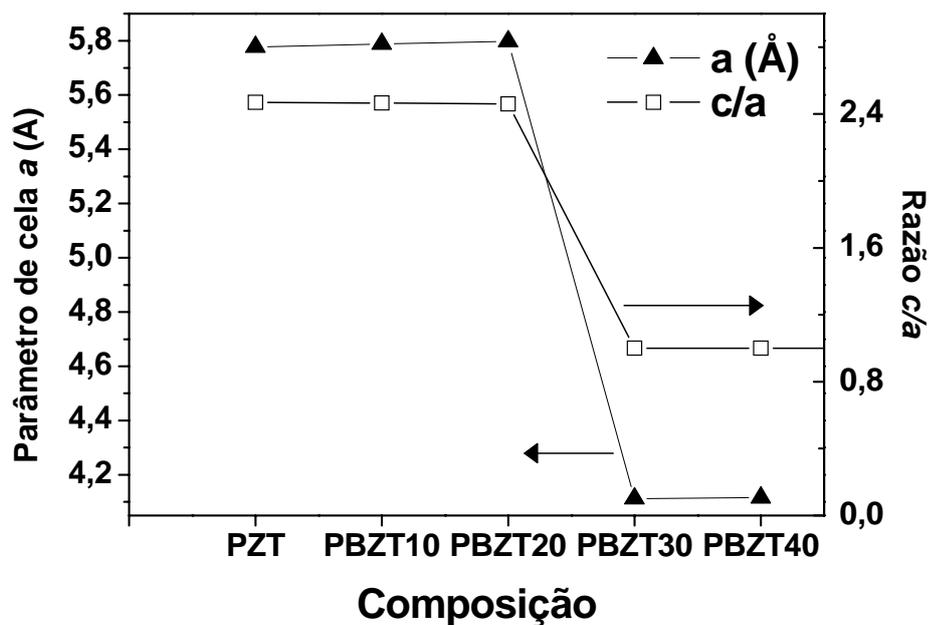


Figura 67 - Evolução dos parâmetros de rede com a quantidade de bário.

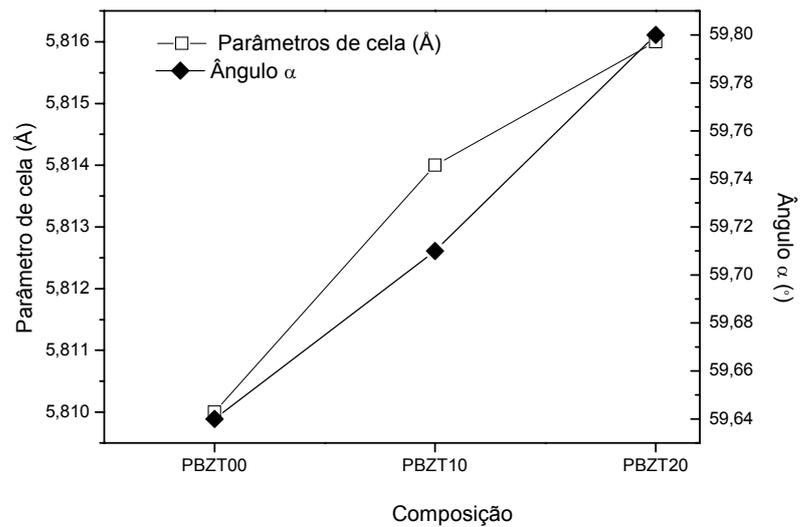


Figura 68 - Evolução do parâmetro do rede a e do ângulo α para célula unitária descrita em eixos romboédricos.

A dependência das distâncias Ti-O com a quantidade de bário é ilustrada na Figura 69. Observa-se que com o aumento da concentração de bário as distâncias Ti-O(1a) aumentam e como esperado, as distâncias Ti-O(1b) diminuem devido a simetria translacional. Para as amostras PBZT30 e PBZT40, as distâncias TiO(1a) e TiO(1b) apresentam o mesmo valor, uma vez que, na simetria cúbica o octaedro Zr/TiO_6 é regular.

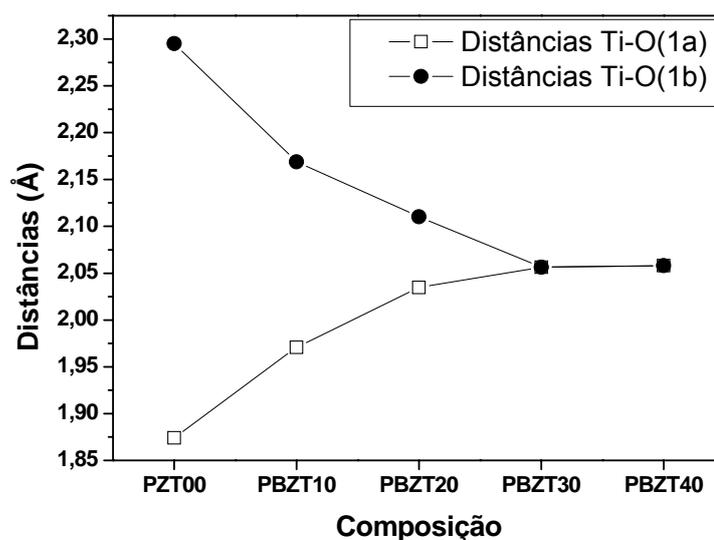


Figura 69 - Comportamento das distâncias Ti-O em função da quantidade de bário.

O comportamento do ângulo formado entre os átomos que compõem o octaedro pode ser observado na Figura 70. Uma vez que na simetria cúbica o octaedro Zr/TiO_6 é regular, as amostras contendo 30 e 40% de bário apresentam ângulos de 90 graus. Uma mudança relativamente brusca nos valores destes ângulos ocorre quando o bário é incorporado ao sistema.

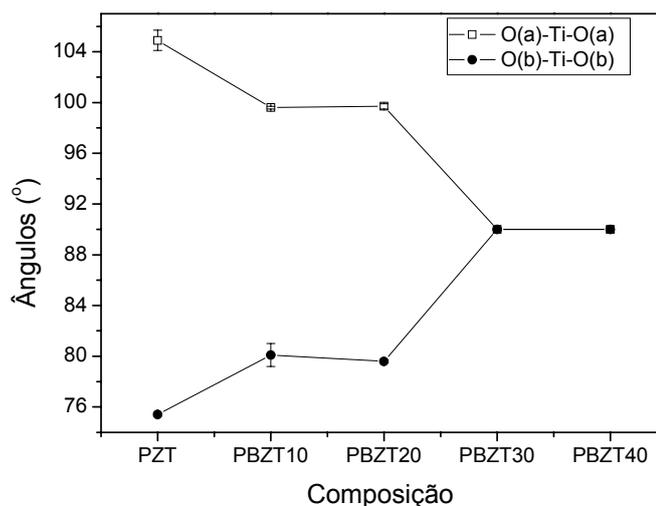


Figura 70 - Comportamento dos ângulos entre os átomos O(a)-Zr/Ti-O(a) e O(b)-Zr/Ti-O(b) em função da quantidade de bário.

3.2.2.2 Análise dos dados de XAS das amostras $PBZT_x$ em função da composição: Borda K do átomo de titânio

Devido à presença da borda L_{III} do átomo de bário (5250 eV) logo após a borda K do átomo de titânio (4970 eV), as medidas de absorção de raios X se restringiram a medida do espectro XANES na borda K do átomo de Ti.

A Figura 71 mostra os resultados das medidas XAS da borda K do átomo de titânio em função da composição para as amostras do sistema $PBZT_x$. Como no sistema PLT_x , a presença de um pico relativamente intenso na região da pré-borda indicado com uma seta na Figura 71, revela a existência de desordem estrutural em torno do átomo de titânio, ou seja, o átomo de titânio está fora do centro de simetria

do octaedro formado pelo arranjo atômico da estrutura. Entretanto, contrariamente ao observado no sistema PLT_x , não são observadas mudanças significativas na região de pré-borda à medida que a quantidade de bário aumenta. Este fato sugere que desordem local no sítio do titânio não está sendo afetada pela substituição do chumbo pelo bário. Este resultado estaria indicando que o átomo de titânio permanece deslocado na direção [111] em todas as composições analisadas.

Por outro lado, na região após a borda de absorção do espectro XANES, são observadas mudanças significativas com a incorporação do bário. Esta região do espectro esta relacionada à estrutura da ordem a médio alcance e a efeitos de difusão múltipla. Desta forma, a substituição do átomo de chumbo pelo bário estaria alterando de maneira mais significativa a vizinhança à média distância do átomo absorvedor (titânio).

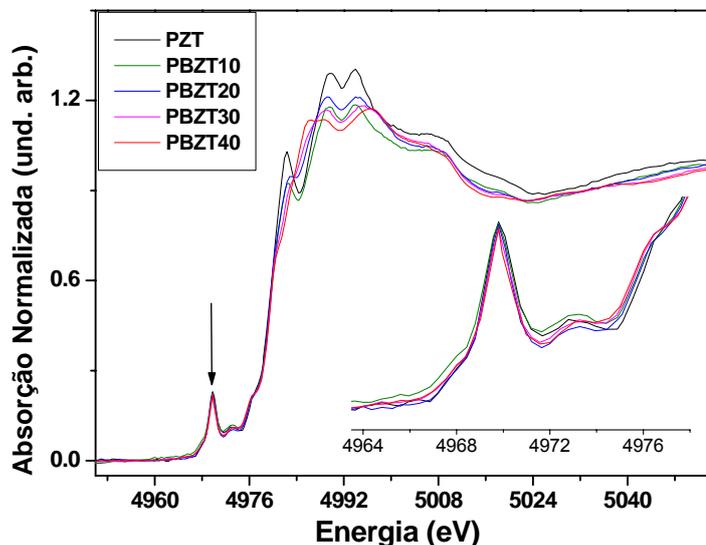


Figura 71 - Espectros XANES da borda K do átomo de titânio dos compostos do sistema $PBZT_x$.

Como mostrado nos resultados de DRX, o átomo de titânio está deslocado na direção [111] em relação a estrutura perovskita ideal. Assim, a origem do pico na região da pré-borda para o sistema $PBZT_x$ não pode ser associada somente ao

deslocamento do átomo de titânio na direção do eixo c como no caso do PbTiO_3 onde a estrutura é tetragonal. Neste sistema as informações obtidas pela análise da pré-borda não permitem quantificar e determinar a direção dos deslocamentos. Entretanto, os resultados da análise da pré-borda indicam a presença de desordem estrutural na vizinhança do átomo de titânio e que esta desordem permanece mesmo quando a estrutura é de alta simetria (fase cúbica), como o caso das amostras PBZT30 e PBZT40. Como no caso do sistema PLT_x , as medidas de DRX não seriam sensíveis a existência desta desordem local e na média, apresentariam uma estrutura cúbica para as amostras PBZT30 e PBZT40.

Os resultados obtidos através das medidas do espectro XANES para o sistema PBZT_x estão em bom acordo as medidas da Função de Distribuição de Pares (PDF) realizadas no sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PLZT_x) [87]. Neste Trabalho, Egami e colaboradores mostraram que ocorrem pequenas mudanças na estrutura local dos átomos de titânio e zircônio em função da quantidade de lantânio, mesmo para a amostra que apresenta um caráter relaxor.

3.2.3 Estudo estrutural das amostras PBZT_x em função da temperatura

Medidas *in-situ* de absorção e difração de raios X foram realizadas nas composições do sistema PBZT_x em função da temperatura com o objetivo de obter informações estruturais de ordem a curto e longo alcance para amostras apresentando comportamento ferroelétrico normal e relaxor.

3.2.3.1 Resultados obtidos por difração de raios X

Como já mencionado, a composição PZT com razão $Zr/Ti = 65/35$ apresenta estrutura tipo perovskita com simetria cúbica acima de 673 K e romboédrica quando na fase ferroelétrica. A

Figura 72 apresenta os difratogramas experimentais de DRX da amostra PBZT00 para as temperaturas de 300 e 780 K. Nas regiões ampliadas da

Figura 72 estão apresentados em detalhe as reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) para a estrutura romboédrica (300K) e (110) no caso da estrutura cúbica (780K).

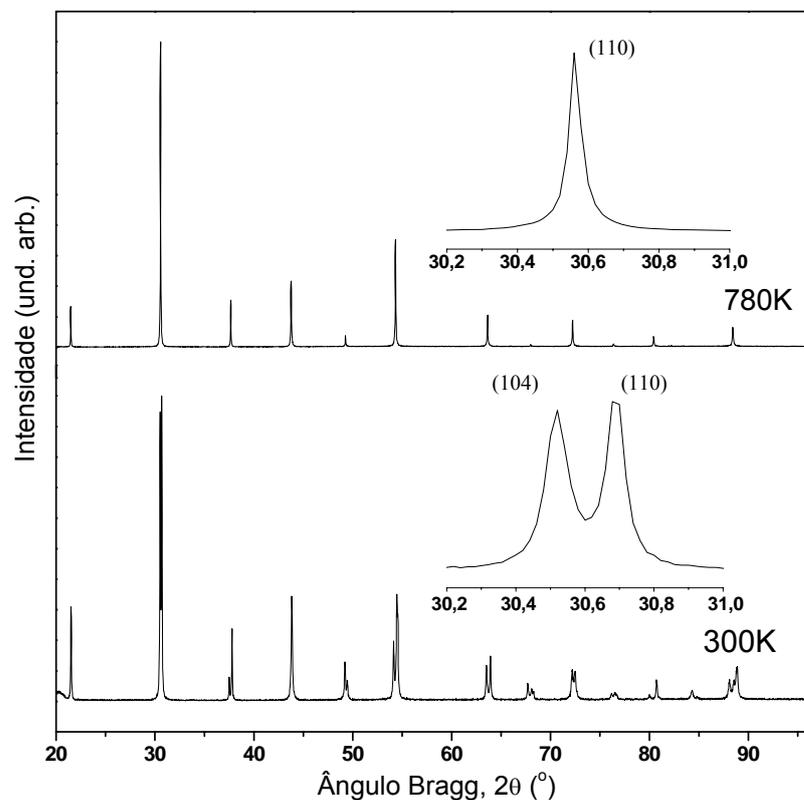


Figura 72 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT00 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.

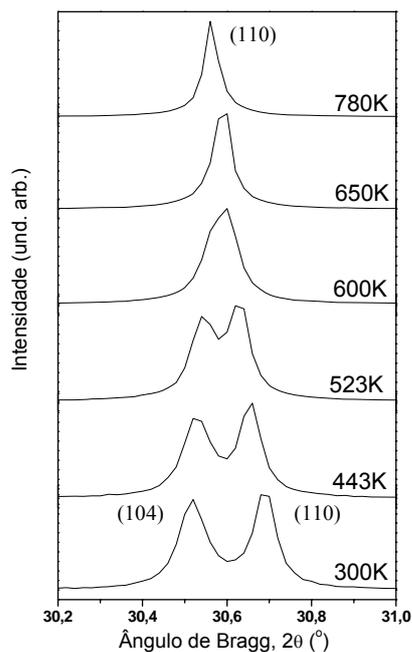


Figura 73 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PZT em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 30,2 a 31,0°.

A Figura 73 ilustra a evolução das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) com o aumento da temperatura. Observa-se que as reflexões referentes à simetria romboédrica coalescem à medida que a temperatura aumenta. Este resultado indica que a transição de fase ocorre entre as temperaturas de 600K e 650K, o que está em bom acordo com o valor determinado na medida de permissividade relativa em função da temperatura (Figura 7 e Tabela 11).

Nas Figura 74 e Figura 76 são apresentados os difratogramas de DRX das amostras PBZT10 e PBZT20 em diferentes temperaturas. Estas amostras apresentam comportamento similar à amostra pura, em altas temperaturas os difratogramas apontam para uma estrutura com simetria cúbica, a temperatura ambiente os difratogramas indicam uma estrutura romboédrica. Considerando o comportamento das reflexões em função temperatura apresentados nas Figura 75 e Figura 77, pode-se supor que a transição de fase estrutural ocorre entre as temperaturas 500 e 600K para

a amostra contendo 10% de Ba e entre as temperaturas 400 e 450K para a amostra contendo 20% de Ba.

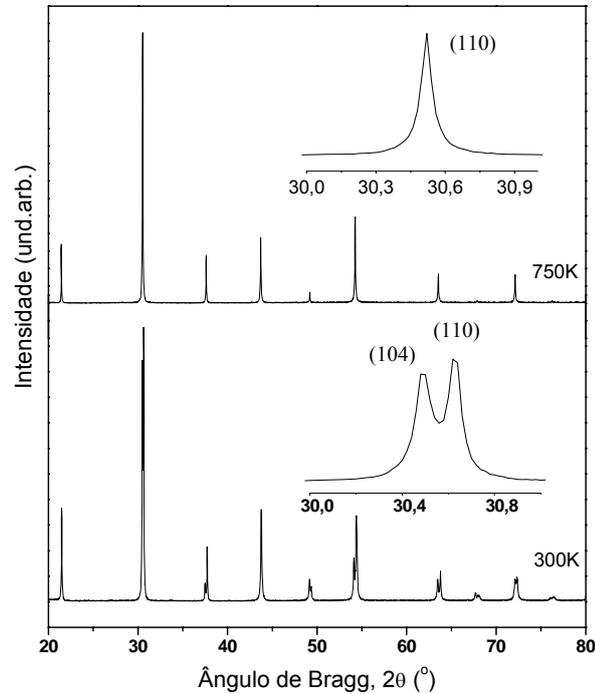


Figura 74 - Difratogramas de DRX para a amostra PBZT10 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.

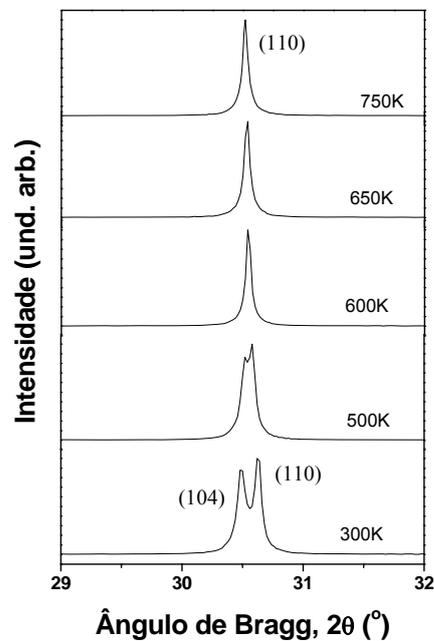


Figura 75 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a PBZT10, em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 29 a 32°.

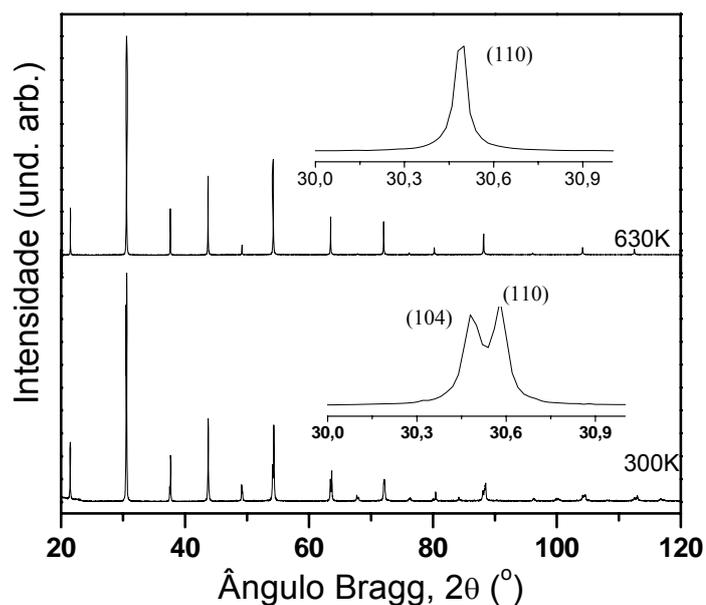


Figura 76 - Difratoformas de DRX para a amostra PBZT20 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam os desdobramentos das reflexões de Bragg com a mudança de fase.

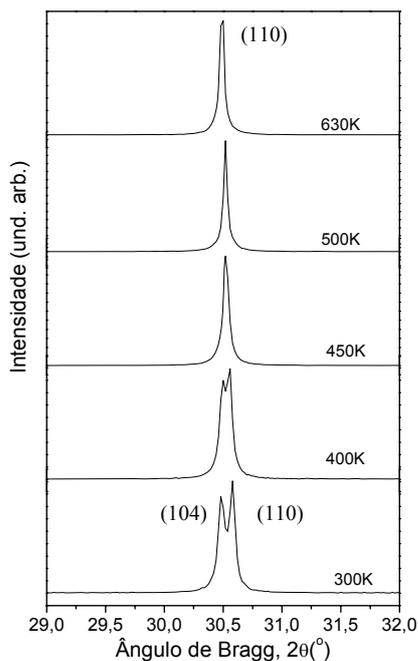


Figura 77 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT20 em diferentes temperaturas evidenciando a coalescência das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) no intervalo de 29 a 32° .

As Figura 78 e Figura 79 mostram respectivamente a evolução da posição e da largura à meia altura (FWHM) das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) em função da temperatura para as amostras PBZT10 e PBZT20. Os valores apresentados

foram obtidos através do ajuste utilizando uma função Lorentziana da reflexão em $2\theta \sim 27,30^\circ$ cuja coleta foi realizada em intervalos de temperatura de aproximadamente 10K. O estudo do comportamento das larguras destas reflexões permitiu também caracterizar com mais detalhes a transição de fase estrutural nestas amostras.

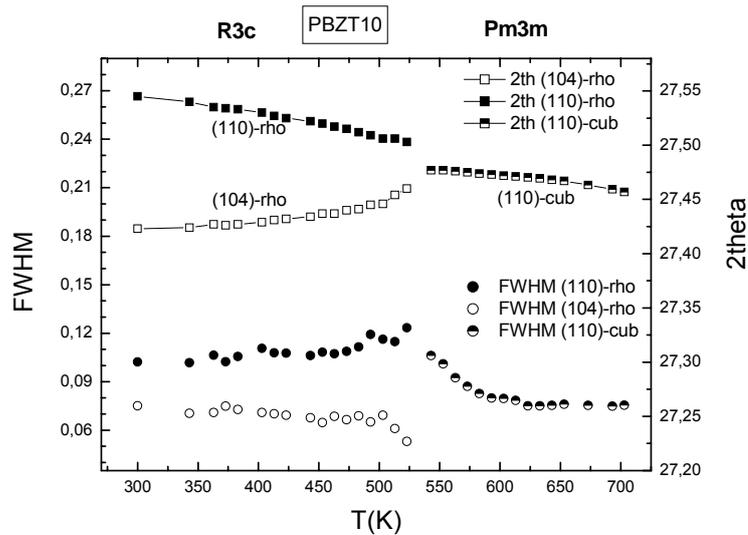


Figura 78 - Largura à meia altura e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) para as fases romboédrica e cúbica para a amostra PBZT10.

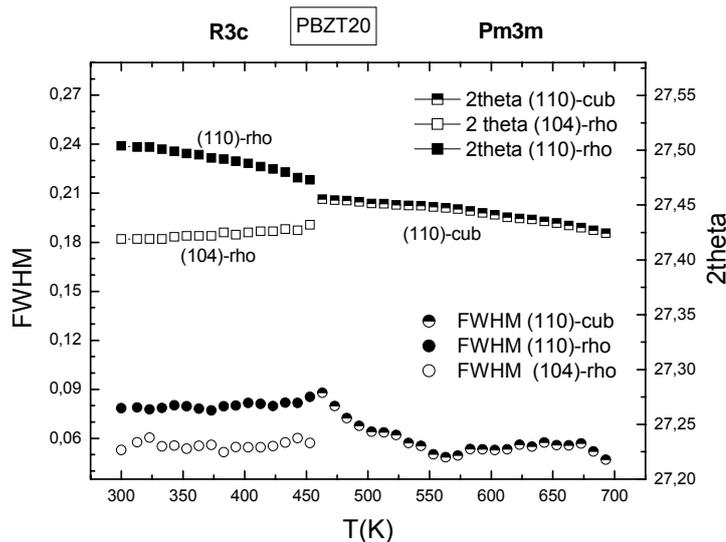


Figura 79 - Largura à meia altura e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (104) e (110) para as fases romboédrica e cúbica para a amostra PBZT20.

Em temperaturas onde a estrutura é romboédrica, a reflexão é formada por dois planos, (104) e (110), e na região de temperatura onde a estrutura é cúbica, observa-se apenas a reflexão de Bragg dos planos (110). Como pode ser observado na Figura 78, à medida que a temperatura aumenta para a amostra PBZT10, a largura a meia altura da reflexão de Bragg dos planos (104) decresce de forma suave até desaparecer e a da reflexão de Bragg dos planos (110) da fase *R3c* permanece praticamente constante. Em torno de 550 K, as duas reflexões de Bragg da fase *R3c* dão lugar a uma única reflexão de Bragg da fase cúbica (110), a qual apresenta um pequeno decréscimo no valor da largura a meia altura à medida que a temperatura aumenta, indicando que a estrutura na fase cúbica apresenta uma dispersão no tamanho dos cristalitos em altas temperaturas. Os valores das larguras a meia altura para a amostra PBZT20 são menores indicando uma estrutura com melhor cristalinidade. A temperatura de transição, ou, a temperatura onde a reflexão referente à fase cúbica é formada está em torno de 450 K.

Quanto ao refinamento da estrutura das amostras PBZT10 e PBZT20, optou-se por refinar apenas difratogramas coletados em duas temperaturas, acima e abaixo da transição de fase. Estas amostras apresentam comportamento típico de um material ferroelétrico normal, ou seja, apresentam uma transição de fase estrutural bem definida de acordo com os resultados da largura a meia altura das reflexões de Bragg dos (104) e (110). As Figura 80 e Figura 81 apresentam os difratogramas calculados e observados em diferentes temperaturas. Os dados estruturais obtidos durante o refinamento são apresentados na Tabela 28.

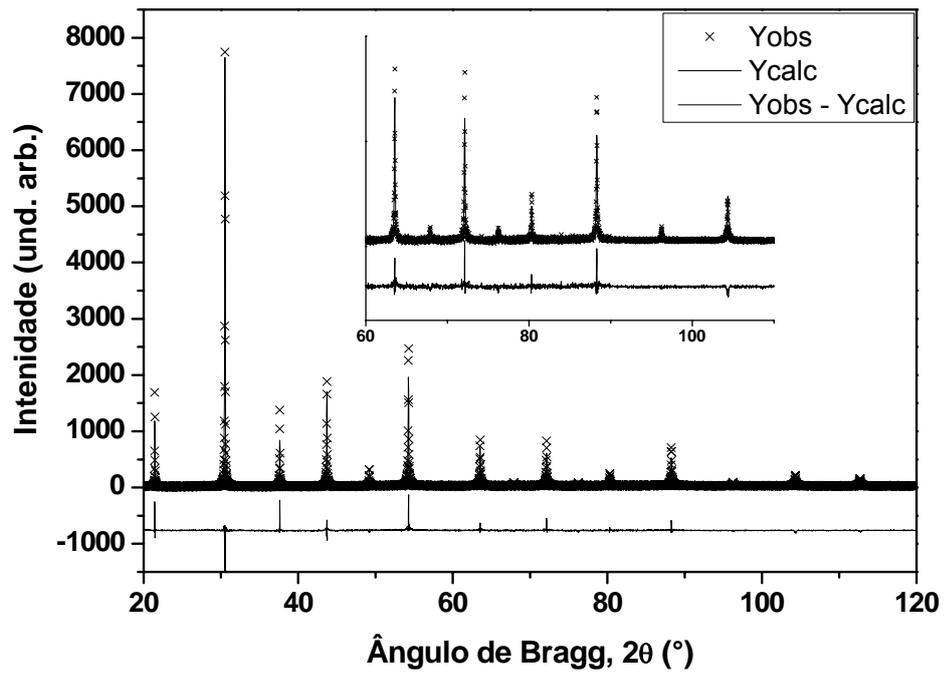


Figura 80 - Difratomogramas observado e calculado da amostra PBZT10 a 750K.

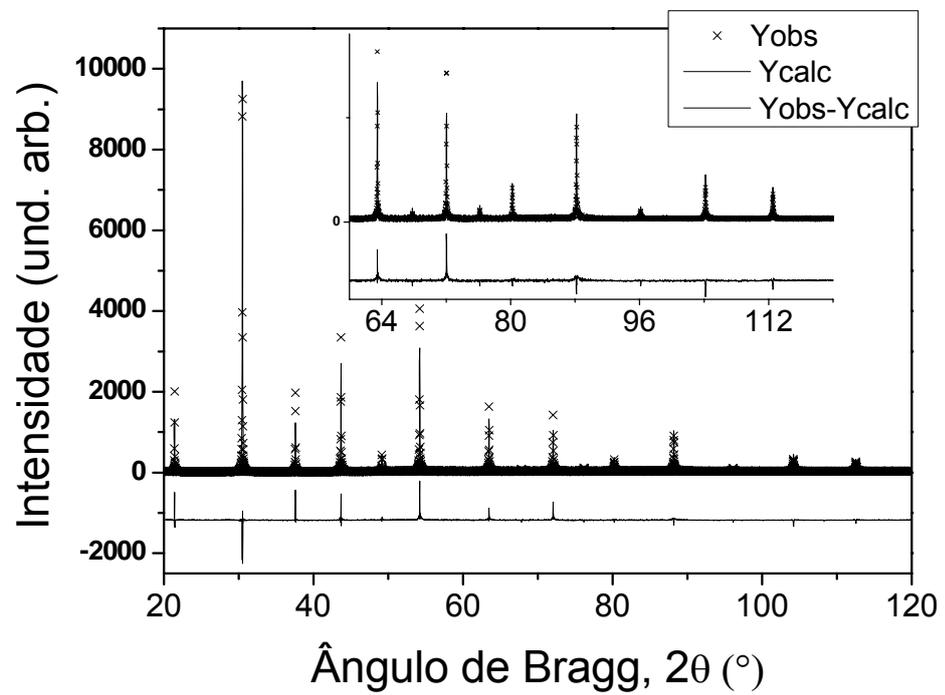


Figura 81 - Difratomogramas observado e calculado da amostra PBZT20 a 630 K.

Tabela 28 - Grupo espacial, parâmetro de cela a , razão c/a e índice discordância dos refinamentos em função da temperatura para as amostras PBZT10 e PBZT20.

Amostra	Grupo espacial	a	c/a	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
PBZT10 300K	R3c	5,78826(5)	2,466	18,1	12,5	2,21
PBZT10 750K	Pm-3m	4,10755 (3)	1	17,9	14,2	1,61
PBZT20 300K	R3c	5,79778(6)	2,461	25,5	14,8	3,27
PBZT20 630K	Pm-3m	4,111627(2)	1	19,2	13,5	2,02

Nas Figura 82 e Figura 83 são apresentados respectivamente os difratogramas de DRX das amostras PBZT30 e PBZT40. A amostra PBZT40 é caracterizada como relaxor pelas medidas dielétricas. No caso da amostra PBZT30 apesar de apresentar transição de fase difusa, a mudança de T_m com a frequência nas curvas de permissividade relativa em função da temperatura é muito sutil para se afirmar que se comporta como material relaxor. Entretanto, também não pode ser classificada como um ferroelétrico normal sendo mais adequado dizer que esta amostra encontra-se em uma região de transição entre um ferroelétrico normal e um relaxor. Os difratogramas de raios X foram coletados em temperaturas acima e abaixo da temperatura de máximo da permissividade (T_m). Como se observa, a coalescência característica das reflexões romboédricas não é observada mesmo em reflexões em altos ângulos onde esta separação é mais evidente. Os difratogramas indicam que a estrutura é cúbica abaixo e acima de T_m para as duas amostras.

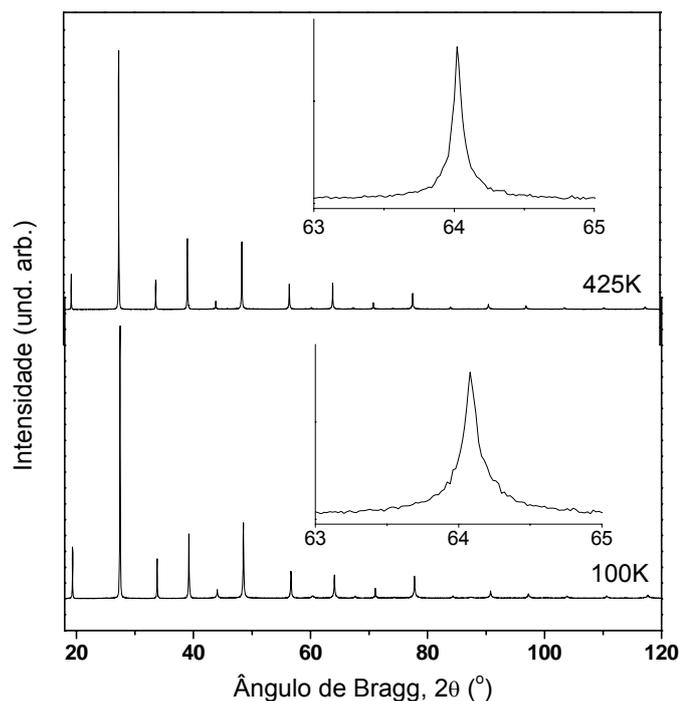


Figura 82 - Difrátogramas de DRX da amostra PBZT30 em diferentes temperaturas. Nos gráficos inseridos destaca-se a única reflexão de Bragg (220) da fase cúbica não coincidente com qualquer outra.

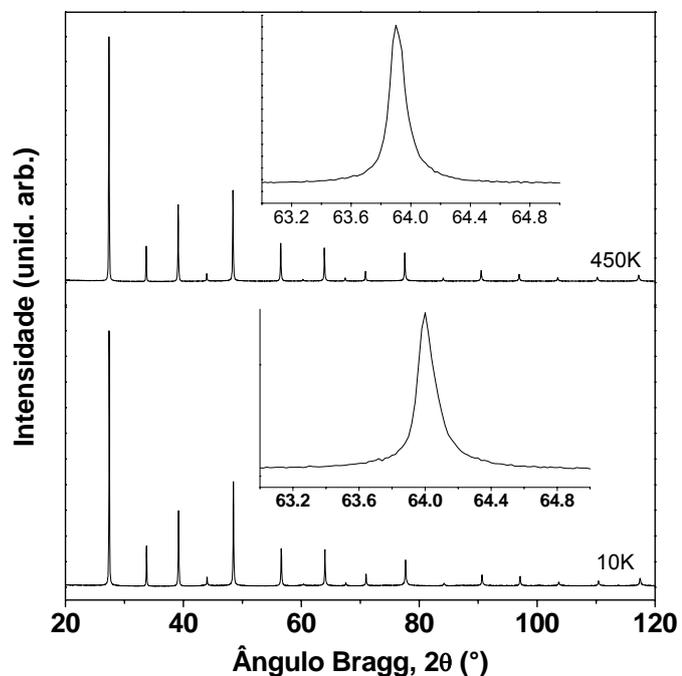


Figura 83 - Difrátogramas de DRX para a amostra PBZT40 em diferentes temperaturas. Os gráficos inseridos destacam a única reflexão de Bragg (220) da fase cúbica não coincidente com qualquer outra.

As

Figura 84 e Figura 85 apresentam em detalhes a região onde as reflexões de Bragg existentes em uma estrutura romboédrica seriam observadas. Do ponto de vista cristalográfico, as amostras permanecem com simetria cúbica, pois não apresentam transição de fase entre as temperaturas bem acima ou bem abaixo de T_m , ou seja, não é observada uma mudança na simetria durante a passagem por T_m . Este comportamento é esperado e tem sido observado na maioria dos materiais relaxores caracterizados por DRX em função da temperatura.

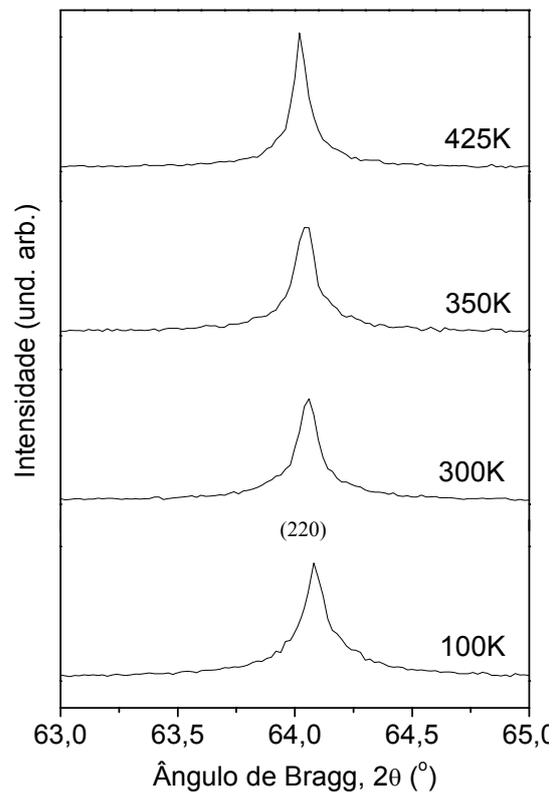


Figura 84 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT30 em diferentes temperaturas mostrando somente a reflexão de Bragg (220) da fase cúbica no intervalo 2θ entre 63 e 65° não superposta.

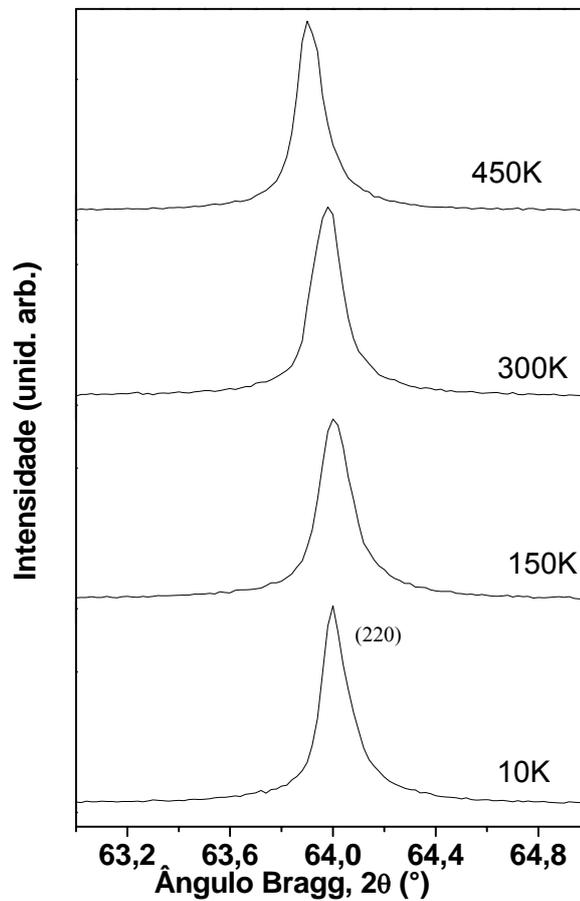


Figura 85 - Detalhe dos difratogramas de DRX para a amostra PBZT40 à diferentes temperaturas mostrando somente a reflexão de Bragg (220) da fase cúbica no intervalo 2θ entre 63 e 65° não superposta.

O comportamento das reflexões de Bragg dos planos (211) (amostra PBZT30) e (110) (amostra PBZT40) é apresentado na Figura 86. Como se observa, a largura à meia altura, e a posição destas reflexões de Bragg permanecem praticamente constante com a variação da temperatura.

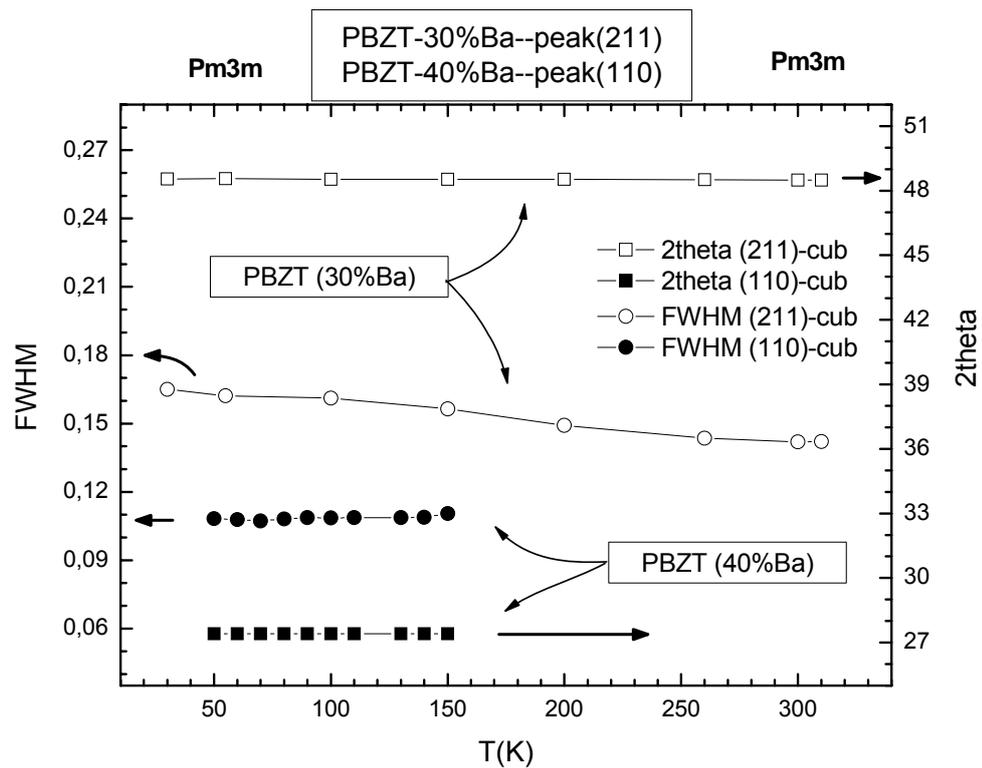


Figura 86 - Largura à meia altura (FWHM) e posição em 2θ das reflexões de Bragg dos planos (211) e (110) para a fase cúbica das amostras PBZT30 e PBZT40.

Os refinamentos das amostras PBZT30 e PBZT40 confirmaram o que foi observado nas análises qualitativas dos difratogramas. Nas **Figura 87 e**

Figura 88 são apresentados os difratogramas calculados e observados da amostra PBZT40 obtidos a 10K e a 450K. Os resultados dos refinamentos em diferentes temperaturas destas duas amostras estão resumidos nas Tabela 29 e Tabela 30. Como esperado devido à expansão térmica o parâmetro de cela a sofre um leve aumento com a temperatura para ambas as composições PBZT30 e PBZT40. A **Figura 89** ilustra o comportamento do parâmetro a .

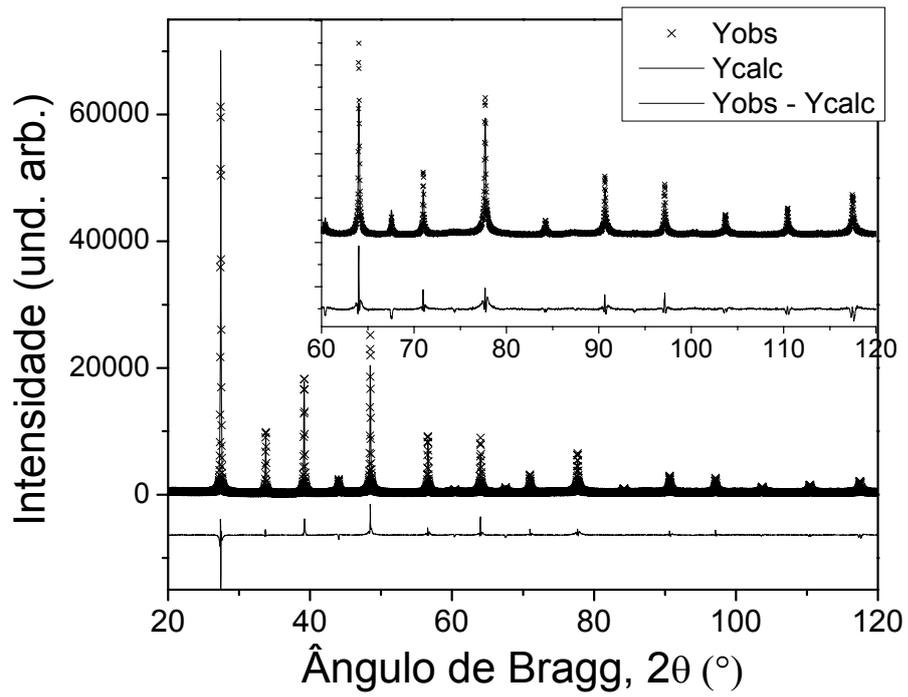


Figura 87 - Difratoogramas observado e calculado, amostra PBZT40 a 10 K.

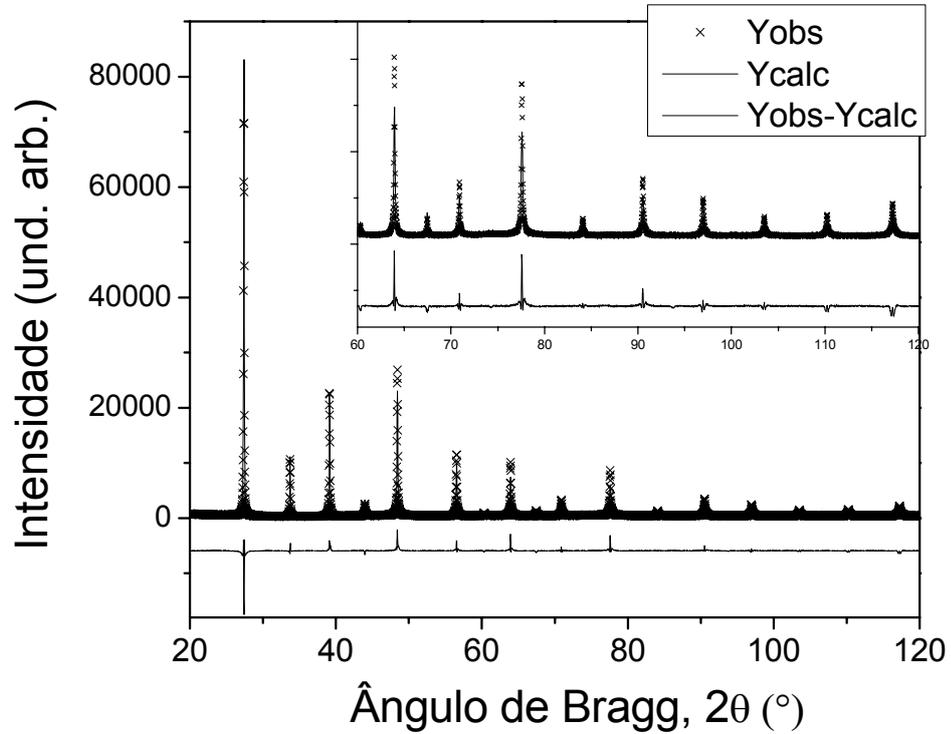


Figura 88 - Difratoogramas observado e calculado, amostra PBZT40 a 450 K.

Tabela 29 - Grupo espacial, parâmetro de cela a e índice discordância dos refinamentos para a amostra PBZT30 com a variação da temperatura.

Amostra	Grupo espacial	a	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
PBZT30 100K	Pm-3m	4,109965(4)	21,3	9,16	5,42
PBZT30 300K	Pm-3m	4,11243(3)	21,8	10,85	4,20
PBZT30 350K	Pm-3m	4,113278(3)	22,8	12,93	3,22
PBZT30 425K	Pm-3m	4,114442(3)	20,7	11,05	3,65

Tabela 30 - Grupo espacial, parâmetro de cela a e índice discordância dos refinamentos para a amostra PBZT40 em função da temperatura.

Amostra	Grupo espacial	a (Å)	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
PBZT40 10K	Pm-3m	4,11355 (2)	12,7	3,79	11,23
PBZT40 50K	Pm-3m	4,11357(2)	13,3	3,94	11,34
PBZT40 100K	Pm-3m	4,11359(2)	12,3	3,35	13,50
PBZT40 150K	Pm-3m	4,11390(2)	12,4	3,53	12,34
PBZT40 200K	Pm-3m	4,11445(2)	13,2	3,73	12,67
PBZT40 250K	Pm-3m	4,11522(2)	13,0	3,84	12,0
PBZT40 300K	Pm-3m	4,11603(2)	12,3	3,98	9,82
PBZT40 350K	Pm-3m	4,11674 (2)	10,7	4,15	7,54
PBZT40 450K	Pm-3m	4,11886(2)	11,2	3,47	10,35

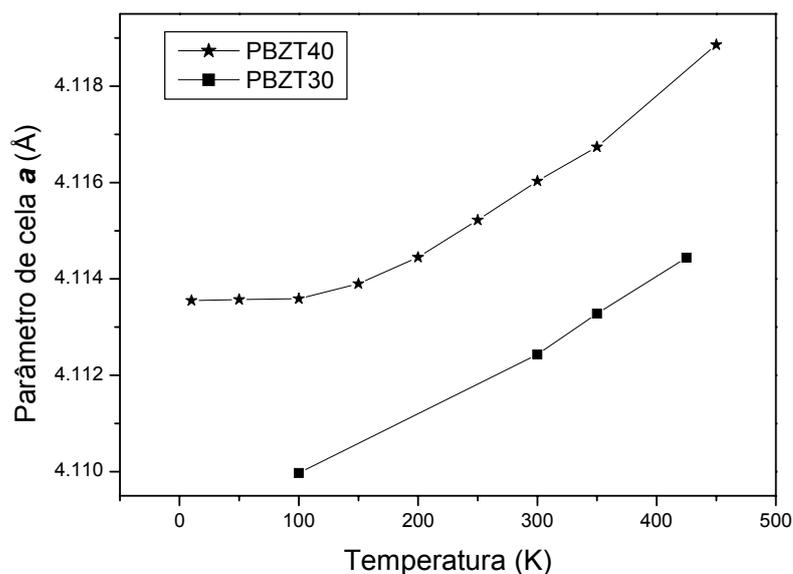


Figura 89 - Variação do parâmetro de célula a em função da temperatura para as amostras PBZT30 e PBZT40.

3.2.3.2 Análise dos dados de XAS das amostras PBZT_x em função da temperatura

Para o estudo em função da temperatura, foram escolhidas duas amostras, a composição PBZT00 que representa um material ferroelétrico normal e a composição PBZT40 que apresenta um comportamento relaxor.

A Figura 90 apresenta os espectros XANES na borda K do átomo de titânio para a amostra PBZT00 em função da temperatura. A intensidade da transição denominada de A , que caracteriza a distorção do octaedro TiO_6 , apresenta uma pequena dependência com a temperatura. Como pode ser observado na ampliação da Figura 90, à medida que a temperatura aumenta, ocorre uma leve diminuição na intensidade do transição, indicando que ocorreu uma pequena diminuição na desordem estrutural na vizinhança do átomo de titânio. Entretanto, mesmo com esta diminuição, estamos longe do que se espera para uma estrutura com um octaedro TiO_6 perfeito. Este resultado indica que o átomo de titânio, mesmo em temperaturas

onde a amostra se apresenta em sua fase paraelétrica, permanece deslocado da posição centro simétrica. Este resultado mostra, como no caso das amostras PLT_X , que a distorção local não apresenta o mesmo comportamento em relação às transformações de fase observadas por DRX em função da temperatura.

Do ponto de vista de transição de fase ferro-paraelétrica, a presença destas distorções acima e abaixo de T_C , indica que estas amostras também apresentam um certo grau de caráter da transição de fase do tipo ordem-desordem como foi observado no sistema PLT_X e em outros materiais ferroelétricos [26,36,38].

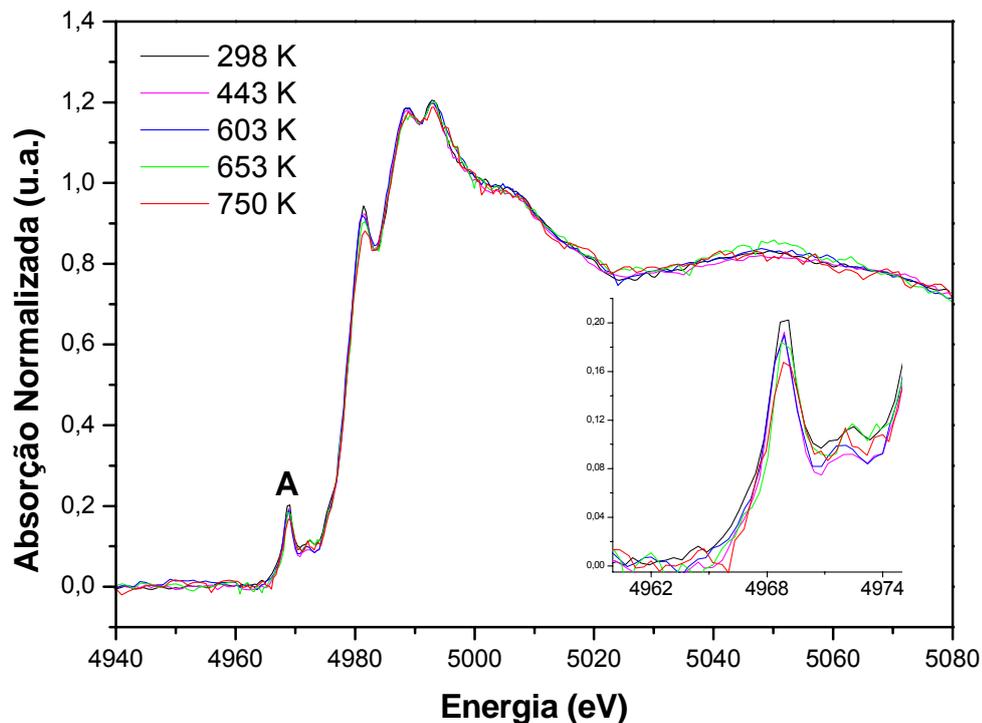


Figura 90 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PBZT00 coletados em diferentes temperaturas, acima e abaixo de T_C .

Como mostra a Figura 91, as mudanças no caso da amostra relaxora PBZT40 foram também pouco significativas com a variação da temperatura. Como pode ser observado na Figura 91, mesmo para temperaturas acima e abaixo de T_m , a distorção no sítio do titânio é sempre observada.

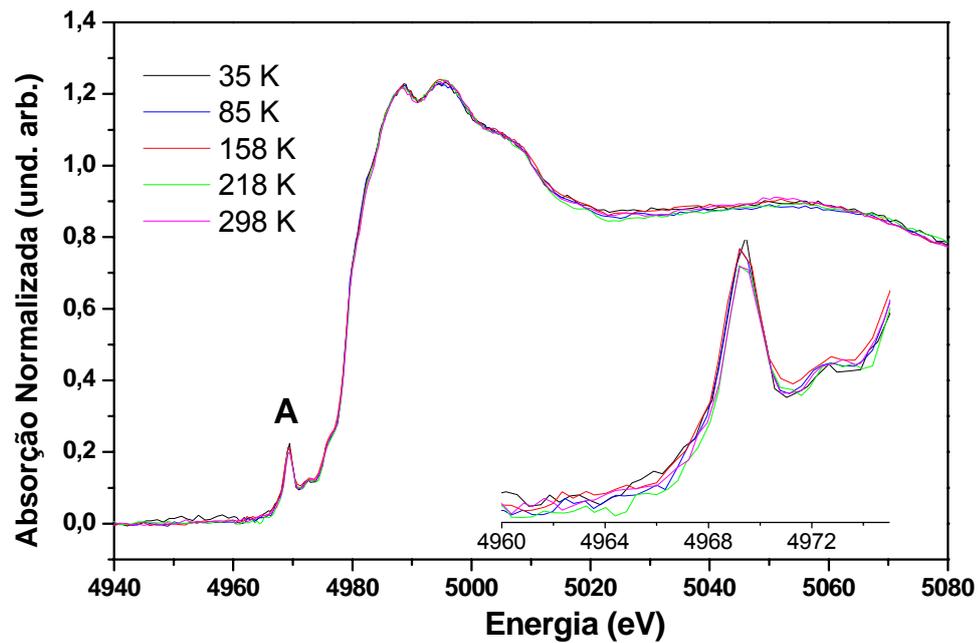


Figura 91 - Espectro XANES normalizado na borda K do átomo de titânio para a amostra PBZT40 coletados em diferentes temperaturas, acima e abaixo de T_m .

Esses resultados mostram também para o sistema PBZT a existência de desordem a nível local independente da amostra ser um material ferroelétrico normal ou relaxor bem como a fase ser romboédrica ou cúbica. Como foi observado quando da análise dos espectros XANES do sistema $PBZT_x$ em função da composição e em função da temperatura, os átomos de titânio estão deslocados na direção (111).

CAPÍTULO 4: SUMÁRIO E CONCLUSÃO

4.1 Sumário dos principais resultados

Estrutura de ordem de longo alcance em função da composição

Os resultados do estudo estrutural a longa distância nas cerâmicas PLT_x mostram que o grau de tetragonalidade diminui gradativamente com o aumento da quantidade de lantânio e apresenta uma transição de fase de tetragonal para cúbica entre as composições contendo 25 e 30% de lantânio. O difratograma da amostra contendo 30% de lantânio foi indexado e refinado como uma estrutura cúbica. Os refinamentos de DRX mostraram a existência de vacâncias somente no sítio A, as quais são introduzidas na estrutura pela substituição de um cátion bivalente (Pb^{+2}) por um trivalente (La^{+3}).

No caso das cerâmicas $PBZT_x$, as amostras contendo entre 0 e 20% de bário apresentam uma estrutura romboédrica, grupo espacial $R3c$ enquanto as amostras contendo 30 e 40% de bário apresentam uma estrutura cúbica. A estrutura romboédrica deriva de deslocamentos de íons na direção $[111]$ da estrutura perovskita ideal, formando um octaedro Zr/TiO_6 distorcido. Esta distorção diminui com o aumento da quantidade de bário.

É importante salientar que apesar de haver vários trabalhos encontrados na literatura onde a estrutura desses sistemas foi analisada, nosso estudo é um dos primeiros a apresentar uma análise completa, isto é quantitativa e em um grande número de composições. No caso do sistema $PBZT_x$, não foi encontrado na base de dados Web of Science nenhum estudo estrutural que fornecesse informações detalhadas de DRX e de XAS em função da quantidade de bário e em função da temperatura.

Estrutura da ordem de curto alcance em função da composição

De acordo com os resultados obtidos a partir da análise dos espectros XANES, os átomos de titânio encontram-se fora de sua posição ideal no octaedro TiO_6 em todas as amostras da série PLT_x , incluindo a amostra PLT30 para a qual os resultados de DRX mostraram que o octaedro TiO_6 apresenta 6 ligações Ti-O idênticas, ou seja, um octaedro regular. A estrutura a média distância apresenta pequenas modificações com o aumento da quantidade de lantânio.

A presença da borda L_{III} do lantânio logo após a borda K do titânio não permitiu a obtenção de informações estruturais quantitativas por meio da análise dos espectros EXAFS. Entretanto, a análise qualitativa desses espectros mostrou estar em bom acordo com os resultados de XANES.

Através da análise das bordas L_3 e L_2 do Ti nas amostras PLT_x foi possível confirmar os resultados obtidos na borda K do mesmo átomo: uma simetria octaédrica perfeita não é observada em nenhuma das amostras da série. As mudanças observadas nos espectros XANES da borda K do oxigênio em função da quantidade de lantânio puderam ser relacionadas a um decréscimo no grau de hibridização entre o estado 2p do O com o estado 3d do Ti e estado 6p do Pb. De acordo com a literatura, a redução da hibridização entre estes estados à medida que a quantidade de lantânio aumenta pode ser estar associada às diferenças nas propriedades ferroelétricas quando passamos do composto PLT00 ao composto PLT30.

A análise qualitativa dos espectros XANES e EXAFS na borda L_{III} do átomo de chumbo permitiu mostrar que a substituição deste átomo pelo lantânio leva a modificações na estrutura relacionada aos segundos vizinhos.

De um modo geral, os resultados de EXAFS e XANES obtidos neste trabalho estão em bom acordo com estudos estruturais de amostras PLT_x por espectroscopia Raman [56, 62]. Embora nossos resultados indiquem claramente a existência de um certo grau de desordem local no que diz respeito à amostra PLT_{30} , nenhuma conclusão pôde ser obtida a respeito da existência ou não de “agregados” apresentando uma simetria tetragonal como proposto por Tae-Yong *et.al* [56]. Os dados de XANES e EXAFS mostram somente que a ordem local e a média distância não correspondem ao modelo proposto a partir das medidas de DRX de uma estrutura média ordenada do tipo cúbica.

Em relação ao sistema $PBZT_x$, a análise dos espectros XANES mostrou que os átomos de titânio estão fora de sua posição ideal no octaedro TiO_6 em todas as amostras da série, incluindo as amostras $PBZT_{30}$ e $PBZT_{40}$ para as quais os resultados de DRX mostraram também uma estrutura cúbica.

Em resumo, os resultados de espectroscopia de absorção de raios X tanto para o sistema PLT_x como para o sistema $PBZT_x$, mostram que o grau de desordem a nível local independente de a amostra ser um material ferroelétrico normal ou relaxor e se sua estrutura cristalina a longa distância ser de alta ou baixa simetria. Entretanto, o comportamento da desordem local com a composição não é o mesmo nos dois sistemas. No caso do sistema PLT_x , o grau de desordem local diminui com a incorporação do lantânio enquanto para as amostras do sistema $PBZT_x$ não sofre qualquer alteração significativa com a concentração de bário. Essa diferença de comportamento pode estar associada ao fato de que no caso das amostras PLT_x o deslocamento do átomo de titânio ser na direção [001] enquanto no sistema $PBZT_x$ ser na direção [111]. Uma outra explicação seria a maneira pela qual os octaedros

TiO₆ são afetados pela substituição do átomo de chumbo pelo átomo de lantânio e pelo átomo de bário. Apesar de já ter sido mostrado que a existência de vacâncias, como no caso do sistema PLT_x, não é um fator preponderante no processo de passagem de um ferroelétrico normal para um ferroelétrico relaxor, de acordo com os resultados de XANES nas bordas L_{3,2} do átomo de titânio das amostras do sistema PLT_x, sua existência produz efeitos significativos ao nível da estrutura local.

Assim, os resultados de espectroscopia de absorção mostram que a substituição do átomo de Pb pelo átomo de La causa na estrutura do sistema PLT_x mudanças mais significativas na ordem local do átomo de titânio representada pelo octaedro TiO₆ enquanto a substituição do átomo de Pb pelo átomo de Ba causa na estrutura do sistema PBZT_x mudanças mais significativas na ordem a médio alcance.

Em ambos os sistemas, embora os resultados de XAS e DRX pareçam ser aparentemente incompatíveis, principalmente para as amostras relaxoras, as diferenças observadas estão associadas à capacidade das técnicas em detectar ou não esta desordem ao nível local. Para entender porque com a técnica de XAS é possível visualizar o grau de desordem nos octaedros TiO₆, nós devemos comparar a escala de tempo das medidas. Para observar processos de desordem dinâmica e rápida, a escala de tempo característica da medida deve ser menor que a escala de tempo no qual o sistema muda. O tempo característico da medida do espectro de absorção é da ordem de 10⁻¹⁵s comparável ao da espectroscopia Raman que é da ordem de 10⁻¹⁰s [39]. Assim, a técnica de XAS apresenta uma melhor habilidade em detectar tais distorções quando comparadas a esta técnica. Com relação a técnica de difração de raios X, a incapacidade em detectar tais distorções locais advém do modelo estrutural assumido nos refinamentos, um modelo periódico onde distorções em nível local não

são consideradas. Assim, através da técnica de XAS observamos sempre que existe um certo grau de desordem local enquanto as medidas de DRX mostram um processo de transição de uma fase de menor simetria (tetragonal ou romboédrica) para uma fase de maior simetria, como a estrutura cúbica.

Estrutura de ordem de longo alcance em função da temperatura

Em temperaturas abaixo da transição de fase, a estrutura cristalográfica da amostra PLT20, um ferroelétrico normal, foi caracterizada como sendo tetragonal enquanto em temperaturas acima de T_C a estrutura foi caracterizada como sendo cúbica. Os resultados do refinamento da amostra PLT30, um ferroelétrico relaxor, mostraram que a estrutura é tetragonal na temperatura de 93 K (abaixo de T_m) e cúbica para as temperaturas de 183 K (abaixo de T_m), 243 K (acima de T_m) e ambiente (acima de T_m). É importante ressaltar que o fato da estrutura mesmo bem abaixo de T_m ser caracterizada como tetragonal não é um fato normal entre os materiais relaxores [4]. Medidas de DRX em diferentes materiais relaxores não detectam qualquer mudança na simetria a longa distância, mesmo em temperaturas muito abaixo de T_m .

Em relação às amostras do sistema $PBZT_x$, em temperaturas abaixo de T_C nas amostras que apresentam um comportamento ferroelétrico normal, a estrutura foi caracterizada como sendo romboédrica. Em temperaturas acima de T_C , a estrutura foi caracterizada como sendo cúbica. Em contraste com os resultados obtidos com a amostra relaxora do sistema PLT (PLT30), o refinamento das amostras PBZT30 e PBZT40 mostrou que a estrutura é cúbica em todas as temperaturas, mesmo para temperaturas muito abaixo de T_m .

Estrutura de ordem de curto alcance em função da temperatura

Em ambos os sistemas, a análise dos dados de XAS mostrou que acima e abaixo da temperatura de transição de fase a estrutura local em torno do átomo de titânio não apresenta mudanças significativas, ou seja, sempre existe um grau de distorção local. Como observado quando do estudo em função da composição, estes resultados mostram que a estrutura local em torno do átomo de titânio não depende da fase cristalográfica e da amostra ser ou não relaxada. O fato, da distorção persistir na fase cúbica, mostra que as interações de longo alcance não são a causa principal das distorções locais. Como tem sido relatado em outros compostos ferroelétricos, o tipo da transição de fase nas amostras não relaxadas destes dois sistemas não pode ser classificado como puramente do tipo deslocamento, mas possuindo também um certo caráter de ordem-desordem.

4.2 Relação entre as propriedades ferroelétricas e a estrutura local, a média e a longa distância

Após este sumário, contendo os principais resultados estruturais obtidos para ambos os sistemas estudados, correlacionou-se com as propriedades elétricas apresentadas por este conjunto de amostras.

No caso das amostras consideradas ferroelétricos normais, abaixo de T_C , os resultados de DRX e XAS são coerentes pois, mostra respectivamente a existência de uma estrutura de menor simetria (tetragonal ou romboédrica) onde o átomo de titânio está fora de sua posição centro simétrica. Acima de T_C , os resultados de XAS mostram a mesma situação observada abaixo de T_C enquanto os resultados de DRX mostram que a estrutura é cúbica. A não observação de desordem a nível local pela

técnica de DRX não significa que ela não existe, ela simplesmente não pode ser observada neste caso como mostram diferentes resultados presentes na literatura. Do ponto de vista das propriedades elétricas, abaixo de T_C temos a existência de domínios ferroelétricos formados a partir de uma estrutura de menor simetria. Acima de T_C , a existência de dipolos elétricos, arranjados de maneira aleatória (desordem local) acabaria por cancelar o caracter ferroelétrico da amostra resultando em uma fase paraelétrica. Assim, para estas amostras, podemos dizer que os resultados estruturais são coerentes com as propriedades elétricas que elas apresentam. É preciso lembrar que este processo de desordem é dinâmico e não somente estático principalmente em alta temperatura.

No caso das amostras relaxoras (PLT30 e PBZT40), a dificuldade de se fazer essa correlação é maior devido ao fato de não haver um consenso na literatura sobre qual o modelo mais apropriado que descreve este comportamento. Entretanto, recentemente, o modelo que propõe a existência de nanodomínios ferroelétricos imersos em matriz de maior simetria parece ser o que melhor descreve o comportamento dos ferroelétricos relaxores e tem sido aceito por um grande número de pesquisadores [4,16-18]. Neste modelo, em temperaturas acima de T_m , existem nanodomínios com estrutura de menor simetria da ordem de alguns nanômetros imersos em uma matriz de maior simetria (cúbica). A medida que a temperatura diminui para valores abaixo de T_m , estes nanodomínios “crescem” ou ocorre um aumento do grau de correlação entre eles sem apresentarem entretanto um tamanho ou grau de correlação suficientes para serem considerados como os tradicionais domínios ferroelétricos.

Acima de T_m , os resultados de XAS mostram para ambos os sistemas que o átomo de titânio permanece fora do centro de simetria do octaedro TiO_6 . Os dados de DRX apresentam uma estrutura que na média seria cúbica pelos fatos já destacados. De acordo com o modelo descrito anteriormente, acima de T_m existe uma matriz de maior simetria (não necessariamente cúbica) e regiões de menor simetria, os nanodomínios ou “*agregados*” formados por uma certa quantidade de celas unitárias. Os dados de XAS estão em bom acordo com este modelo pois, se existisse uma “matriz” realmente cúbica com uma pequena quantidade destes “*agregados*”, na média, dever-se-ia observar um espectro mais próximo de uma estrutura cúbica, como na amostra $SrTiO_3$. Como os nanodomínios são formados por uma estrutura de menor simetria, do ponto de vista da ordem local, tanto na matriz como nos *agregados*, o átomo de titânio está sempre em uma posição não centro-simétrica.

Quando se analisa a situação a temperaturas bem abaixo de T_m , o modelo para as amostras relaxoras diz que estes nanodomínios se mantem, ainda na ordem de alguns nanômetros, ou seja, não existe alteração do ponto de vista estrutural a curta e longa distância da amostra como um todo. Os dados de XAS estão em bom acordo com este modelo pois, abaixo de T_m , em ambos os sistemas, o átomo de titânio permanece deslocado do centro de simetria da cela unitária e como somente a ordem local e média são sondadas (distâncias menores que 1nm), o “crescimento” destes nanodomínios não leva a nenhuma modificação nos espectros XANES e EXAFS. Com relação aos resultados de DRX, eles estão em bom acordo no caso da amostra PBZT40 onde nenhuma modificação de ordem estrutural a longa distância foi observada. Entretanto, para a amostra PLT30, surpreendentemente, uma tendência de passagem de uma estrutura cúbica para uma estrutura tetragonal foi observada. Tanto

os dados de XAS como os de DRX não permitem dizer se este fato está associado a um maior ordenamento e/ou “crescimento” dos nanodomínios em uma escala “detectável” pela difração de raios X. Uma outra hipótese seria que devido às peculiaridades da estrutura das amostras PLT_X e ao “congelamento” dos átomos em certas posições, levaria à observação de uma estrutura de menor simetria, a estrutura tetragonal. Para poder verificar qual das hipóteses seria a mais correta, outras medidas de DRX de maior resolução bem como o uso de outras técnicas de caracterização estrutural seriam necessárias.

4.3 CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Acredita-se que o objetivo de caracterizar estruturalmente sistemas ferroelétricos que apresentam uma estrutura complexa como o sistema PLT_X e o sistema $PBZT_X$ foram alcançados com sucesso. O uso simultâneo das técnicas de DRX e XAS mostrou ser interessante e complementar. Através do uso destas duas técnicas, resultados ainda não presentes na literatura especializada foram obtidos.

Apesar de encontrarmos pontos de concordância na tentativa de correlacionar estas informações estruturais com as propriedades elétricas apresentadas por este conjunto de amostras, fica claro que para se chegar a resultados mais conclusivos, principalmente no que tange às amostras relaxoras, outras técnicas de caracterização estrutural como, por exemplo, a técnica da Função de Distribuição de Pares (PDF), deve ser utilizada.

Como propostas de trabalhos futuros, a análise da estrutura a longa distância das amostras $PBZT_X$ por difração de nêutrons poderia confirmar os resultados

obtidos usando difração de raios X. A difração de nêutrons mostrou ser a melhor técnica quando da análise de sistemas semelhantes, como o sistema PZT_X [63].

Acredita-se também ser interessante comparar os efeitos do ponto de vista estrutural de substituir átomos isovalentes e heterovalentes em uma mesma matriz, por exemplo, uma matriz PZT_X com substituição do átomo de chumbo pelo átomo de lantânio e bário ou outro átomo divalente.

O estudo estrutural de materiais que apresentam uma transição de fase difusa mas não são relaxores seria também de muito interesse se outras técnicas fossem utilizadas em conjunto com as técnicas de DRX e XAS.

REFERÊNCIAS

- [1] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [2] R.C. Buchanan : *Ceramic Materials for Electronics*, 2nd edn. (Marcel Dekker, New York 1991).
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, “*Piezoelectric Ceramics*”, Academic Press, London e New York, 1971.
- [4] G. A. Samara, *Solid State Physics*, v. 56, p. 239, 2001 e referências inseridas.
- [5] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, v. 76, p. 241, 1987.
- [6] G. Li and G. Haertling, *Ferroelectrics*, v. 166, p. 31, 1994.
- [7] J. Handerek, M. Adamczyk, Z. Ujma, *Ferroelectrics*, 233(3-4), p. 253, 1999.
- [8] E. N. Moreira, “*Transição de fase difusa e comportamento relaxor em materiais ferroelétricos cerâmicos*”, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 1996.
- [9] H. M. O’Byryan Jr, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56 (7), 385, 1973.
- [10] Y. Yacobi, B. Rechav, N. Sicro, E. A. Stern, J. J. Rehr, B. Ravel, *Physica B*, v. 208&209, p. 259, 1995.
- [11] B. Ravel, E. A. Stern, *Physica B*, v. 208&209, p. 316, 1995.
- [12] M. E. Lines, A. M. Glass, “*Principles and applications of Ferroelectrics and Related Materials*”, Oxford University Press, Oxford, 1977.
- [13] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, S. N. Popv, *Soviet Physics-Solid State*, v. 2, n.11, p. 2584, 1961.
- [14] Oliveira, Mario José de. *Termodinâmica*, São Paulo: Editora Livraria da Física, Brasil, 2005.
- [15] G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, A. I. Sokolov, “*Ferroelectrics and Related Materials*”, Gordon and Breach Science, New York, ©1984.
- [16] D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang, L. Eric Cross, M. Wuttig, *Phys. Rev. B*, 43, p. 8316, 1991.
- [17] E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, S. B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* 74, p. 1681, 1995.
- [18] V. Westhal, W. Kleemann, M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* 68, p. 847, 1992.
- [19] K. Binder, A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.*, v. 58, p. 801, 1986.
- [20] U. T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl, *Advances in Physics*, v. 39, p. 405, 1990.
- [21] B. E. Vugmeister, M. D. Glinchuk, *Rev. Mod. Phys.*, v. 62, p. 993, 1990 e referências inseridas.
- [22] G. A. Samara, *Ferroelectrics*, v. 117, p. 347, 1991 e referências inseridas.
- [23] G. Burns, F. H. Dacol, *Solid St. Commun.*, v. 48, p. 853, 1983; *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 2527, 1983.
- [24] G. Burns, *Phase Transitions*, v. 5, p. 261, 1985 e referências inseridas.
- [25] G. Shirane, J. D. Axé, J. Harada, J. P. Remeika, *Phys. Rev. B*, v. 2, p. 155-9, 1970.
- [26] N. Sicon, B. Ravel, Y. Yacoby, E. A. Stern, F. Dogan, L. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 13168, 1994.
- [27] S. A. Mabud, A. M. Glazer, *Applied Cryst.*, v. 12, p. 49-53, 1979.
- [28] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, *Solid Stade Commun.*, v. 6, p. 715, 1968.

- [29] A. M. Guitet, M. Lambert, A. Guinier, *Solid State Commun.*, v. 12, p. 1053, 1973.
- [30] Y. Yacoby, S. Just, *Solid State Commun.*, v. 15, p. 715, 1974.
- [31] Y. Yacoby, *Z. Phys. B*, v. 31, p. 275, 1978.
- [32] Y. Yacoby, *Z. Phys. B*, v. 41, p. 269, 1981.
- [33] H. Vogt, H. Uwe, *Phys. Rev. B*, v. 29, p. 1030, 1984.
- [34] F. Gervais, *Ferroelectrics*, v. 53, p. 91, 1984.
- [35] G. Burns, F. Dacol, *Ferroelectrics*, v. 37, p. 661, 1981.
- [36] O. Hanske-Petitpierre, Y. Yacoby, J. Mustre De Leon, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys Rev. B*, v. 44, n.13, p. 6700, 1991.
- [37] B. Ravel, N. Sicon, Y. Yacoby, E. A. Stern, F. Dogan, J. J. Rehr, *Ferroelectrics*, v. 164, p. 265, 1995.
- [38] B. Ravel, E. A. Stern, R. I. Vedrinskii, V. Kraizman, *Ferroelectrics*, v. 206-207, p. 407, 1998.
- [39] E. A. Stern, Y. Yacoby, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, n. 10, p. 1449, 1996.
- [40] T. Miyanaga, D. Diop, S. I. Ikeda, H. Kon, *Ferroelectrics*, v. 274, p. 41, 2002.
- [41] A. D. Bruce, B. A. Cowley, *In Structural Phase Transitions Taylor and Frandis*, London, 1981, p. 278.
- [42] R. J. Nelmes, R. O. Pilitz, W. F. Kuhs, Z. Tun, R. Restori, *Ferroelectrics*, v. 108, p. 165-170, 1990.
- [43] H. P. Soon, J. M. Xue, L. Wang^a, *J. Appl. Phys.*, v. 95, n. 9, p. 4981, 2004.
- [44] K. Keizer, G. J. Lansink, A. J. Burggraaf, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 39, n. 1, p. 59, 1978.
- [45] D. Garcia, J. A Eiras, *Ferroelectrics*, v. 123, p. 51, 1991.
- [46] S. Bhaskar, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, *Appl. Phys. Lett.*, v. 80, n. 21, p. 3997, 2002.
- [47] J. F. Scott, C. A. Araujo, *Science*, v. 246, p. 1400, 1989.
- [48] S. Nomura, K. Uchino, *Ferroelctrics*, v. 50, p. 197, 1983.
- [49] K. Uchino, Y. Tsuchiya, S. Nmura, T. Sato, H. Ishikawa, O. Ikeda, *Appl. Opt.*, v.20, p.3077, 1981.
- [50] M. H. Francombe, *Thin Solid Films*, v. 13, p. 413, 1972.
- [51] S. Ballandras, S. Basrour, L. Robert, S. Megtert, P. Blind, M. Rouillay, P. Bernède, W. Daniau., *Sens. Actuators, A*, v. 58, p. 265, 1997.
- [52] T. S. Shrout A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bul.*, v. 66, p. 704, 1987.
- [53] D. Hennings, G. Rosenste, *Mater. Res. Bull.*, v. 7, p. 1505, 1972.
- [54] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, p. 751, 1976.
- [55] K. Tae-Yong, M. J. Hyun, *Appl. Phys. Lett.*, v. 77, p. 3824, 2000.
- [56] K. Tae-Yong, H. M. Jang, S. M. Cho, *J. Appl. Phys.*, v. 91, p. 336, 2002.
- [57] J. F. Meng, G. T. Zou, J. P. Li, Q. L. Cui, X. H. Wang, Z. C. Wang, M. Y. Zhao, *Solid State Communications*, v. 90, n. 10, p. 643-645, 1994.
- [58] L. A. Bassora, J. A. Eiras, *Ferroelectrics*, v. 223, n. 1-4, p. 285-292, 1999.
- [59] X. Dai, A. Xu, D. Viehland, *J. Appl. Phys.*, v. 51, p. 4356, 1996.
- [60] D. Hennings, *Mater. Res. Bull.*, v. 6, p. 329, 1971.
- [61] K. Keizer, J. Bouwama, A. Burggraaf, *J. Phys. Status Solid*, A35, n. 281, 1976.
- [62] E. C. S. Tavares, P. S. Pizani, J. A. Eiras, *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, p. 897, 1998.
- [63] A. M. Glazer, S. A. Mabud, *Acta Cryst. B*, v. 34, p. 1070-1074, 1978.

- [64] D. L. Corkert, A. M. Glazer, R. W. Whatmore, A. Stallard, F. Fauth, *J. Phys. Condens. Matter*, v. 10, p. 6251, 1998.
- [65] S. K. Streiffer, C. B. Parker, A. E. Romanov, M. J. Lefevre, L. Zhao, J. S. Speck, W. Pompe, C. M. Foster, G. R. Bai, *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 5, p. 2742, 1997.
- [66] H. D. Megaw, C. N. W. Darlington, *Acta Crystallogr.*, A31, p.161–73, 1975.
- [67] K. Yoon; Y. W. Kim, *J. Materials Science Letters*, v. 17, p. 159-162, 1998.
- [68] T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 14, p. 168, 1959.
- [69] G. H. Jonker, R. Juarez, A. J. Burggraaf, C. G. F. Stenger, *Ferroelectrics*, v. 24, n. 1-4, p. 293-296, 1980.
- [70] Z. Ujma, M. Adamczyk, J. Handerek, *J. European Ceramic Society*, v. 18, p. 2201-2207, 1998.
- [71] G. F. Gonçalves, E. N. Moreira, P. Gallo, J. A. Eiras, D. Garcia, *Cerâmica, Brasil*, n. 277, p. 541, 1996
- [72] C. O. P. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, Y. P. Mascarenhas, *Cerâmica, Brasil*, v. 36, n. 241, p. 17, 1990.
- [73] Mulgrave (Victori-Austrália), *Varian Austrália Pty Ltd. Liberty II Analytical Methods book: manual de equipamento*. Mulgrave, Victoria-Austrália, 1996. Cap. 1.
- [74] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, v. 2, p. 65, 1969.
- [75] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS “*Generalized Structure Analysis System*”, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 1996.
- [76] R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, *Solid State Commun.*, v. 54, p. 721, 1985.
- [77] D. Rez, P. Rez, I. Grant, *Acta Crystallogr.*, A50, p. 481, 1994.
- [78] J. R. Carvajal 2005 *Fullprof. A Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis Program Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France*.
- [79] A. Michalowicz, *J. Phys. IV*, v. 7, C2-235, 1997.
- [80] 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, Hasnain, S. S., Ed.; Ellis Horwood: New York, 1991, p. 752. Conference 2002, in press.
- [81] A. Michalowicz; V. Noinville, In Gallad 2.0 code, LURE, Orsay, France, 1992.
- [82] J. D. Fabris, J. M. D. Coey, W. da N. Mussel, *Magnetic soils from mafic lithodomains in Brazil. Hyperfine Interactions*, v. 113, p. 249-258, 1998.
- [83] R. V. Veddrinskii, V. L. Kraizman, A. A. Novakovich, PH. Demekhin, S. V. Urazhdin, *J. Phys. Condens. Matter*, v. 10, p. 9561, 1998.
- [84] A. L. Ankudinov, B. Ravel, S. D. Conradson, J. Rehr, *J. Phys. Rev. B*, v. 58, p. 7565, 1998,
- [85] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, p. 621, 2000.
- [86] S. Teslic, T. Egami, D. Viehland, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, p.1537, 1996.
- [87] T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, D. Viehland, S. Vakhrushev, *Ferroelectrics*, v. 199, p. 103, 1997.
- [88] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnic, S. A. Ivanov, I. D. Brown, *Acta Crystallogr.*, B51, p. 942, 1995.
- [89] Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin, *NanoStructured Materials* 9, 355, 1997.
- [90] R. Ruus, A. Kikas, A. Saar, A. Ausmees, E. Nommiste, J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, I. Martinson, *Solid state Comm.* 104, p. 199, 1997.

- [91] R. S. Liu, Y. C. Cheng, J. M. Chen, R.G. Liu, J. L. Wang, J. C. Tsai, M. Y. Hsu, *Materials Letters*, 37, p. 285, 1998.
- [92] K. Asokan, J. C. Jan, J. W. Chiou, W. F. Pong, M. H. Tsai, H. L. Shih, H. Y. Chen, H. C. Hsueh, C. C. Chuang, Y. K. Chang, Y. Y. Chen, I. N. Lin, *Journal of Phys.: Condens. Matter*, 13, p. 11087, 2001.
- [93] J. C. Jan, K. P. Krishna Kumar, J. W. Chiou, H. M. Tsai, H. L. Shih, H. C. Hsueh, S. C. Ray, K. Asokan, W. F. Pong, *Applied Physics Letters*, 83, p. 3311, 2003.
- [94] K. Asokan, J. C. Jan, J. W. Chiou, W. F. Pong, H. M. Tsai, Y. K. Chang, Y. Y. Chen, H. H. Hsieh, H. J. Lin, Y. W. Yang, L. J. Lai, I. N. Lin, *Journal of Solids State Chemistry*, 177, p. 2639 2004.
- [95] S. O. Kucheyev, T. van Bauren, T. F. Baumann, J. H. Satcher. Jr, T. M. Willey, R. W. Meulenberg, T. E. Felter, J. F. Poco, S. A. Gammon, L. J. Terminello, *Phys. Rev. B*, 69, p. 245102, 2004.
- [96] P. Nachimuthu, S. Thevuthasan, E. M. Adams, W. J. Weber, B. D. Begg, B. S. Mun, D. K. Shuh, D. W. Lindle, E. M. Gullikson, R. C. C. Perera, *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 109, p. 1337, 2005.
- [97] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, 41, p. 928, 1990.
- [98] R. Brydson, H. Sauer, W. Angel, J. M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, H. Kuroda, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1, p. 797, 1989.
- [99] J. P. Crocombette, F. Jollet, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6, p. 10811, 1994.
- [100] H. Miyazawa, E. Natori, S. Miyashita, T. Shimoda, F. Ishii, T. Oguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, p. 5679, 2000.
- [101] S. R. de Lazaro, E. Longo, A. Beltran, J. R. Sambrano, *Quimica Nova*, 28, p. 10, 2005.

- *O fenômeno da Ferroeletricidade*

O comportamento dos materiais dielétricos sob a ação de um campo elétrico externo é determinado pela configuração de seus dipolos elétricos microscópicos. Esses dipolos podem ser permanentes, ou induzidos pelo campo elétrico externo, sendo produzidos pela separação entre as cargas positivas dos núcleos e as negativas dos elétrons, nos átomos, íons ou moléculas que compõem o material. Os materiais que possuem dipolos permanentes são chamados de polares, enquanto aqueles que não têm dipolos permanentes são os materiais não-polares.

A polarização da fase polar é definida como o momento de dipolo por unidade de volume nessa fase, ou seja: $P = \frac{qd}{V}$; sendo q a carga do íon deslocado, d o deslocamento e V o volume da célula unitária.

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico, a polarização se relaciona com o deslocamento elétrico devido à aplicação desse campo na forma: $D = E + 4\pi P = \varepsilon E$ (CGS), sendo ε a constante dielétrica do material, E o campo elétrico aplicado e P a polarização. A constante dielétrica é por sua vez definida como: $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$, sendo $\chi = P/E$ a susceptibilidade dielétrica. Para dielétricos isotrópicos ε e χ são escalares. As perdas de energia que ocorrem no dielétrico são consideradas quando expressamos a permissividade dielétrica nas partes real e imaginária, na forma: $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Assim pode-se escrever uma importante figura de mérito para as perdas dielétricas de um material como segue:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Do ponto de vista geométrico, os sólidos com estrutura cristalina são geralmente classificados em 14 tipos de redes cristalinas, os quais são agrupados em sete sistemas: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Estes sistemas são subdivididos em grupos pontuais de acordo com sua simetria com relação a um ponto. Existem 32 classes de cristais (grupos pontuais), das quais 11 são centro-simétricas e não podem exibir propriedades polares. As 21 restantes sem centro de simetria podem possuir um ou mais eixos polares, destas classes, 20 apresentam propriedades piezoelétricas. Destas 20 classes, 10 apresentam um único eixo polar e, portanto apresentam uma polarização espontânea (dipolos permanentes) ou momento de dipolo elétrico por unidade de volume, mesmo na ausência de um campo elétrico. Os cristais pertencentes a estas 10 classes são conhecidos como piroelétricos, por terem a polarização intrínseca modificada em função da temperatura.

Os cristais ferroelétricos, pertencentes à família dos piroelétricos, exibem uma propriedade adicional, a direção da polarização espontânea pode ser revertida pela aplicação de campo elétrico. Assim, pode-se definir de uma forma simplificada um cristal ferroelétrico como “aquele cristal que apresenta polarização espontânea reversível e exibe um ciclo de histerese dielétrica em certo intervalo de temperatura”

A característica principal desta definição é a reversibilidade da polarização, sendo esta uma das principais razões pela qual um ferroelétrico

apresenta um ciclo de histerese de polarização (ou deslocamento elétrico) em função do campo elétrico.

O comportamento dos ferroelétricos na região de temperatura onde o cristal exibe polarização espontânea é em grande parte determinado pela sua estrutura de domínios. Os cristais ferroelétricos são divididos em regiões (domínios) com orientações do vetor polarização espontânea diferentes. A causa da formação destes domínios pode ser explicada qualitativamente da seguinte maneira: se um cristal homogêneo é polarizado espontaneamente, as cargas que aparecem sobre sua superfície induzem um campo elétrico, denominado campo de depolarização. A quebra do cristal em domínios leva a um decréscimo do campo de depolarização e a energia associada a ele, é uma situação energeticamente mais favorável. Entretanto, à medida que o cristal quebra-se em domínios, a energia necessária para manter as paredes entre os domínios aumenta. Portanto, a estrutura de domínios é determinada pelo balanço entre estes dois fatores [1]

A Figura 1 ilustra um esquema da estrutura de domínios para uma cerâmica. Em cada grão existe uma estrutura de domínios e devido à distribuição aleatória dos grãos cristalinos no material a polarização espontânea resultante é nula. Com a aplicação de um campo elétrico *dc* os domínios podem ser rearranjados de forma a se alinharem à direção do campo. Após a remoção deste, uma polarização remanescente é mantida no material.

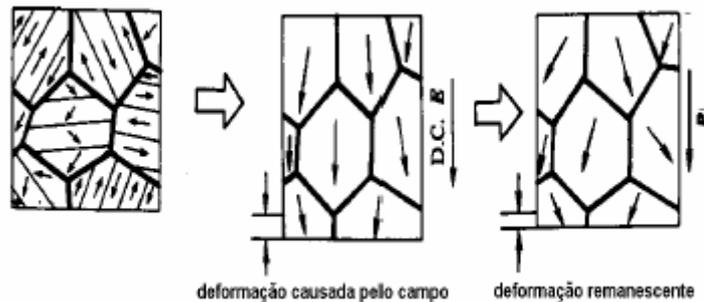


Figura 1 - Representação esquemática dos domínios ferroelétricos em uma cerâmica, antes de aplicação de campo (a), durante (b) e depois de retirado o campo (c) [2].

O ciclo de histerese ferroelétrica pode ser descrito de forma esquemática pela curva *CBDFGHBC* da Figura 2. Em campos elétricos de baixa intensidade a dependência da polarização com o campo é linear, segmento *AO* (Figura 2), nesta região os deslocamentos das paredes de domínios são reversíveis quando o campo é retirado. Aumentando o campo começa a nucleação de novos domínios, os deslocamentos das paredes se tornam irreversíveis e a polarização não cresce de forma linear. Em um certo valor de intensidade do campo correspondente ao ponto *B*, o cristal torna-se como um único domínio e a chamada saturação ocorre. Se o campo é aumentado ainda mais, a polarização total do cristal continua aumentando devido ao aumento da polarização induzida (região *BC*). A curva *OABC* é chamada de ramo inicial do ciclo de histerese. Quando o campo é diminuído após alcançar a saturação, a polarização do cristal segue a curva *CBD* e não retorna pelo caminho inicial (*CBA*) e o cristal permanece polarizado. A magnitude da polarização é definida pelo segmento de reta *OD* e é conhecido como polarização remanescente. Pela extrapolação da reta *CB* sobre o eixo *Y* é obtido o segmento *OK*, que é aproximadamente igual a polarização espontânea. Invertendo-se a polarização do

campo a polarização decrescerá, mudando de sinal em certo valor de campo até alcançar novamente a saturação (segmento DFG). A intensidade de campo definida pelo segmento de reta OF , o qual a polarização é igual a zero é chamado campo coercitivo [1].

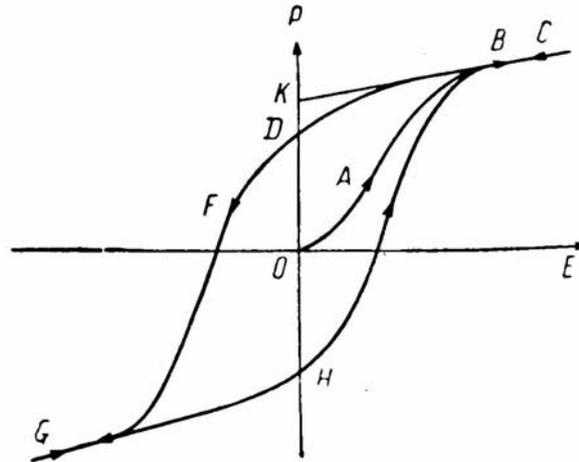


Figura 2 – Representação esquemática de ciclo de histerese dielétrica de um ferroelétrico normal [1].

Existe uma grande quantidade de referências na literatura que discutem o fenômeno de ferroeletricidade de forma detalhada [1,3]. No entanto, apesar dos materiais ferroelétricos apresentarem uma grande variedade de classes, pode-se resumir algumas propriedades gerais:

- O ciclo de histerese ou a polarização espontânea desaparecem em uma certa temperatura T_c , denominada temperatura de Curie, acima da qual o material se comporta como um dielétrico normal. Em alguns materiais que se fundem ou sofrem algum tipo de decomposição química pode ocorrer da temperatura de Curie não ser alcançada.

- Em T_c o material ferroelétrico passa por uma transição de fase, para uma fase de maior simetria. Esta fase de alta temperatura é usualmente chamada de apolar ou fase paraelétrica. Em transições de primeira ordem a polarização cai a zero de forma abrupta em T_c ou lentamente para transições de segunda ordem [4].

- A estrutura polar de um material ferroelétrico pode ser derivada de uma estrutura da fase paraelétrica de alta temperatura por ligeiras distorções da rede cristalina. Esta é a principal razão do sucesso da teoria fenomenológica da ferroeletricidade, na qual é aplicada a mesma função da energia livre para as fases ferroelétrica e paraelétrica [3].

- Os materiais ferroelétricos possuem um alto valor de constante dielétrica (ϵ), a qual aumenta para as temperaturas próximas da T_c .

- É observado em T_c uma anomalia nas curvas de permissividade (ou constante dielétrica) e perdas dielétricas; nesse ponto a permissividade assume um valor máximo.

- Acima da T_c , a constante dielétrica ϵ de um ferroelétrico (medida ao longo do eixo polar) geralmente obedece à lei de Curie-Weiss.

- [1] G. A. Smolenskii, V. A. Bokov, V. A. Isupov, N. N. Krainik, R. E. Pasynkov, and A. I. Sokolov, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach Science Publishers S.A., New York, United States of America, (1984).
- [2] Manuel H. Lente, *Dissertação de mestrado*, Departamento de Física - UFSCar (1997).
- [3] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer, Germany 1998.
- [4] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); **42**, 1065 (1951).

- **MÉTODO DE RIETVELD**

O Método Rietveld [1] é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X ou nêutrons. Ou seja, ele se propõe a obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um dado material utilizando dados coletados de difração, chamados de difratograma observado.

Este método foi desenvolvido por H.M. Rietveld durante a década de 60, entretanto, considera-se que o seu primeiro trabalho em que realmente trata do MR foi em 1969. Inicialmente, foi desenvolvido para a difração de nêutrons, mas logo foi adaptado para a difração de raios-X. Apenas a partir de 1977 esta técnica começou a tomar força entre aqueles que estudam estrutura cristalina. E desde então seu uso vem sendo disseminado, ora com mais, ora com menos sucesso.

Para fazer uso do Método Rietveld uma coleta especial de dados é necessária. Precisa-se ter um difratograma bem resolvido e com altas intensidades. Para obtenção do difratograma utiliza-se de coletas longas, num processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$, nos quais o tamanho de passo é tipicamente da ordem de $0,01^\circ$. O uso de fendas para colimar o feixe também é comum.

O refinamento calcula o difratograma ponto a ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. E como nos refinamentos deste tipo, são refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não estruturais (aqueles advindos de questões instrumentais). Por isso, o uso de um padrão de estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade se faz necessário.

Uma das grandes vantagens do Método Rietveld é que ele permite refinar simultaneamente e com grande precisão posição atômica, parâmetros de ocupação de sítio, parâmetros do retículo, parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), além de *background*, componentes amorfas e permitir o ajuste de várias fases. Claro, que nem tudo é tão simples. Restrições e necessidade de ajuste do método existem. Ainda há muito a se desenvolver, mas resultados obtidos com este método são de grande valia para a caracterização de materiais ou elucidação de dúvidas no que se refere à indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de microdeformação e tamanho de cristalito e análise quantitativa de fases (vale ressaltar, sem a necessidade de curva de calibração). Tudo isto com precisão relativamente alta e custo operacional não tão alto.

Parâmetros do Refinamento Rietveld

Quando se está utilizando o Método Rietveld pode-se fazer uma associação entre algumas características do pico e parâmetros que estão sendo refinados. Por exemplo, a largura a meia altura do pico está relacionada a tamanho de cristalito e micro deformação. A posição do pico está relacionada com os parâmetros de cela unitária. E a intensidade dos picos se relaciona com a estrutura cristalina. Existem funções e fatores que descrevem e alteram cada uma dessas características e um pouco sobre alguns deles será discutido a seguir.

Funções de Perfil

O Método Rietveld utiliza-se de uma função para ajustar a forma e intensidade dos picos de difração. Com base em alguns dados da literatura, percebe-

se que ainda não se obteve uma função com todas as características desejadas e que isso deve ser um desafio para pesquisadores da área. Entretanto, ao menos uma função vem sendo utilizada com certo êxito. Esta função é uma do tipo Voigt e permite determinação do tamanho de cristalito e microdeformação isotrópicos.

$$\eta L + (1 - \eta)G, \quad (1)$$

nos quais η é a fração Lorentziana, L é a função Lorentziana e G a função Gaussiana.

Numa variação da função Voigt utilizada para os refinamentos Rietveld (conhecida por pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada) são encontrados dentro do termo η os parâmetros W , U , V , X , Y e Z , que se referem às componentes Gaussiana e Lorentziana.

$$H_G = \left(Utg^2\theta + Vtg\theta + \frac{Z}{\cos^2\theta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

$$H_L = \frac{Y}{\cos\theta} + Xtg\theta, \quad (3)$$

U e X que variam com $tg\theta$, estão relacionados a microdeformação. Já Z e Y , que variam com $1/\cos\theta$, estão relacionados com ao tamanho de cristalito. Aqui está uma das grandes vantagens de utilizar Método Rietveld para refinar estruturas de nanopartículas cerâmicas: separar as contribuições de tamanho de cristalito e microdeformação, o que não é possível utilizando a equação de Scherrer.

Vale ressaltar que este tipo de função não prevê a análise anisotrópica de tamanho de cristalito e/ou microdeformação, nem distribuição de tamanho de cristalitos.

Intensidade Integrada e Posicionamento dos Picos

A intensidade integrada dos picos é utilizada para calcular um parâmetro de convergência do refinamento (R_{Bragg}). Esta quantidade está relacionada com a estrutura cristalina do material, ou seja, as posições atômicas, a simetria, a ocupação, desordens etc. A intensidade depende do posicionamento dos diversos tipos de átomo na cela e esta dependência varia com uma constante de proporcionalidade e com o quadrado do fator de estrutura do plano analisado.

$$I(hkl) = c.[F(hkl)]^2. \quad (4)$$

A posição dos picos é dependente dos parâmetros de cela, ou seja, dos parâmetros da rede. É com base no posicionamento dos picos e seus possíveis deslocamentos, que são calculados os parâmetros a , b e c da estrutura e conseqüentemente o volume da cela.

Convergência

O refinamento chegou ao fim quando o difratograma calculado (DC) é o mais próximo possível o difratograma observado (DO). Ou seja, quando não há mais parâmetros a variar que possam melhorar o *fitting* entre o DC e DO. Como em todos os métodos que usam os mínimos quadrados, quando isto acontece o quadrado da diferença entre o calculado e o observado é mínimo.

Para acompanhar a evolução de um refinamento alguns parâmetros são utilizados. Os principais deles são:

$$\mathbf{R}_{\text{exp}} = \left[\frac{(n-p)}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \times 100\% - \text{é uma análise estatística dos dados}$$

com intenção de prever o valor final do refinamento, ou seja, do \mathbf{R}_{wp} .

$$\mathbf{R}_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \Rightarrow \text{é o } \mathbf{R} \text{ ponderado. Indica}$$

quão bom ficou o refinamento. Quanto mais próximo de \mathbf{R}_{exp} estiver o \mathbf{R}_{wp} , melhor será o refinamento, pois indica que tudo o que poderia ser calculado, realmente o foi. Nas equações acima n é o total de pontos medidos, p é o número de parâmetros livres dos mínimos quadrados, Y e os índices *obs*, *calc* e i são as intensidades observada e calculada do i^{th} ponto, w_i é o peso do i^{th} ponto, dado pelo inverso do valor da intensidade observada no i^{th} ponto.

$\mathbf{S} \Rightarrow$ é a razão entre \mathbf{R}_{wp} e \mathbf{R}_{exp} . Deve ser a mais próxima de um. Aceita-se usualmente como um bom refinamento valores de \mathbf{S} até 1,8. Mas atenção, é preciso ter cuidado ao analisar os valores de \mathbf{S} . Se a coleta de dados não for boa, o \mathbf{R}_{exp} e o \mathbf{R}_{wp} terão valores altos, mas o \mathbf{S} pode estar muito próximo de um, sem, no entanto que isto indique que aquele refinamento está muito próximo da estrutura real do material. O inverso também pode ocorrer. Outro parâmetro é bastante usado, é o \mathbf{Chi}^2 , que é igual a $(\mathbf{S})^2$.

$$\mathbf{R}_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{\text{obs}} - I_j^{\text{calc}}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{\text{obs}}} \times 100\% \Rightarrow \text{é descrito como a função das intensidades}$$

integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, pois a intensidade integrada está relacionada a estrutura cristalina. Onde m é o número de reflexões de Bragg independentes e I são as intensidades integradas da j^{th} reflexão de Bragg.

REFERÊNCIAS

[1] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.

- ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X [1,2]

Absorção de fótons pela matéria

A interação entre o fóton incidente e os elétrons dos átomos que constituem um material pode se dar pelos processos:

- Espalhamento Thomson (elástico);
- Espalhamento Compton (inelástico);
- Efeito fotoelétrico;
- Produção de pares.

Nos processos de espalhamento, o produto da interação, é um fóton com direção de propagação diferente à do fóton incidente. O fóton espalhado pode ter energia menor (espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Compton) ou igual (espalhamento elástico, chamado de espalhamento Thomson) à do fóton incidente. Nos dois últimos processos acima listados, o fóton cede toda sua energia a um ou mais elétrons do material, sendo portanto totalmente absorvido. Todos esses processos retiram fótons do feixe incidente, atenuando sua intensidade.

A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é dada por sua seção de choque. A Figura 1 apresenta um gráfico da seção de choque total e parcial devido a cada um desses processos de interação em função da energia do fóton para um átomo de cobre. Geralmente, a faixa de energia de interesse nas medidas de XAS é determinada pelo intervalo que compreende as bordas K, L e M dos elementos químicos, que varia de algumas centenas de elétron-volt (eV) até 10^5 eV. Na Figura 1 pode-se ver que para energias de até 10^5 eV o efeito fotoelétrico tem uma seção de choque de cerca de uma ordem de grandeza maior do que a dos processos de espalhamento e o processo de produção de pares só tem probabilidade não nula acima de 10^6 eV.

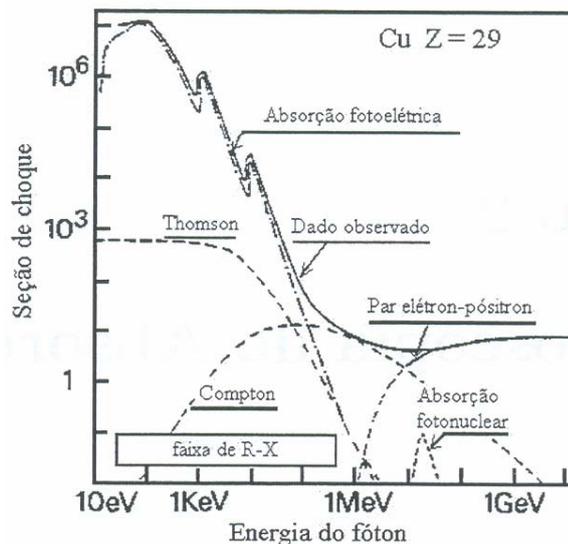


Figura 1 - Seção de choque de absorção para um átomo de cobre.

O coeficiente de absorção linear, μ , é definido pela relação:

$$I = I_o e^{-\mu t}, \quad (1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_o é a intensidade incidente e t a espessura do material.

No caso do efeito fotoelétrico, o fóton incidente é completamente absorvido transferindo toda sua energia para um elétron do material. Esse elétron será excitado para um nível desocupado com uma energia cinética (E_c) dada por:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_o, \quad (2)$$

Na equação acima, p é o momento linear do elétron, E_o é a sua energia de ligação e $h\nu$ é a energia do fóton incidente, ν a frequência da radiação incidente e h a constante de Planck.

Pode-se escrever, a energia cinética do elétron dada na expressão (2), em função do número de onda k , o qual se relaciona com o momento linear p e o comprimento de onda do elétron (λ_e) por meio da equação:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (3)$$

A espectroscopia de absorção de raios-X

Na espectroscopia de absorção de raios-X, um fóton de energia definida 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 mostra um salto como mostra a Figura 2. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos essa borda de absorção K e de borda L quando o elétron é retirado do nível $n = 2$, a borda M corresponde ao nível $n = 3$ e assim sucessivamente. Na verdade, existem 3 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 5 bordas M . A Figura 2 mostra um espectro de absorção para o cobre metálico medido na região da borda K .

Para fótons com energias 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 as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na Figura 2. Oscilações chamadas de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A análise destas oscilações fornece informações estruturais sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor.

Na Figura 2, o espectro de absorção está dividido em três regiões: a região de pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS. A pré-borda que está localizada entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção, pode apresentar estruturas de absorção de raios-X devido a transições eletrônicas de níveis internos ($1s$, $2s$, etc) para níveis externos parcialmente preenchidos ou não preenchidos. A probabilidade de transição e a intensidade da absorção observadas na região de pré-borda são determinadas em parte pela simetria do sítio do átomo absorvedor. A análise da posição e da intensidade da transição presente na região da pré-borda pode fornecer informações sobre o estado de

oxidação e sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor. A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção e se estende para cerca de 60 a 80 eV após a borda. 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, a análise do espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. Nessa região, em geral, os fotoelétrons possuem energias cinéticas abaixo de 50eV. Com esses valores de energia, a probabilidade de ocorrerem espalhamentos múltiplos do fotoelétron com os átomos vizinhos ao absorvedor é alta. Por isso, a estrutura do espectro de XANES é muito sensível a geometria local do sítio ocupado pelo átomo absorvedor e sua análise é mais complexa.

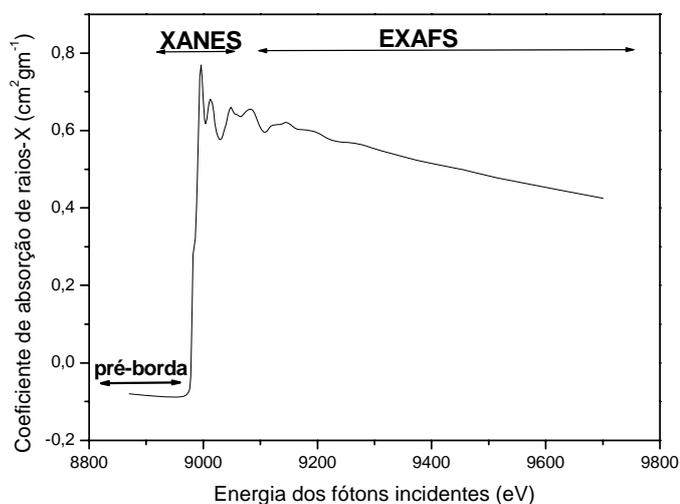


Figura 2 - Coeficiente de absorção de raios-X na borda K do átomo de cobre para uma amostra de cobre metálico.

A análise dos dados de EXAFS segue um procedimento padrão e existem alguns programas para este fim. No caso da análise dos espectros XANES, excluindo os casos de análise qualitativa ou semi-quantitativa por comparação com padrões, sua análise requer o uso de cálculos mais avançados.

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 dos átomos em amostras no estado sólido, líquido e mesmo gasoso. Em contraste com o método de difração de raios X, esta técnica pode ser aplicada no estudo estrutural de materiais que não apresentem ordem a longo alcance. Através da escolha adequada da borda de absorção, essa técnica fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor. Nos últimos anos, esta técnica vem sendo aplicada no estudo de uma grande variedade de sistemas desde sólidos amorfos a sistemas dispersos, assim como filmes finos e materiais cristalinos.

Oscilações EXAFS

Origem do sinal EXAFS

O coeficiente de absorção μ para o fotoelétron é dado pela regra de ouro de Fermi [3,4]:

$$\mu \propto \left| \langle i | V | f \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_f + E_i), \quad (4)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material e $h\nu$ a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia. O potencial de intervalo V pode ser escrito em uma expansão de múltipolos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expressão, obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação, existe uma relação de simetria entre o estado inicial e o estado final do fotoelétron que dá origem as chamadas regras de seleção na aproximação dipolar, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta s = 0$. Assim, ao medirmos um espectro de absorção nas bordas K (nível 1s) e L_I (nível 2s), estaremos sondando estados finais de simetria p; nas bordas L_{II} e L_{III} (níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) sondamos estados s e d e assim por diante.

Segundo a equação (4), o coeficiente de absorção depende dos estados inicial e final do fotoelétron. O estado inicial é um estado do nível $n = 1$ ou 2 dependendo se estamos tratando de uma borda K ou L . Esses níveis, exceto para átomos muito leve como hidrogênio e hélio, são pouco afetados pela vizinhança do átomo absorvedor pelo fato de estarem blindados das ligações químicas pelos elétrons de níveis de energia mais externos.

O estado final do fotoelétron após o processo de absorção, corresponde ao elétron em um nível excitado com uma energia cinética dada pela equação:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_o \quad (5)$$

O comprimento de onda desse elétron é dado pela relação de De Broglie:

$$\lambda_c = \frac{h}{p}. \quad (6)$$

Das relações (5) e (6) vemos que o comprimento de onda do fotoelétron emitido depende da energia do fóton incidente.

Quando o átomo absorvedor está inserido em uma matriz sólida, a função de onda do fotoelétron será espalhada pelos átomos em torno do absorvedor como mostra esquematicamente a Figura 3.

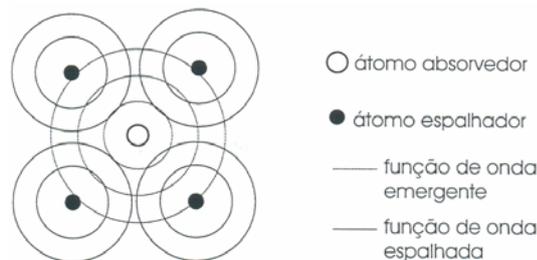


Figura 3 - Esquema da função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva ou destrutiva, a amplitude total do estado final eletrônico será ampliada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a equação (4). Variando-se a energia do fóton incidente e, conseqüentemente, λ_e , a fase relativa entre a onda emergente e a fração retroespalhada é modificada. Por isso, o coeficiente de absorção em função da energia do fóton, alterna entre picos e vales (como visto na Figura 2) correspondentes às interferências construtivas e destrutivas.

A Equação de EXAFS

A função que descreve o sinal de EXAFS, $\chi(k)$, é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção ($\mu - \mu_0$) normalizada pelo salto da absorção atômico ($\Delta\mu_0$).

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0} \quad (7)$$

A absorção atômica (μ_0) consiste na absorção devido unicamente ao átomo absorvedor, desconsiderando a perturbação dos átomos vizinhos.

Considerando que estamos tratando de uma borda K , $\chi(k)$ é descrito pela equação:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} |F_j(k, \pi)| \text{sen} [2kR_j + \phi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/L(k)} \quad (8)$$

A equação (8) descreve a modificação no coeficiente de absorção devido ao espalhamento da função de onda do fotoelétron por N_j vizinhos distantes R_j do absorvedor. A soma em j é feita sobre todas as esferas de vizinhos. O número de onda k do elétron é dado por:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{2m(h\nu - E_0) / \hbar}, \quad (9)$$

onde E_0 é a energia de ligação do fotoelétron.

O resultado do processo de interferência entre a função de onda emergente e a função de onda retroespalhada é descrito pela função seno na equação (8). O argumento da função seno tem dois termos: o primeiro ($2kR_j$) está relacionado a defasagem da função de onda do fotoelétron após percorrer um caminho $2R_j$ que corresponde a sair do átomo absorvedor ser espalhado e voltar. O segundo, é a defasagem $\phi_j(k)$ sofrida pela função de onda do fotoelétron ao interagir com os potenciais dos átomos absorvedor e espalhador. Por isso, $\phi_j(k)$ pode ser escrito como:

$$\phi_j(k) = \psi_j(k) + 2\delta(k), \quad (10)$$

onde $\psi_j(k)$ é a diferença de fase devido ao espalhamento da função de onda eletrônica pelo potencial atômico central. O fator 2 conta está relacionado ao processo de ida e de volta. A Figura 4 apresenta exemplos de funções de fase calculadas para diferentes elementos químicos. Podemos ver que para elementos leves, a função de fase tem um comportamento quase linear com k .

O termo $F_j(k, \pi)$ na equação (8) corresponde a amplitude de retroespalhamento e é dado pela probabilidade da função de onda do fotoelétron ser espalhada em um ângulo de 180° pelos átomos vizinhos. Como mostra a Figura 4,

para átomos leves, $F(k, \pi)$ é grande para pequenos valores de k , decrescendo rapidamente com o aumento de k . Para maiores valores do número atômico e para valores intermediários de k , observamos a presença de máximos na função $F(k, \pi)$. Esse comportamento característico da amplitude de retroespalhamento com Z permite a distinção entre diferentes elementos espalhadores, desde que os possíveis espalhadores não tenham números atômicos muito próximos.

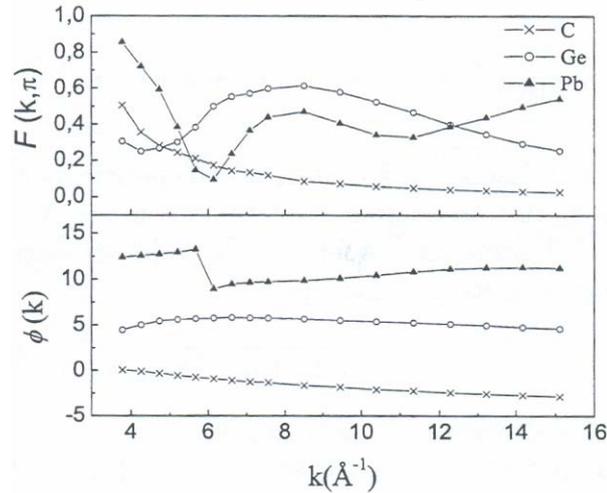


Figura 4 - Funções de fase e amplitude calculadas teoricamente. Os dados para essa figura retirados da referência [5].

Devido ao efeito de desordem tanto térmico como estrutural, os átomos espalhadores de uma mesma esfera de vizinhos não estão todos exatamente a mesma distância do absorvedor. Aproximando a distribuição de distâncias interatômicas por uma forma gaussiana (chamada de aproximação harmônica), o efeito da desordem é descrito na equação de EXAFS pelo termo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$, onde σ^2 é o desvio quadrático médio da distribuição de distâncias, definido como $\sigma^2 = \langle (r - \bar{R})^2 \rangle$. O termo $\exp[-2\sigma^2 k^2]$ também é chamado de fator de Debyer-Waller. No entanto, cabe ressaltar que o fator de Debyer-Waller obtido na análise das oscilações EXAFS apresenta algumas diferenças em relação ao obtido por difração de raios-X. O EXAFS não é sensível a variações angulares que mantêm a distância interatômica fixa. Além disso, como σ^2 mede a largura da distribuição de distâncias em torno de R_j , no caso de haver uma desordem estrutural estática na esfera de vizinhos j , essa desordem também será incluída no valor de σ^2 medido por EXAFS. Finalmente, devido a maneira como o fator de Debyer-Waller é extraído dos dados experimentais, seu valor é, em geral, relativo a um padrão utilizado.

Os espalhamentos inelásticos sofridos pelo fotoelétron dentro da matriz sólida fazem o mesmo perder coerência e, portanto, deixar de contribuir para o fenômeno de interferência, tendo como resultado uma atenuação do sinal EXAFS. Essa atenuação é descrita atribuindo-se ao fotoelétron um tempo de vida finito ou, equivalentemente, um livre caminho médio. O livre caminho médio, $L(k)$, é um parâmetro que representa de maneira estatística a distância média percorrida pelo fotoelétron antes de ser espalhado inelasticamente. Na expressão (8), o efeito do espalhamento inelástico é levado em conta através do termo $\exp[-2R_j/L(k)]$ onde $L(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron e, para a região de EXAFS, assume valores da ordem de 10 a 20 Å. O decaimento exponencial da amplitude do sinal

EXAFS com a distância faz com que essa técnica seja sensível apenas a estrutura local em torno do átomo absorvedor.

O fator S_0^2 , na equação (8), é chamado de fator de redução de amplitude e assume valores típicos entre 0,7 e 0,9. A inclusão de S_0^2 é uma maneira aproximada de considerar efeitos de muitos corpos.

Na maioria dos casos, a equação (8) é utilizada considerando o fenômeno de espalhamentos simples, isto é, o foto elétron é retroespalhado uma única vez por uma determinada esfera de vizinhos e volta ao absorvedor. No entanto, a probabilidade de que espalhamentos múltiplos ocorram não é nula e depende sensivelmente da energia do fotoelétron. Uma teoria foi desenvolvida onde formalmente a equação (8) é mantida, porém R_j passa a representar o meio caminho percorrido pelo foto elétron considerando os diferentes espalhamentos múltiplos possíveis (incluindo os espalhamentos simples). Os termos de amplitude e fase são substituídos por funções efetivas. Essa é a base dos cálculos feitos com o programa FEFF [6], utilizado nessa tese nos cálculos de funções de fase e amplitude teóricas.

Análise padrão das oscilações EXAFS

O resultado de uma medida de EXAFS consiste em um espectro de absorção em função da energia do fóton incidente na amostra, como mostra Figura 5a. A análise de dados padrão consiste em extrair o sinal EXAFS desse espectro e obter os valores para número de vizinhos (N), distância interatômica (R) e fator de desordem (σ^2) para a esfera de vizinhos de interesse.

O primeiro passo na análise de dados é a subtração da linha de base de absorção (μ_b na Figura 5a) que tem sua origem na atenuação devido a fotoexcitação de elétrons menos ligados e a outros fenômenos como espalhamento elástico e Compton. Esta atenuação antes da borda possui um comportamento monotônico com a energia. Para a subtração de μ_b é feito um ajuste na região antes da borda estendendo-o para todo o intervalo medido. Normalmente é usada como curva de ajuste para μ_b uma função bem comportada, como um polinômio de grau 1.

Após a subtração de μ_b é necessário separar o sinal EXAFS ($\chi(k)$) da absorção total. Para isso, subtrai-se do sinal total a parte que chamamos de absorção atômica (μ_o). μ_o consiste na absorção do material devido unicamente ao elemento absorvedor desconsiderando a interação com os átomos vizinhos. Na prática, as variações senoidais em $\chi(k)$ são de frequência suficientemente alta em relação às variações em μ_o , de tal forma que, ajustando-se a região de EXAFS por um polinômio de baixo grau o ajuste irá aproximar a μ_o . Assim, a absorção atômica é ajustada por um polinômio de grau entre 3 e 5, e subtraída. Esse passo da análise dos dados deve ser feito com muito cuidado, pois o uso de uma função de ajuste inadequada pode distorcer o sinal EXAFS. O uso de funções que oscilem em alta frequência para ajustar μ_o pode levar ao ajuste das próprias oscilações do sinal EXAFS tendo como consequência a perda de informação.

O sinal EXAFS é sempre mostrado em função do número de onda k , como mostra a Figura 1a. A relação entre k e a energia do fóton incidente é dada pela equação (9), onde E_o é a energia de ligação do elétron excitado. Normalmente, estipula-se E_o como sendo um ponto característico da subida da borda, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros.

O sinal EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de vizinhos, representada pela somatória na equação EXAFS (equação (8)). Ou seja, $\chi(k)$ é dado pela soma de senóides de diferentes frequências. Para separar as contribuições de cada distância (ou frequência), é feita uma transformada de Fourier do espectro da Figura 5b. Como o sinal EXAFS decai exponencialmente em k através do termo de Debye- Waller, usualmente, antes de passar pela transformação de Fourier, o sinal $\chi(k)$ é multiplicado por um fator de peso em $k(k^1, k^2 e k^3)$. Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam de maneira equivalente.

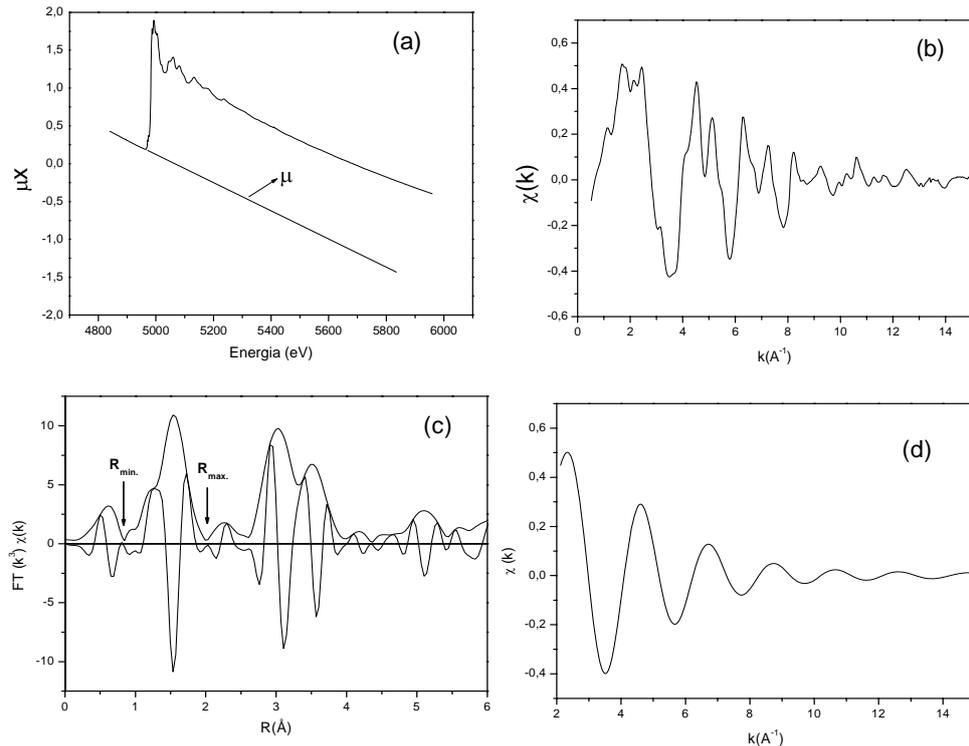


Figura 5 – Diferentes etapas na análise de dados de EXAFS (a) subtração da linha de base μ_b e da absorção atômica μ . (b) sinal EXAFS extraído em k em função do número de onda k . (c) Transformada de Fourier do sinal EXAFS indicando o intervalo usado para a transformada inversa, mostrada em (d).

A transformada de Fourier é feita de $-\infty$ a $+\infty$. No entanto, a medida possui um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a transformação de Fourier o decaimento abrupto das oscilações nos extremos do intervalo medido gera um ruído de alta frequência no sinal transformado. Os efeitos de borda, como são chamados, podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tenda suavemente a zero nos extremos. Além disso, toma-se o cuidado de definir os extremos dos intervalos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero. É claro que mesmo uma janela suave modifica o resultado da transformada de Fourier de alguma maneira. Por isso, é imprescindível que dados que serão comparados posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em k e mesmas janelas. Além disso, o intervalo Δk escolhido para a transformação deve ser o mesmo para todos espectros, pois o intervalo em k modifica a resolução em R .

A transformada de Fourier (TF) do espectro está indicada Figura 5c. Essa curva é chamada de pseudo-RDF (RDF é a sigla em inglês para Função de Distribuição Radial). Ela define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer distante R do elemento absorvedor, localizado em $R = 0$. O termo pseudo vem do fato da escala R mostrada na Figura 5c não corresponder às distâncias interatômicas reais. Isso porque a função de fase $\phi(k)$, presente juntamente com R no argumento da função seno da equação de EXAFS (equação (8)) não foi levada em consideração até o momento. O efeito da função de fase no espaço real é produzir um deslocamento ΔR . Essa correção pela função da fase é feita, geralmente, no passo seguinte da análise, que consiste no ajuste dos dados. A menos deste deslocamento, é possível ter uma idéia de como a vizinhança química do elemento absorvedor se compõe ou evolui através da comparação com TFs de outros espectros.

A obtenção dos valores de R , N e σ^2 é feita por um processo de filtro do sinal EXAFS proveniente da esfera de vizinhos de interesse e ajustar o sinal obtido usando a equação EXAFS. Em outras palavras, é feita a transformada de Fourier inversa do intervalo que compreende o pico da TF referente a esfera de vizinhos escolhida. Na Figura 5c é assinalado um exemplo de intervalo para selecionar a esfera de coordenação. O resultado da transformada inversa é o sinal EXAFS proeminente apenas da esfera de vizinhos escolhida. Isto é, foi eliminada a somatória da equação de EXAFS.

Analisando a equação (8), vemos que além de R , N e σ^2 , as funções amplitude de retro-espalhamento, $F(k)$, e fase, $\phi(k)$, também são desconhecidas. Portanto, antes do ajuste é preciso obter essas funções.

Existem duas maneiras de se obtê-las: através da medida de padrões ou por simulações teóricas. Uma amostra padrão consiste de uma amostra com estrutura conhecida onde os elementos: absorvedor e espalhado são os mesmos da amostra estudada. Assim, sabendo R , N para o padrão é possível extrair as funções de fase e amplitude através das relações:

$$A(k)_{\text{exp}} = [R^2(k) + I^2(k)]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$\phi(k)_{\text{exp}} = \arctg \left(\frac{I(k)}{R(k)} \right), \quad (12)$$

onde $R(k)$ e $I(k)$ são as partes real e imaginária da transformada inversa. A função $A(k)$ acima inclui $F(k)$ e todos os demais termos de amplitude (livre caminho médio e Debye-Waller) na equação (8).

Consideramos que as funções $A(k)$ e $\phi(k)$ encontradas para o padrão podem ser usadas para a amostra. A transferência das funções de fase e amplitude, isto é, o quanto as funções extraídas do sinal do padrão são similares as da amostra em estudo, será tanto melhor quanto mais próximas forem as estruturas dos dois sistemas. Como $A(k)_{\text{exp}}$ contém o termo de Debye-Waller do padrão, o valor de σ^2 encontrado para a amostra é na verdade um $\Delta\sigma^2$ relativo à amostra padrão.

É fácil imaginar, que em muitos casos não é possível obter amostras padrões. Nesse caso, são utilizados cálculos teóricos para a obtenção dos termos $F(k)$, L e $\phi(k)$. O programa padrão utilizado atualmente para esses cálculos é o programa FEFF [6] que tem se tornado uma ferramenta importante em simulações e análise de dados de EXAFS e XANES.

Obtidas as funções de fase e amplitude, finalmente é feito o ajuste do sinal EXAFS filtrado para a obtenção dos valores de N , R e σ . A correção ao valor de E_0 estipulado no início da análise também é um parâmetro de ajuste.

Efeito do intervalo em k do sinal EXAFS

A relação que determina a resolução ΔR com que se consegue distinguir duas distâncias interatômicas diferentes é dada por: $\Delta k \Delta R = \pi / 2$, onde Δk é o intervalo no espaço k do sinal EXAFS medido. Portanto, quanto menor a diferença entre as distâncias que se deseja distinguir, maior deverá ser a extensão em k do sinal EXAFS medido.

Considerando que o sinal EXAFS decai em k pelo termo de desordem e pela dependência da função de amplitude com k , pode-se ver diretamente que retirar informações em longas extensões em k não é uma tarefa fácil. Para um sinal EXAFS medido até $k = 19,5 \text{ \AA}^{-1}$, teremos um ΔR da ordem de $0,09 \text{ \AA}$.

Análise dos espectros XANES

Como foi citado anteriormente, o espectro da borda de absorção (XANES) pode ser dividido em duas regiões. A análise da região da pré-borda pode fornecer informações qualitativas importantes sobre o estado de oxidação e sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor, enquanto que a análise da região logo após a borda pode fornecer informações estruturais a curta e a média distância. Isso se deve ao fato de que os fenômenos de espalhamento múltiplo, observados nesta faixa de energia, envolvem a participação dos átomos situados além da primeira esfera de coordenação.

A análise da região da pré-borda tem sido utilizada por muitos pesquisadores na obtenção de informações estruturais e eletrônicas, principalmente no estudo de metais de transição. A região de pré-borda de absorção K da maioria dos elementos de transição é caracterizada por apresentar estruturas de absorção as quais estão relacionadas a transições para níveis internos do átomo. As estruturas observadas na região da pré-borda nos elementos de transição dependem da geometria e das distâncias de ligação com os átomos vizinhos, bem como do estado de oxidação do átomo absorvedor. Tem sido observado que quanto maior o grau de desordem ao redor do átomo absorvedor, maior será a intensidade das estruturas na região da pré-borda. Para um mesmo átomo com o mesmo número de oxidação, a intensidade e a posição da estrutura da pré-borda pode variar com o número de coordenação do átomo absorvedor [7,8].

Quando o estado de oxidação de um elemento aumenta, observa-se um deslocamento da borda de absorção para altas energias. Para uma diferença de uma unidade no estado de oxidação de um elemento em uma dada coordenação, um aumento de 5eV pode ser observado na posição da borda de absorção. Alguns dos fatores que contribuem para este deslocamento são as distâncias interatômicas, as quais diminuem com o aumento do estado de oxidação para átomos em uma mesma geometria, ou o estado eletrônico do átomo absorvedor.

Os espectros XANES tem sido alvo de inúmeros estudos [9]. A análise os espectros XANES tornou-se mais acessível após 1991 com os avanços introduzidos no formalismo de espalhamento múltiplo [10]. Atualmente, muitos exemplos podem ser encontrados na literatura sobre a obtenção de informações estruturais a curta e a média distância a partir da simulação da região XANES do espectro de absorção. Cabe salientar entretanto que a obtenção do espectro XANES teórico está limitado a materiais onde a estrutura cristalográfica, ou seja, seu grupo pontual, seja conhecido.

REFERÊNCIAS

- [1] C. Piamontese, “*Estrutura atômica em niquelataos (TRNiO₃) através de espectroscopia de níveis profundos*” Tese de Doutorado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade estadual de Campinas, 2004.
- [2] V. R. Mastelaro, “A espectroscopia de absorção de Raios-X aplicadas ao estudo da estrutura atômica de materiais inorgânicos”, Trabalho de Livre-Docência, Instituto de Física de São Carlos, USP, 2004.
- [3] Eugen Merzbacher. Quantum Mechanics (John Wiley & Sons, 1988). 3rd ed.
- [4] D. C. Koningsberger e R. Prins. X-Ray Absorption – Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (John Wiley & Sons, 1988).
- [5] Boon-Keng Teo e P. A. Lee. J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979).
- [6] J. J. Rehr and R. C. Albers. Rev. Mod. Phys. 72, 621 (2000).
- [7] F. Farges, Journal of Non-Cryst. Solids 204, (1996) 53.
- [8] F. Farges, G.E. Brown Jr and J.J. Rehr, Geoch. et Cosmoch. Acta 60(16), 3023 (1996).
- [9] A.L. Ankudinov, J.J. Rehr, J. Synchrotron Rad. 10: 366-368 Part 5 Sep. (2003).
- [10] J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, A. Ankudinov, R. C. Albes, Physica B 208&209, 23, 1995.

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](#)