

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

VALDECI BOSCO DOS SANTOS

**Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de
composição $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ contendo Lantânio e Érbio**

São Carlos – São Paulo

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

VALDECI BOSCO DOS SANTOS

**Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de
composição $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ contendo Lantânio e Érbio**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: **Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro**

São Carlos – São Paulo

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Santos, Valdeci Bosco dos

Preparação e caracterização de materiais ferroeletricos de composição $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ contendo lantânio e érbio/ Valdeci Bosco dos Santos; orientador Valmor Roberto Mastelaro.--São Carlos, 2009.
154 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Cerâmicas ferroelétricas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. 2. Lantânio e érbio. 3. Calcinação e Sinterização. 4. Caracterização estrutural e microestrutural. 5. Propriedades elétricas. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Valdeci Bosco dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

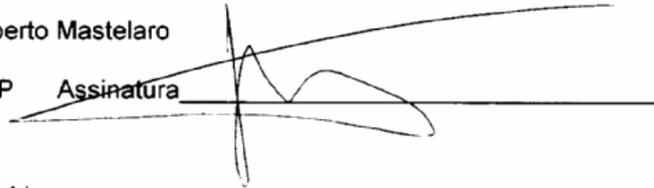
Aprovada em: 04/08/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: IFSC/USP

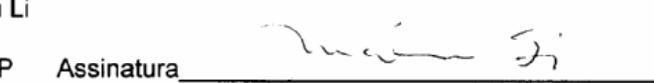
Assinatura



Prof. Dr. Maximo Siu Li

Instituição: IFSC/USP

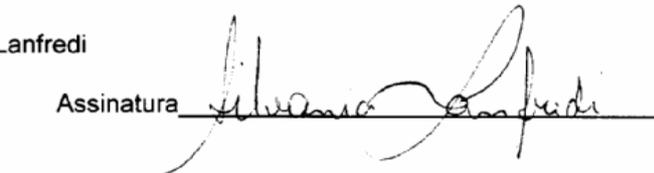
Assinatura



Profa. Dra. Sylvania Lanfredi

Instituição: UNESP

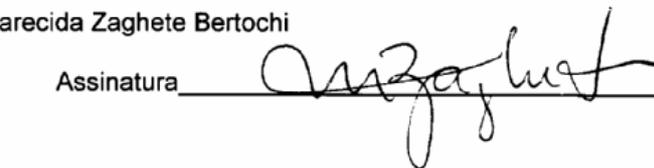
Assinatura



Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Instituição: UNESP

Assinatura



Profa. Dra. Sonia Maria Zanetti

Instituição: SENCER

Assinatura



*Esta tese é dedicada à minha irmã
Valéria, ao meu sobrinho **Gabriel**
e, em especial, à minha querida **mãe**
Valdira por todo carinho e amor.
Mesmos à distância, acompanham,
torcem e vibram por todas as etapas
de minha vida.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, pela orientação, compreensão em momentos adversos durante a pesquisa, disposição em ajudar-me, discussão, sugestões e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez, pela disponibilidade e colaboração nas discussões, e importante ajuda no período inicial do doutorado.

Aos Profs. Drs.: Michel Venet, pela inicial colaboração na realização das medidas dielétricas; Mirta Mir, pela colaboração na realização e análise das medidas de difração de raios X; e Person Neves, pela colaboração na realização das medidas de difração de raios X e diversas discussões.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de DRX e XAS.

A agência de fomento CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço a todos os funcionários do IFSC e do GCCMC, pela disponibilidade e auxílio prestado para que o desenvolvimento deste trabalho transcorresse da melhor forma possível. Em especial, agradeço a Erika e ao Cássio, pela presteza no atendimento, atenção, respeito, amizade e carinho, e pelos quais a recíproca também é verdadeira.

Aos colegas presentes ou que passaram pelo GCCMC.

Sou grata a todos os amigos e a seus familiares com quem compartilhei durante estes 5 anos, momentos diversos. Agradeço por todo carinho, atenção, hospitalidade e a sensação de bem estar que vocês me ofereceram.

Ao amigo Dr. Ernesto Jiménez, por seu humor, conversas filosóficas e divertidas e, principalmente pela atenção, ajuda e oportunidade para que eu pudesse/possa ampliar a minha capacidade de apreciar novas culturas, novas pessoas, novos ambientes. Foram 10 dias que valeram pelos 5 anos, e muito importante para o meu bem estar, minha felicidade.

Sinto-me também grata a um amigo recente e especial, pela atenção, paciência e generosidade em ajudar-me no momento final e, talvez mais complicado da escrita da tese.

Ao amigo Dr. Jean Claude M'Peko, pela enorme generosidade, disponibilidade, discussões e sugestões, e importante contribuição para a realização deste trabalho. Agradeço por toda a ajuda profissional e pessoal, atenção, conselhos, pela salsa, humor e momentos diversos.

Agradeço aos meus familiares e amigos de Aracaju. Em especial, a Cris e a seus pais, por todo carinho, apoio e amizade. Acredito que vocês torceram/torcem por mim.

*A meu **pai** (“in memorian”), que sei que de onde está, torce e envia boas vibrações a cada momento meu.*

*A família que tanto amo: minha mãe **Valdira**, que é a minha maior incentivadora e torcedora em todos os momentos. É a minha fortaleza! Seu carinho e amor me dão forças para continuar em busca dos meus objetivos, dos nossos objetivos. A minha irmã **Valéria** e ao meu cunhado **Henrique**, pelo apoio, vibração e felicidade de me verem conquistando o que desejo. Ao meu sobrinho **Gabriel**, um anjo que me enche de alegria em todos os momentos, e em especial quando o ouço falar “amo você, Dinda linda”.*

*Meu agradecimento maior a **Deus** por estar sempre comigo, iluminando os meus caminhos, e dando-me forças para conseguir transpor os obstáculos, fazendo-me uma pessoa mais vitoriosa.*

Continuarei sempre agradecendo a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo que não tenha mencionado seus nomes aqui.

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”

Chico Xavier

Resumo

Este trabalho descreve um estudo sistemático da influência da adição do átomo de lantânio na estrutura da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) e do átomo érbio na fase $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT075) no que tange seu processo de síntese e suas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. Cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) com $0 \leq x \leq 2$ mol % e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT075) com substituição no sítio do La^{3+} (BLExT) e no sítio do Ti^{4+} (BLTE_x) com $0 \leq x \leq 0,06$ mol %, foram preparadas através do método de síntese por reação do estado sólido. Os dados de difração de raios X (DRX) das amostras BLTx mostram a formação de uma solução sólida para todas as amostras, exceto para amostra contendo 2 mol% de La^{3+} . Verificou-se que a adição de La^{3+} leva a um aumento da temperatura de sinterização e diminui o tamanho médio dos grãos, alterando sua morfologia de grão na forma de placas para uma forma mais esférica. Quanto às propriedades dielétricas, amostras BLTx com $x \leq 1$ mol% apresentam um comportamento característico de um ferroelétrico normal, enquanto que quando $x > 1$ mol%, observa-se um pequeno deslocamento da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) com a frequência, indicando a existência de um comportamento típico de materiais ferroelétricos relaxores. Os resultados de espectroscopia Raman sugerem que os íons La^{3+} tendem a ocupar preferencialmente o sítio do Bi^{3+} das camadas peroviskitas quando $x < 1,0$ mol %, enquanto que quando $x > 1,0$ mol %, o processo de incorporação também ocorre no sítio do Bi^{3+} nas camadas de Bi_2O_2 . De acordo com a análise dos espectros XANES e XPS, a estrutura local e eletrônica dos átomos de Ti, Bi e La, não são afetadas de forma significativa pela adição de lantânio. Em relação às amostras dos sistemas BLExT e BLTE_x, os dados de DRX mostram somente a presença de fases secundárias nas composições $x = 0,04$ e $0,06$ mol% do sistema no BLTE_x. A sinterização à 1115°C possibilitou obter amostras apresentando uma densidade relativa superior a da amostra não dopada BLT075. A adição de Er^{3+} causa mudanças na morfologia, diminuindo o tamanho médio dos grãos no sistema BLExT e aumentando no sistema BLTE_x. Através de medidas elétricas, foi observado um decréscimo no valor T_m em ambos os casos. Quando $x > 0,02$ mol%, o comportamento de T_m é dominado pelo limite de solubilidade para o sistema BLExT. De acordo com os dados de XAS, a estrutura local e eletrônica dos átomos de Ti e Er não são afetadas de forma significativa pela adição de érbio.

Palavras-chave: Cerâmicas ferroelétricas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Lantânio e érbio. Calcinação e sinterização. Caracterização estrutural e microestrutural. Propriedades elétricas.

Abstract

This work describes a systematic study of the influence of the lanthanum atom addition in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) phase and the erbium atom addition in the $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT075) phase in terms of their synthesis process and its structural, microstructural and electrical properties. Ceramics of nominal composition $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) with $0 \leq x \leq 2$ mol% and $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT075) with Er^{3+} replacing the La^{3+} atoms (BLExT) and replacing Ti^{4+} atoms (BLTEx) with $0 \leq x \leq 0,06$ mol%, were prepared by the solid state reaction method. X-ray diffraction (XRD) data of BLTx samples shows the formation of a solid solution for all samples, except for sample containing 2 mol% of La^{3+} . It was found that the addition of La^{3+} leads to an increase in the sintering temperature, a decrease in the average size of grains and a modification on the grain from plates to a more spherical morphology. The dielectric properties of BLTx samples with $x \leq 1$ mol% show a behavior characteristic of a normal ferroelectric whereas when $x > 1$ mol%, there is a small displacement of the temperature of maximum dielectric permittivity (T_m) with the frequency, indicating the existence of a typical behavior of a relaxor ferroelectric material. The Raman spectroscopy results suggest that La^{3+} ions tend to preferentially occupy the Bi^{3+} site in the perovskite layer when $x < 1.0$ mol%, whereas when $x > 1.0$ mol%, the process of incorporation occurred also in the Bi^{3+} site of the Bi_2O_2 layer. According to the analysis of XANES and XPS spectra, the local structure of atoms and electronic structure of Ti, Bi and La atoms of BLTx samples are not affected significantly by the addition of lanthanum. For samples of BLExT and BLTEx systems, the XRD data shows only the presence of a secondary phase in the $x = 0.04$ and 0.06 mol% compositions of the BLTEx system. The sintering at 1115°C allowed to obtain samples presenting a relative high density than the sample BLT075 undoped sample. The addition of Er^{3+} induces significative changes in grain morphology by decreasing the average size of grains in the BLExT system and by increasing the BLTEx system. Through electrical measurements, it was observed a decrease in the T_m value in both cases. In the BLExT system, when $x > 0.02$ mol%, the behavior of T_m is dominated by the solubility limit. According to the XAS data, the local and electronic structure of Ti and Er atoms are not affected significantly by the addition of erbium.

Keywords: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. Lanthanum and erbium. Calcination and sintering. Microstructural and structural characterization. Electrical properties.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) orientação aleatória na ausência de um campo elétrico externo; (b) orientação na mesma direção do campo elétrico externo aplicado; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo elétrico ³⁴	29
Figura 2.2 – Ciclo de histerese (P vs E) típica de materiais ferroelétricos ¹¹	30
Figura 2.3 – Dependência com a temperatura da polarização e da constante dielétrica no caso de transições de: (a) primeira ordem e (b) segunda ordem ³⁵	31
Figura 2.4 – Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência do composto ferroelétrico relaxor $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_6$ (PMN) ³⁸	32
Figura 2.5 – Ciclo de histerese (P vs E) típica para materiais ferroelétricos: (a) relaxor e (b) normal ³⁷	33
Figura 2.6 – Ilustração do processo de sinterização envolvendo a contribuição dos processos de densificação e crescimento de grão ⁴⁴	35
Figura 2.7 – Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação do pescoço ⁴⁴ . Imagem de microesferas de vidro do sistema $NaO-CaO-SiO_2$ formando um pescoço ⁴⁵	36
Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: (1) evaporação/condensação; (2) escoamento viscoso; (3) difusão superficial; (4) difusão volumétrica; (5) difusão pelo contorno de grão ^{44,45}	37
Figura 2.9 – Estrutura cristalina do composto $Bi_4Ti_3O_{12}$ com camadas de óxido de bismuto $(Bi_2O_2)_2$ intercaladas por blocos de estrutura perovskita $(Bi_2Ti_3O_{10})^{2+}$ ^{49,50} : (a) estrutura ideal no grupo espacial $I4/mmm$, (b) estrutura distorcida observada entre $25^\circ C$ e $650^\circ C$ ⁴⁹	39
Figura 2.10 – Limite de solubilidade de elementos terra raras na fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ ²³	41
Figura 2.11 – Valores de T_C em função da concentração de lantânio nas amostras BLT_x ²¹	43
Figura 3.1 – Representação esquemática do processo de obtenção das amostras cerâmicas $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$, $Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$ pelo método de reação do estado sólido dos sistemas.....	49
Figura 3.2 – Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio.....	60
Figura 4.1 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos óxidos utilizados na síntese das amostras contendo La.....	69

Figura 4.2 –	<i>Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BIT, BLT050 e BLT100 após mistura dos óxidos precursores e moagem durante 36 horas.....</i>	70
Figura 4.3 –	<i>Difratogramas de raios X dos pós de BLTx calcinados à 800°C/3h: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre de 10° a 40° para os pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200.....</i>	72
Figura 4.4 –	<i>Difratogramas de raios X dos pós de BLTx calcinados em diferentes temperaturas e tempos.....</i>	73
Figura 4.5 –	<i>Difratogramas de raios X dos pós calcinados de BLTx, no intervalo angular entre 32,5° e 33,5°.....</i>	74
Figura 4.6 –	<i>Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BIT e BLT050 calcinados à 800°C/3h e moídos.....</i>	75
Figura 4.7 –	<i>Micrografias dos pós calcinados à 800°C/3h e moídos por 12 horas:(a) BIT e (b) BLT050.....</i>	76
Figura 4.8 –	<i>Micrografias dos pós calcinados e moídos em almofariz e calcinados à 860°C/6h (a) BLT075 e (b) BLT100; calcinados à 880°C/6h (c) BLT150 e (d) BLT200.....</i>	77
Figura 4.9 –	<i>Curvas de DTA dos compostos de $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$.....</i>	78
Figura 4.10 –	<i>Contração linear e taxa de variação das dimensões das amostras BLTx em função da temperatura.....</i>	79
Figura 4.11 –	<i>Difratogramas de raios X das amostras de BLTx sinterizadas.....</i>	80
Figura 4.12 –	<i>Difratogramas de raios X da amostra BLT200 antes (BLT200a) e após (BLT200b) a remoção do pó acumulado sobre a superfície da amostra sinterizada. Em destaque, uma imagem da amostra sinterizada antes da remoção da camada de um pó branco acumulado sobre a superfície.....</i>	81
Figura 4.13 –	<i>Difratogramas de raios X na região angular onde seria possível observar mais facilmente o processo de transformação de fase estrutural nas amostras de BLTx induzida pelo La^{3+}.....</i>	82
Figura 4.14 –	<i>Difratogramas de raios X em alta resolução das amostras de BLTx sinterizadas: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 28,5° a 30,0° onde o processo de transformação de fase estrutural é para ser mais facilmente observado.....</i>	83
Figura 4.15 –	<i>Variação dos parâmetros de rede a, b e c, em função da concentração de lantânio nas amostras de BLTx.....</i>	87
Figura 4.16 –	<i>Micrografias das superfícies das amostras BLTx sinterizadas: (a) BIT, 1050°C/2h; (b) BLT050, 1180°C/2h; (c) BLT075, 1195°C/2h; (d) BLT100,</i>	

	1180°C/3h; (e) BLT150, 1250°C/5h; (f) BLT200, 1310°C/5h.....	90
Figura 4.17	– Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura medida a 1 MHz das amostras: (a) BIT, BLT050, BLT075 e BLT100; (b) BLT150 e BLT200..	92
Figura 4.18	– Variação da temperatura de máximo de permissividade (T_m) das amostras cerâmicas sinterizadas BLTx em função da quantidade de La^{+3}	94
Figura 4.19	– Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura das amostras medida em três diferentes frequências: (a) BLT100, (b) BLT150 e (c) BLT200.....	96
Figura 4.20	– Espectro Raman das cerâmicas BLTx sinterizadas.....	97
Figura 4.21	– Região de baixa frequência do espectro Raman das amostras BLTx sinterizadas..	98
Figura 4.22	– Dependência dos modos de baixa frequência nos espectros Raman das amostras BLTx sinterizadas.....	99
Figura 4.23	– Espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras BLTx: (a) espectro completo e (b) região da pré-borda.....	100
Figura 4.24	– Espectro XANES das amostras BLTx: (a) borda L_{III} do átomo de bismuto e (b) borda L_{III} do átomo de lantânio.....	102
Figura 4.25	– Espectro XPS completos das amostras: (a) BIT e (b) BLT150.....	104
Figura 4.26	– Espectros de XPS em alta resolução na região do: (a) $Bi4f$ da amostra BIT, (b) $Ti2p$ e $Bi4d$ da amostra BIT, (c) $O 1s$ da amostra BIT; (d) $Bi4f$ da amostra BLT150, (e) $Ti2p$ e $Bi4d$ da amostra BLT150, (f) $O 1s$ da amostra BLT150 e (g) $La3d$ da amostra BLT150.....	105
Figura 4.27	– Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos óxidos utilizados na síntese das amostras contendo Er.....	107
Figura 4.28	– Difratogramas de raios X dos pós contendo érbio calcinados à 860°C/6h: (a) BLExT e (b) BLTEEx.....	109
Figura 4.29	– Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BLT075, BLE02T e BLTE02 calcinados à 860°C/6h e moídos.....	110
Figura 4.30	– Micrografias dos pós calcinados à 860°C/6h e moídos em um almofariz: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02, (e) BLTE04 e (f) BLTE06.....	112
Figura 4.31	– Curvas de DTA dos compostos: (a) BLExT e (b) BLTEEx.....	113
Figura 4.32	– Contração linear e taxa de variação das dimensões das amostras BLT075, BLExT e BLTEEx em função da temperatura.....	114
Figura 4.33	– Difratogramas de raios X da amostra BLT075 pura e das amostras BLExT e BLTEEx sinterizadas à 1195°C/2h: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 26° e 34° do difratograma das amostras BLE02T, BLE04T,	

	<i>BLE06T e BLTE02</i>	115
Figura 4.34	– Difratomogramas de raios X da amostra BLE02T sinterizada em diferentes temperaturas: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 26° e 34°	116
Figura 4.35	– Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas à 1115°C/2h: (a) BLExT e (b) BLTEx. Como comentado anteriormente, a amostra BLT075 foi sinterizada à 1195°C/2h.....	118
Figura 4.36	– Difratomogramas de raios X das amostras BLTEx sinterizadas: Detalhes do aumento de intensidade das reflexões (0120) e (0140) na região angular entre 32° e 40°	119
Figura 4.37	– Variação da densidade das cerâmicas BLExT e BLTEx em função da temperatura de sinterização.....	120
Figura 4.38	– Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à 1115°C/2h: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02, (e) BLTE04 e (f) BLTE06.....	122
Figura 4.39	– Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à 1195°C/2h: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02.....	123
Figura 4.40	– Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à 1280°C/2h: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02.....	124
Figura 4.41	– Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para medidas realizadas a 1 MHz das amostras sinterizadas à 1115°C/2h: (a) BLExT e (b) BLTEx. Como comentado anteriormente, a amostra de referência BLT075 foi sinterizada à 1195°C/2h.....	125
Figura 4.42	– Dependência da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) das amostras sinterizadas à 1115°C/2h BLExT e BLTEx em função da quantidade de Er^{3+}	126
Figura 4.43	– Espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras das amostras BLExT e BLTEx em comparação com o espectro da amostra BIT e BLT075.....	127
Figura 4.44	– Espectro XANES das amostras BLExT e BLTEx em comparação com o espectro da amostra Er_2O_3	128
Figura 4.45	– Espectro EXAFS na borda L_{III} do átomo de érbio das amostra BLExT e BLTEx....	129
Figura 4.46	– Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras BLTEx (a) e BLExT (b) apresentados na figura 4.45.....	129

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 –	Valores de T_C , concentração de dopante (x), e propriedades ferroelétricas de alguns sistemas ferroelétricos a base da fase $Bi_4Ti_3O_{12}$	41
Tabela 2.2 –	Concentração de dopante (x), parâmetros (temperatura/tempo) de calcinação e de sinterização para as composições $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ preparadas por reação do estado sólido.....	42
Tabela 3.1 –	Óxidos utilizados na síntese das amostras via reação do estado sólido.....	47
Tabela 3.2 –	Composições preparadas e denominações das amostras do sistema $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$	48
Tabela 3.3 –	Composições preparadas e denominações das amostras dos sistemas $Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$	48
Tabela 3.4 –	Parâmetros (temperatura/tempo) de sinterização das amostras de composição $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$, $Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$	50
Tabela 4.1 –	Valores do diâmetro médio de partículas (D_{p50}) dos pós óxidos precursores utilizados na síntese das amostras contendo lantânio e intervalo do tamanho de partículas obtidos por sedigrafia.....	70
Tabela 4.2 –	Valores do diâmetro médio (D_{p50}) e do intervalo do tamanho de partículas dos pós de BIT, BLT050 e BLT100 após mistura dos óxidos precursores e moagem durante 36 horas.....	71
Tabela 4.3 –	Novas condições de calcinação dos pós de BLTx e fases cristalinas obtidas.....	73
Tabela 4.4 –	Valores do diâmetro médio (D_{p50}) e intervalo do tamanho de partículas dos pós de BIT e BLT050 calcinados à $800^\circ C/3h$ e moídos.....	75
Tabela 4.5 –	Parâmetros de calcinação e sinterização de amostras $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$	79
Tabela 4.6 –	Grupo e sistema espacial das amostras $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ à temperatura ambiente de acordo com a literatura.....	84
Tabela 4.7 –	Resultados do refinamento estrutural das medidas de DRX para as amostras de BLTx medidas à temperatura ambiente. Os dados da literatura existentes são também apresentados e identificados pelo símbolo (*)......	86
Tabela 4.8 –	Índices de concordância entre os perfis observado e calculado obtidos neste trabalho do refinamento estrutural das medidas de DRX para as amostras de BLTx.....	86
Tabela 4.9 –	Parâmetros (temperatura/tempo) de sinterização, densidade medida (ρ_{medida}),	

	<i>densidade teórica ($\rho_{Teórica}$) e densidade relativa ($\rho_{medida}/\rho_{teórico}$) das amostras BLTx.....</i>	88
Tabela 4.10	<i>– Parâmetros de sinterização, densidade relativa ($\rho_{medida}/\rho_{teórico}$), razão de aspecto (R) e tamanho médio do grão (D) das amostras BLTx.....</i>	89
Tabela 4.11	<i>– Comparação entre a porcentagem atômica obtida por análise de EDX das amostras $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$.....</i>	91
Tabela 4.12	<i>– Temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m), valor da permissividade (ϵ') e perda elétrica ($\tan \delta$) a temperatura ambiente (T_a) das amostras cerâmicas BLTx.....</i>	94
Tabela 4.13	<i>– Posições em energia dos espectros XPS Bi $4f_{7/2}$, Bi $4f_{5/2}$, Ti $2p_{3/2}$, O $1s$, La $3d_{5/2}$ e La $d_{3/2}$.....</i>	106
Tabela 4.14	<i>– Valores do diâmetro médio de partículas (D_{p50}) dos pós óxidos utilizados na síntese das amostras BLT075 contendo érbio e intervalo do tamanho de partículas obtidos por sedigrafia.....</i>	108
Tabela 4.15	<i>– Valores do diâmetro médio de (D_{p50}) e intervalo do tamanho de partículas dos pós de BLT075, BLE02T e BLTE02 calcinados à $860^\circ C/6h$ e moídos.....</i>	110
Tabela 4.16	<i>– Densidade relativa ($\rho_{medida}/\rho_{teórico}$) e razão de aspecto (R) das amostras BLExT e BLTEx sinterizadas à $1115^\circ C/2h$.....</i>	121
Tabela 4.17	<i>– Temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) das amostras sinterizadas à $1115^\circ C/2h$ BLExT e BLTEx medidas a 1 MHz.....</i>	125

Sumário

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Introdução.....	23
1.2 – Organização da tese.....	26

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Materiais ferroelétricos.....	29
2.1.1 – Definição.....	29
2.1.2 – Materiais ferroelétricos: classificação.....	30
2.2 – O processo de sinterização.....	34
2.2.1 – Sinterização por reação do estado sólido.....	34
2.2.2 – Sinterização na presença de fase líquida.....	37
2.3 – O sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	38

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 – Síntese das amostras.....	47
3.1.1 – Preparação das cerâmicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com La^{3+} e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+}	47
3.1.2 – Processo de calcinação das amostras cerâmicas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+}	48
3.1.3 – Processo de sinterização das amostras cerâmicas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+}	50
3.2 – Técnicas de caracterização.....	51
3.2.1 – Sedigrafia.....	51
3.2.2 – Análise Térmica Diferencial.....	52
3.2.3 – Dilatometria.....	52
3.2.4 – Medidas de densidade.....	53
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
3.2.6 – Microanálise por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	55
3.2.7 – Caracterização dielétrica.....	56

3.2.8 –	Espectroscopia Raman.....	57
3.2.9 –	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	58
3.2.10 –	Espectroscopia de absorção de raios X	59
3.2.11 –	Caracterização estrutural por difração de raios X.....	61
3.2.11.1 –	Refinamento estrutural através do método de Rietveld.....	62
3.2.11.2 –	Método de Le Bail.....	63
3.2.11.3 –	Condições das medidas de difração de raios X das amostras BLTx e BLT075 dopado com Er ³⁺	63

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 –	Sistema Bi _{4-x} La _x Ti ₃ O ₁₂ (BLTx).....	69
4.1.1 –	Caracterização das amostras de BLTx na forma de pós.....	69
4.1.1.1 –	Análise do tamanho de partículas.....	69
4.1.1.2 –	Processo de calcinação dos compostos de BLTx.....	71
4.1.1.3 –	Análise microestrutural dos pós de BLTx calcinados.....	76
4.1.1.4 –	Análise Térmica Diferencial.....	77
4.1.2 –	Caracterização das amostras cerâmicas BLTx sinterizadas.....	78
4.1.2.1 –	Condições de sinterização.....	78
4.1.2.2 –	Análise estrutural por difração de raios X.....	80
4.1.2.3 –	Densidade, análises microestrutural e de composição química das amostras sinterizadas.....	87
4.1.2.4 –	Propriedades dielétricas	92
4.1.2.5 –	Caracterização por espectroscopia Raman.....	96
4.1.2.6 –	Estudo da estrutura eletrônica e a curta distância das amostras cerâmicas de composição BLTx através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X..	99
4.1.2.7 –	Medidas do espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das amostras BLTx.....	103
4.2 –	Sistema Bi _{3,25} La _{0,75} Ti ₃ O ₁₂ dopado com Er ³⁺	107
4.2.1 –	Caracterização das amostras Bi _{3,25} La _{0,75-x} Er _x Ti ₃ O ₁₂ (BLExT) e Bi _{3,25} La _{0,75} Ti _{3-x} Er _x O ₁₂ (BLTEx) na forma de pós.....	107
4.2.1.1 –	Análise do tamanho de partículas.....	107

4.2.1.2 – Processo de calcinação dos compostos de BLExT e BLTE _x	108
4.2.1.3 – Análise microestrutural dos pós de BLExT e BLTE _x calcinados.....	111
4.2.1.4 – Análise Térmica Diferencial.....	112
4.2.2 – Caracterização das amostras cerâmicas BLExT e BLTE _x sinterizadas.....	113
4.2.2.1 – Condições de sinterização.....	113
4.2.2.2 – Análise estrutural por difração de raios X.....	114
4.2.2.3 – Densidade e análise microestrutural.....	119
4.2.2.4 – Propriedades dielétricas.....	124
4.2.2.5 – Estudo da estrutura eletrônica e a curta distância das amostras cerâmicas de composição BLExT e BLTE _x através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X.....	127
Capítulo 5 – Conclusões	
5.1 – Conclusão Geral.....	133
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	136
Referências.....	139
Anexo.....	151

Capítulo 1

[Introdução]

1.1 Introdução

Nos últimos anos, a quantidade de trabalhos dedicados à pesquisa e ao desenvolvimento de materiais ferroelétricos tem aumentado de forma significativa devido à necessidade de se avançar no conhecimento científico e tecnológico desta classe de materiais^{1,2}.

No estágio atual de desenvolvimento tecnológico, os dispositivos estão continuamente sendo reduzidos, melhorando suas propriedades físicas e sua capacidade de processamento de informações. A miniaturização associada à velocidade de processamento de dados³ são essenciais nestes componentes, como por exemplo, memórias não voláteis, onde uma vez removida a energia, a informação continua armazenada³. O acesso de alta velocidade, alta densidade, resistência à radiação, baixa voltagem de operação, baixo custo e alta velocidade de escrita/leitura (write/read) são características presentes na tecnologia de memórias ferroelétricas⁴⁻⁶.

Neste contexto, compostos ferroelétricos policristalinos na forma de cerâmicas ou filmes finos, são candidatos potenciais para a construção de dispositivos de memórias ferroelétricas não voláteis, denominadas de memórias ferroelétricas de acesso randômico (FRAMs)⁴⁻⁶.

Dentre os inúmeros sistemas ferroelétricos para aplicações como FRAMs já reportados na literatura na forma de cerâmicas ou filmes finos, os mais estudados e utilizados são à base de chumbo^{7,8}. Entretanto, estes materiais apresentam certas desvantagens para o uso comercial tais como fadiga ferroelétrica sobre eletrodo de platina (Pt) após 10^6 ciclos⁹, volatilidade e a toxicidade do composto PbO⁶.

Visando a preservação do meio ambiente, nos últimos anos, pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de encontrar novos materiais apresentando uma melhor performance nas propriedades acima citadas. Entre estes novos materiais, encontram-se os compostos de bismuto na forma de camadas que apresentam uma estrutura consistindo de camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ intercaladas com camadas do tipo perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2+}$ ^{10,11}. O composto titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT), é um dos mais estudados nesta família de materiais, exibindo propriedades ferroelétricas até a temperatura de 675°C, onde ocorre a transição de fase ferro-paraelétrica. À temperatura ambiente, o BIT apresenta uma estrutura

crystalina monoclinica que, por se aproximar de uma cela unitária ortorrômbica, pode ser considerada como pseudo-ortorrômbica^{10,11}. A elevada temperatura de Curie ($T_C=675^\circ\text{C}$) torna o BIT um bom candidato a aplicações piezoelétricas em altas temperaturas, capacitores, memórias ferroelétricas e dispositivos ópticos¹⁰⁻¹³.

A aplicabilidade do composto BIT tem sido limitada pelo fato das amostras na forma de cerâmicas ou filmes sofrerem problemas de degradação, tais como alta perda dielétrica, corrente de fuga, baixa fadiga e baixa polarização remanescente^{14,15}. Com o intuito de otimizar estas propriedades elétricas, a substituição no sítio de Bi^{3+} com cátions isovalentes La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} e Sm^{3+} e a substituição no sítio do Ti^{4+} com cátions de maior valência V^{5+} , Nb^{5+} e W^{6+} tem sido explorada^{5,14-18}. Estudos com a adição de dois dopantes simultaneamente (co-substituição) são mais recentes e tem sido também considerados^{17, 19, 20}. Em particular, é bem estabelecido que a introdução do Lantânio (La) no sistema BIT ($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BLT), na forma de filme com $x= 0,75$ mol%, leva a obtenção de um material com as melhores propriedades como alta polarização remanescente e comportamento livre de fadiga acima de 3×10^{10} ciclos⁵. A substituição do átomo de Bi^{3+} pelo La^{3+} também leva a alteração nas propriedades estruturais do material. Para quantidades de La^{3+} igual a $x= 1,25$ mol%, observou-se que a transição de fase ocorre em temperaturas abaixo de 0°C ²¹, e para $x \geq 1,25$ mol%, o material exibe características típicas de um material ferroelétrico relaxor²².

Entretanto, apesar de haver um grande número de trabalhos desenvolvidos com o sistema BLT^{5,21-28}, alguns pontos permanecem em aberto em relação ao limite de solubilidade, quais as melhores condições de calcinação e de sinterização, o efeito destas condições sobre a microestrutura e propriedades estruturais a curta e longa distância, e suas propriedades elétricas.

Do ponto de vista estrutural, estudos sobre a influência da substituição do cátion na estrutura local a longa distância e eletrônica desses compostos tem sido realizado em amostras de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com $x= 0,50, 0,75$ e $2,00$ mol%²⁹⁻³¹. Para os compostos BLT, contendo $x= 1,0$ e $1,5$ mol% de lantânio, os trabalhos podem ser considerados superficiais e algumas dúvidas permanecem, principalmente com relação à estrutura cristalográfica e seus respectivos grupos espaciais.

De acordo com a literatura³², as mudanças observadas nas propriedades ferroelétricas destas amostras à medida que a concentração de lantânio aumenta, está em parte relacionada ao sítio de substituição do lantânio. Alguns trabalhos afirmam que o lantânio estaria

substituindo o bismuto na estrutura peroviskita de composição $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ³⁰, enquanto que para outros trabalhos, essa substituição estaria ocorrendo tanto na estrutura de camadas Bi_2O_2 como na estrutura peroviskita³².

Levando-se em consideração os aspectos comentados anteriormente, um estudo de materiais cerâmicos de composição BLT se justifica, uma vez que além de apresentar propriedades físicas altamente relevantes para aplicações tecnológicas, poderia contribuir para o estabelecimento das melhores condições de síntese, bem como um melhor entendimento das variações estruturais decorrentes da substituição do átomo de bismuto pelo lantânio.

Como uma segunda contribuição deste trabalho no estudo de amostras cerâmicas ferroelétricas baseadas na fase BIT, foi realizado um estudo do processo de síntese, das propriedades microestruturais, estruturais e elétricas do sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x= 0,75$ mol%) dopado com o íon Érbio (Er). O principal objetivo foi verificar a influência deste íon no processo de síntese, nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas quando comparadas a matriz $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Levando-se em consideração todos os aspectos comentados anteriormente, os objetivos específicos deste trabalho de tese são:

- ❖ Otimização do processo de síntese de cerâmicas ferroelétricas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50$ e $2,00$ mol%) e cerâmicas $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com a substituição parcial dos átomos de lantânio e de titânio por átomos de érbio.
- ❖ Determinar o limite de solubilidade dos dopantes lantânio e érbio na estrutura cristalina dos sistemas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, respectivamente.
- ❖ Analisar a influência da substituição parcial dos íons Bi^{3+} pelo La^{3+} e dos íons La^{3+} e Ti^{4+} pelo Er^{3+} em relação ao processo de calcinação, sinterização, estrutura cristalina, microestrutura e propriedades dielétricas
- ❖ Verificar o caráter ferroelétrico (normal ou relaxor) das amostras em função da concentração de La^{3+} e Er^{3+} .

1.2 Organização da tese

A tese foi dividida em 5 capítulos:

No capítulo 2 (**Revisão Bibliográfica**) apresenta-se, de forma resumida, uma revisão bibliográfica que serviu como base para a compreensão do trabalho realizado, além de uma breve revisão dos trabalhos reportados na literatura quanto ao estudo de sistemas que são a base deste trabalho, $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx).

O procedimento experimental para a preparação, obtenção e caracterização das amostras cerâmicas estudadas, assim como conceitos básicos sobre as principais técnicas empregadas para a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica desses materiais estão descritas no capítulo 3 (**Materiais e Métodos**).

No capítulo 4 (**Resultados e Discussões**) são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Na primeira seção (4.1) são apresentados os resultados obtidos para o sistema BLTx, assim como as comparações com os resultados encontrados na literatura. Na seção 4.2 são apresentados os resultados obtidos para as amostras do sistema BLT075 dopadas com érbio.

As conclusões e sugestões propostas que poderiam complementar os resultados obtidos neste trabalho, são expostos no capítulo 5 (**Conclusões**).

Por fim, as estão listadas todas as **Referências** utilizadas neste trabalho. Na seqüência, em um **Anexo**, são apresentados os gráficos referentes à análise dos dados de DRX através do método de refinamento Rietveld.

Capítulo 2

[Revisão Bibliográfica]

2.1 Materiais ferroelétricos

2.1.1 Definição

Materiais ferroelétricos são dielétricos polares que se caracterizam por possuírem uma polarização espontânea e, principalmente, pela possibilidade de inverter esta orientação da polarização pela ação de um campo elétrico externo^{11,33}. A existência desta polarização espontânea está relacionada ao deslocamento dos íons dentro da cela unitária, fazendo com que o centro das cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas, dando origem a um momento de dipolo permanente e reversível no interior do material^{11,33}.

Um material ferroelétrico é composto por regiões que apresentam um alinhamento uniforme dos dipolos elétricos, denominados de domínios ferroelétricos. A interface entre dois domínios é denominada de parede do domínio¹¹. A Figura 2.1 mostra uma ilustração da estrutura de domínios em um material ferroelétrico.

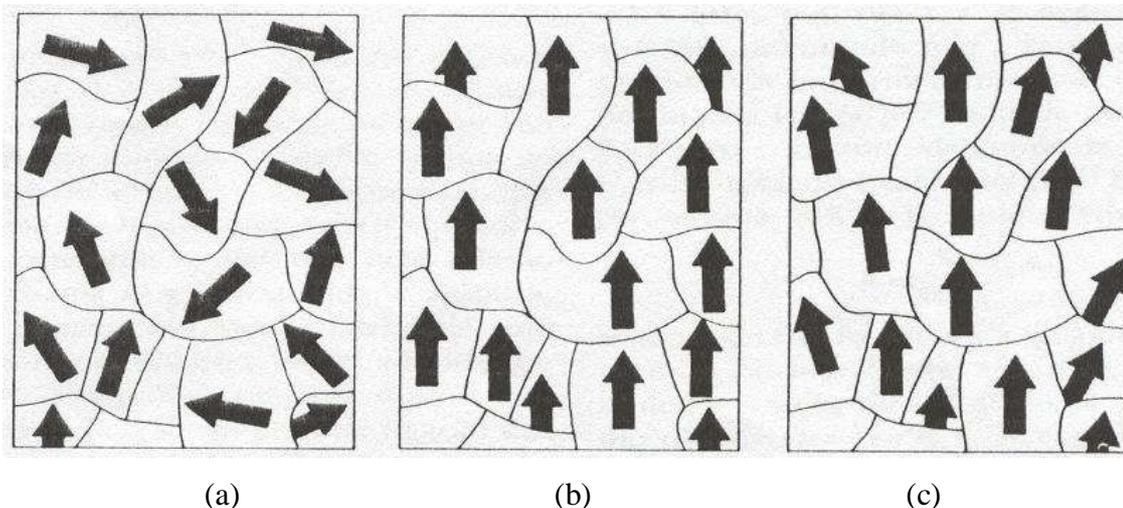


Figura 2.1 – Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) orientação aleatória na ausência de um campo elétrico externo; (b) orientação na mesma direção do campo elétrico externo aplicado; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo elétrico³⁴.

Inicialmente, em um material ferroelétrico não polarizado, a distribuição dos domínios ferroelétricos ocorre de forma aleatória (Fig 2.1 (a)). Com a aplicação de um campo elétrico externo, os domínios tendem a se orientar na mesma direção (Fig 2.1 (b)). Após a remoção do

campo elétrico externo, uma grande parte dos domínios permanece orientado apresentando um efeito de memória (Fig 2.1 (c)).

O estado ferroelétrico é caracterizado principalmente pela existência de fenômeno denominado de ciclo de histerese ferroelétrica. A Figura 2.2 apresenta uma curva típica de histerese da polarização (P), em função do campo elétrico aplicado (E) para um dado material ferroelétrico. À medida que a intensidade do campo elétrico externo aplicado cresce, a polarização aumenta em consequência do alinhamento dos domínios ferroelétricos. Quando o alinhamento dos domínios ferroelétricos é máximo, a polarização de saturação (P_s) é alcançada. Quando o campo aplicado é removido, alguns domínios permanecem alinhados na direção do campo elétrico e uma polarização remanescente (P_r) é observada. Invertendo-se o campo elétrico aplicado, a polarização reduz a zero, apresentando a seguir um sinal invertido até alcançar novamente o valor de saturação. O campo aplicado no qual a polarização é nula é denominado de campo coercitivo (E_c)¹¹.

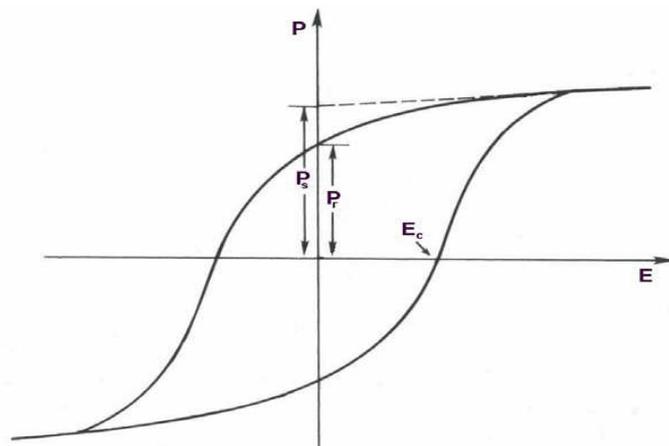


Figura 2.2 – Ciclo de histerese (P vs E) típica de materiais ferroelétricos¹¹.

2.1.2 Materiais ferroelétricos: classificação

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados como normais ou relaxores. Os ferroelétricos normais ou clássicos apresentam uma transição de fase, a qual ocorre em uma temperatura bem definida denominada de temperatura de Curie (T_C)^{11,33}. Na fase polar em temperaturas abaixo de T_C , o material ferroelétrico apresenta uma polarização espontânea, enquanto que acima de T_C , a polarização espontânea deixa de existir devido à transição para

uma fase não polar onde o material é denominado de paraelétrico. A transição de fase ferroelétrica para paraelétrica está sempre associada a uma mudança de estrutura cristalina de menor para maior simetria do material.

Em uma temperatura próxima a transição de fase, o material ferroelétrico apresenta uma anomalia em seu comportamento dielétrico, uma vez que passa de um estado polarizado a abaixo de T_C para um não polarizado acima de T_C . Essa anomalia corresponde ao valor máximo da permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica. Na fase paraelétrica (acima de T_C), a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura e pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss¹¹:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.1)$$

onde ε é a constante dielétrica, C é a constante de Curie, T é a temperatura e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss. É importante salientar que a temperatura de Curie-Weiss (T_0) é diferente da temperatura de Curie (T_C).

O parâmetro de ordem em materiais ferroelétricos é a polarização espontânea e o seu comportamento com a temperatura é uma característica muito importante para classificar os processos de transição de fase. Quando a polarização espontânea cai à zero abruptamente a partir da temperatura de transição (T_C), a transição é considerada de primeira ordem e, neste caso, T_0 é menor que T_C . Já para a transição de segunda ordem, quando T_C é igual a T_0 , a polarização diminui lentamente à medida que se aproxima de T_C ³⁵. A Figura 2.3 ilustra o comportamento da polarização espontânea e constante dielétrica em materiais ferroelétricos normais, com a transição de fase de primeira e segunda ordem.

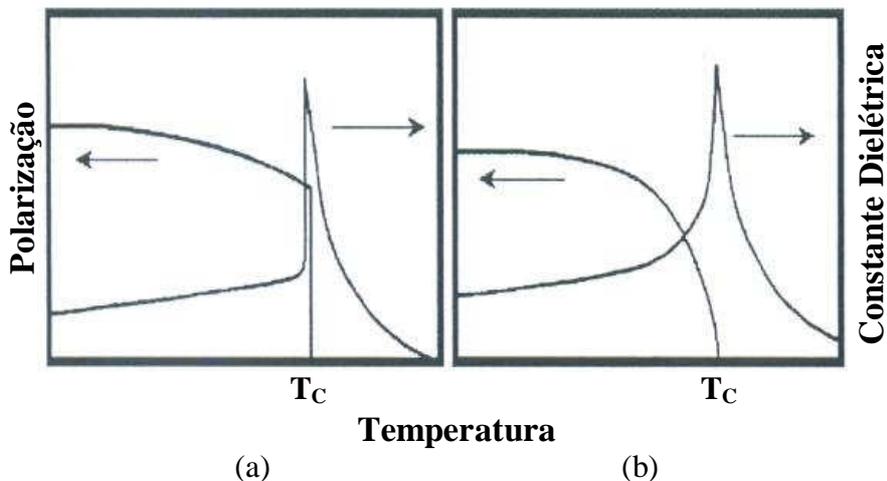


Figura 2.3 – Dependência com a temperatura da polarização e da constante dielétrica no caso de transições de: (a) primeira ordem e (b) segunda ordem³⁵.

Os materiais ferroelétricos denominados de relaxores apresentam um comportamento difuso da permissividade dielétrica relativa que tem sido denominada na literatura de transição de fase difusa (TFD), ainda que não necessariamente ocorra uma transição de fase estrutural na passagem pelo máximo da curva de permissividade³⁶. Como mostra a Figura 2.4, a principal característica dos materiais ferroelétricos relaxores é a dependência da curva de constante dielétrica com a frequência³⁷. O comportamento da parte real (ϵ'_m) e imaginária (ϵ'') da curva de permissividade ocorre de maneira distinta. Com o aumento da frequência, dentro da região de dispersão dielétrica, o valor de ϵ'_m diminui enquanto o valor de ϵ'' e T_m aumentam.

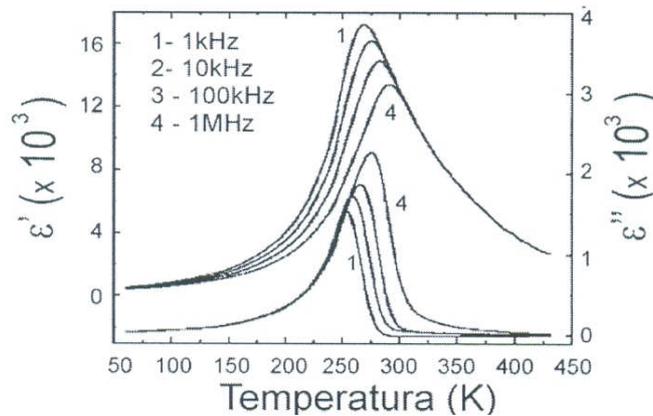


Figura 2.4 – Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência do composto ferroelétrico relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ (PMN)³⁸.

Nos materiais ferroelétricos relaxores, a constante dielétrica acima de T_m não segue lei de Curie-Weiss. Nesse caso, a constante dielétrica em temperaturas superiores a T_m pode ser descrita pela relação¹¹:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (2.2)$$

onde ϵ é o valor da constante dielétrica, ϵ_{\max} é o valor de máximo da constante dielétrica, C' é a constante de Curie para materiais ferroelétricos relaxores, T a temperatura, T_m a temperatura em ϵ_{\max} e γ é um fator relacionado ao grau de difusidade da transição. Se $\gamma = 1$, o material corresponde a um ferroelétrico normal, enquanto que $\gamma = 2$, representa um material relaxor. Quando $1 < \gamma < 2$, os materiais exibem um grau intermediário de difusidade.

Nos materiais relaxores, o comportamento da polarização versus o campo elétrico também apresenta diferenças quando comparada aos materiais ferroelétricos normais. Na Figura 2.5 pode ser observado que nos materiais ferroelétricos relaxores o ciclo de histerese se apresenta de uma forma relativamente estreita e com um baixo valor da polarização remanescente.

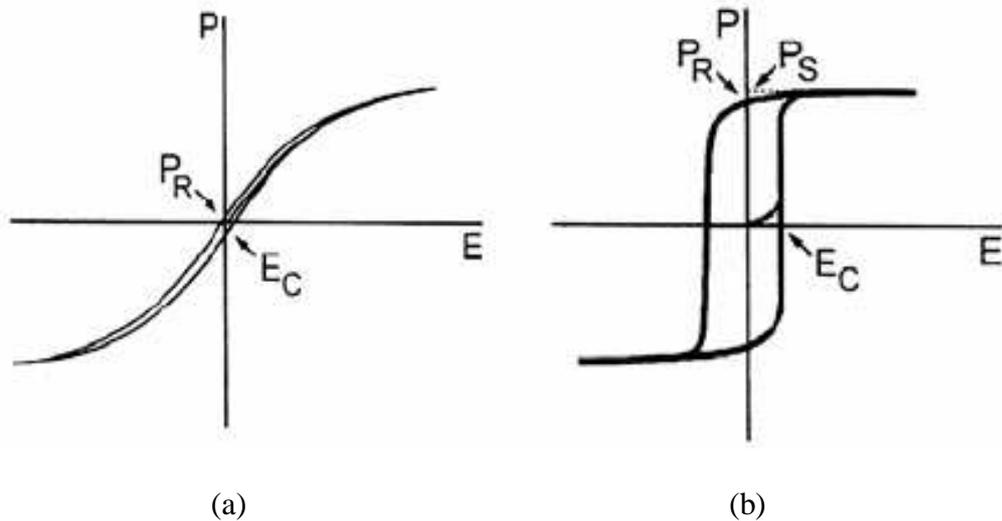


Figura 2.5 – Ciclo de histerese (P vs E) típica para materiais ferroelétricos: (a) relaxor e (b) normal³⁷.

O estudo da origem do comportamento relaxor tem sido objeto de inúmeras pesquisas nas últimas décadas³⁷. Três modelos foram propostos para explicar este comportamento relaxor: o modelo da superparaelectricidade³⁹, o modelo dos vidros de spin⁴⁰ e o modelo de interações e campos aleatórios⁴¹. Um ponto em comum destes modelos é baseado no modelo de flutuação composicional proposto por Smolenski⁴². De acordo Smolenski⁴², a evidência da natureza relaxora em estruturas perovskitas é atribuída a uma ordem-desordem local da estrutura cristalina, dando origem a nano regiões polares (nanodomínios). Estas flutuações composicionais em escala nanométrica resultam no surgimento de pequenas regiões de polarização ferroelétrica (nano regiões polares) com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase. 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 ferroelétrico⁴³.

2.2 O processo de sinterização

A sinterização pode ser descrita como o processo térmico no qual uma amostra na forma de pó compactado, cristalinos ou não, formam um sólido único⁴⁴. Em muitos casos, a sinterização atua no sentido de densificar o corpo sinterizado, entretanto há materiais que sinterizam sem que ocorra o aumento de densidade. Os principais parâmetros no processo de sinterização são: a temperatura e o tempo utilizado no processamento, o tamanho e distribuição das partículas do pó cerâmico, a composição do sistema incluindo aditivos e a atmosfera utilizada durante o processo.

O processo de sinterização pode ser classificado como: (1) sinterização por reação do estado sólido, (2) sinterização por via fase líquida e (3) sinterização vítrea ou viscosa. Neste trabalho faremos uma breve descrição dos dois primeiros processos.

2.2.1 Sinterização por reação do estado sólido

A sinterização por reação do estado sólido ocorre quando todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo de sinterização. A sinterização é um processo de mudança na dimensão, na densidade, no tamanho e na forma de partículas que envolvem a contribuição de dois sub-processos simultâneos que são a densificação e o crescimento de grão, ilustrados na Figura 2.6. Ambos os processos têm como força motriz a diminuição da energia livre superficial do sistema, que é acompanhada da redução da área superficial e das interfaces do compactado (crescimento do grão), bem como também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia sólido com sólido (densificação).

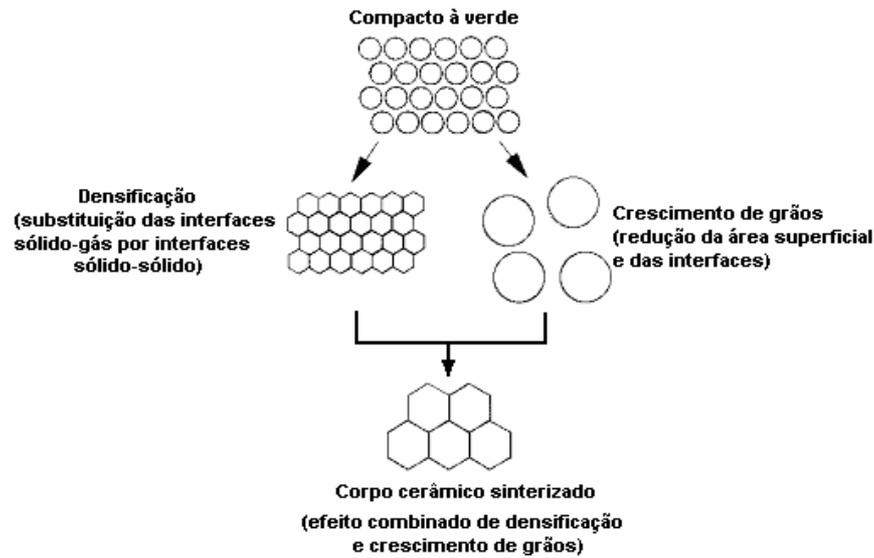


Figura 2.6 – Ilustração do processo de sinterização envolvendo a contribuição dos processos de densificação e crescimento de grão⁴⁴.

A força motriz para a sinterização (redução da energia livre superficial em excesso) atua no nível atômico por meio das diferenças de curvaturas nas superfícies das partículas. Estas diferenças de curvaturas criam uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, conduzindo ao transporte de massa. A relação entre energia superficial do raio de curvatura e a concentração de vacâncias em função da temperatura T é dada pela equação de Gibbs-Thomson⁴⁴:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left\{\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right\} \quad (2.3)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano, γ é a energia superficial, Ω é o volume ocupado por uma vacância e k é a constante de Boltzmann. Em pós compactados, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em um gradiente de vacâncias e, conseqüentemente, em um fluxo de massa. A taxa de transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.4)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e $\frac{dc}{dx}$ é o módulo do gradiente de concentração de vacâncias.

A sinterização é dividida em três distintos estágios: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é caracterizado pela formação de contornos de grãos, pescoços e também pelo arredondamento dos poros abertos interconectados com pouca ou nenhuma densificação. No estágio intermediário, a porosidade diminui de maneira considerável e é acompanhada pela densificação do material. O estágio final envolve o fechamento dos poros isolados e uma menor densificação com um acentuado crescimento do tamanho dos grãos.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de vacâncias do pescoço (região de grande curvatura negativa) formado entre as partículas. Como é ilustrado na Figura 2.7, esse fluxo de vacâncias é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação do pescoço.

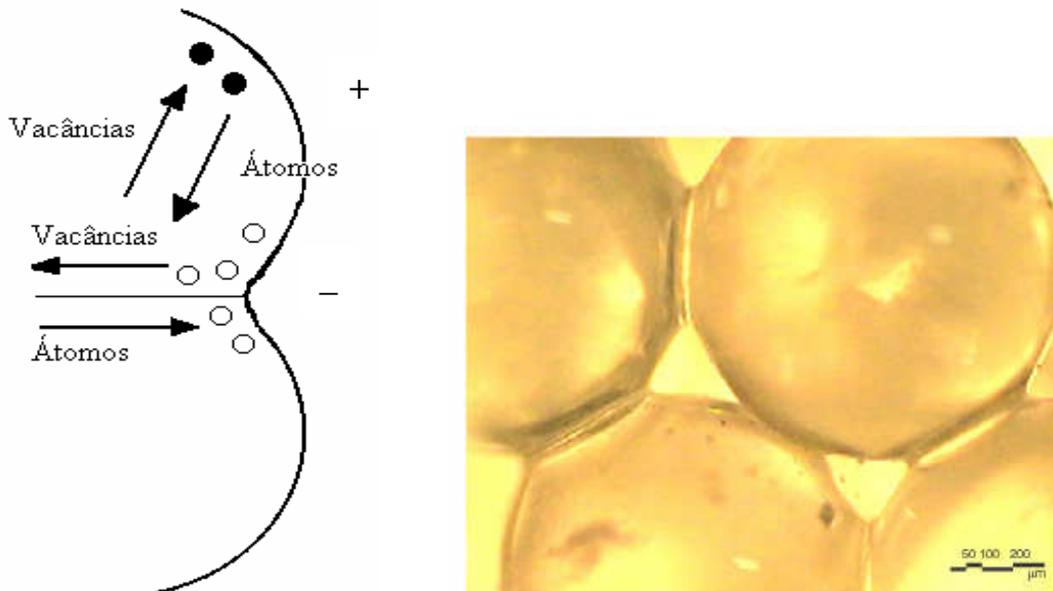


Figura 2.7 – Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação do pescoço⁴⁴. Imagem de microesferas de vidro do sistema NaO-CaO-SiO₂ formando um pescoço⁴⁵.

Os principais mecanismos que atuam no transporte de massa, responsáveis pela sinterização por fase sólida são: evaporação/condensação, escoamento viscoso, difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial e difusão através dos contornos de grão^{44,45}. A Figura 2.8 apresenta as trajetórias dos possíveis mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.

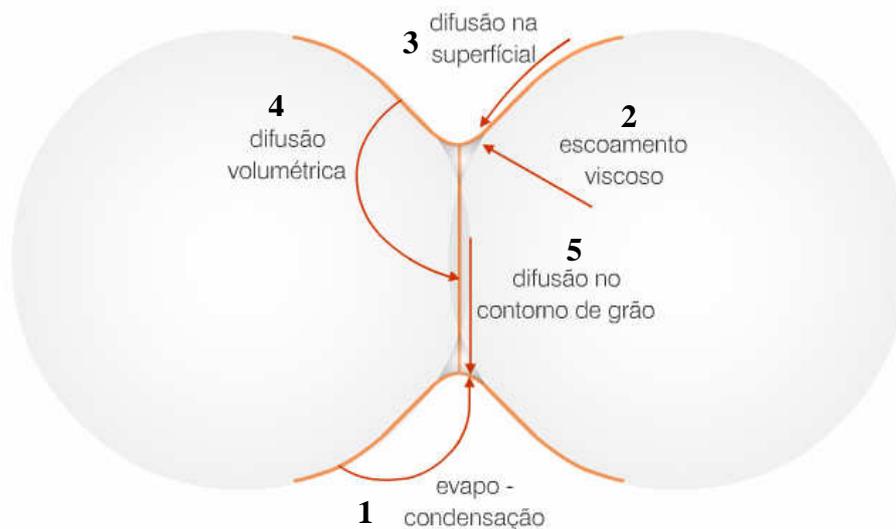


Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida: (1) evaporação/condensação; (2) escoamento viscoso; (3) difusão superficial; (4) difusão volumétrica; (5) difusão pelo contorno de grão^{44,45}.

2.2.2 Sinterização na presença de fase líquida

Na sinterização via fase líquida, o líquido é formado pela fusão de algumas partículas do material, permitindo o rearranjo das partículas. Para uma completa densificação via fase líquida, os mecanismos essenciais são: a solubilidade sólida no líquido, a difusão de elementos da fase sólida no líquido e o completo molhamento do sólido pelo líquido⁴⁶. A presença de uma fase líquida capaz de dissolver algumas partículas sólidas produz uma trajetória de transporte o qual utiliza o sistema de poros abertos e os contornos de grão⁴⁵. A força motriz para este tipo de sinterização tem como origem a pressão capilar da fase líquida, localizada entre as finas partículas sólidas quando o líquido molha essas partículas. Quando a viscosidade da fase líquida é favorável e ocorre molhabilidade da fase sólida pelo líquido, ele penetrará nos contatos entre as partículas e produzirá o rearranjo das mesmas. Este rearranjo contribui para um empacotamento mais efetivo e, conseqüentemente, para a densificação do material⁴⁵. A completa densificação ocorrerá quando todo o líquido presente ocupar completamente os espaços vazios entre as partículas sólidas. A alta difusividade atômica através da fase líquida possibilita que a densificação seja mais rápida do que na sinterização

por fase sólida, e que ocorra uma diminuição dos tamanhos de poros e, como consequência diminuição da porosidade⁴⁷.

Independente do tipo de sinterização, a força motora é a diminuição da energia livre superficial do sistema. Na sinterização em presença de fase líquida ocorrem três estágios que dependem da energia superficial do sistema como o rearranjo de partículas, a solução-reprecipitação e o estágio final de sinterização^{45,47}.

2.3 O sistema $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$

O titanato de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$ ou BIT) é um dos materiais ferroelétricos com estrutura cristalina na forma de camadas mais conhecido e pertence à família de materiais descobertos por Aurivillius em 1949^{10,11}. O composto BIT é caracterizado por apresentar uma estrutura cristalina formada de camadas do tipo peroviskita ($Bi_2Ti_3O_{10}$)²⁺ intercaladas com camadas de $(Bi_2O_2)^{2-}$, ambas perpendiculares ao eixo c ^{10,11}. Esta característica estrutural leva a formação de grãos na forma de grandes placas apresentando um crescimento preferencialmente no plano ab ⁴⁸.

O composto BIT apresenta propriedades ferroelétricas até a temperatura de 675°C (T_C), onde ocorre a transição de fase ferro-paraelétrica^{10,11}. Acima da T_C , o composto BIT possui uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4/mmm$. A Figura 2.9 (a) apresenta a estrutura ideal calculada por Aurivillius para o composto BIT na fase paraelétrica. Abaixo de T_C , os átomos de Bi no sítio A da estrutura peroviskita se deslocam com a consequente distorção dos octaedros TiO_6 , dando origem à ferroeletricidade no material⁴⁹.

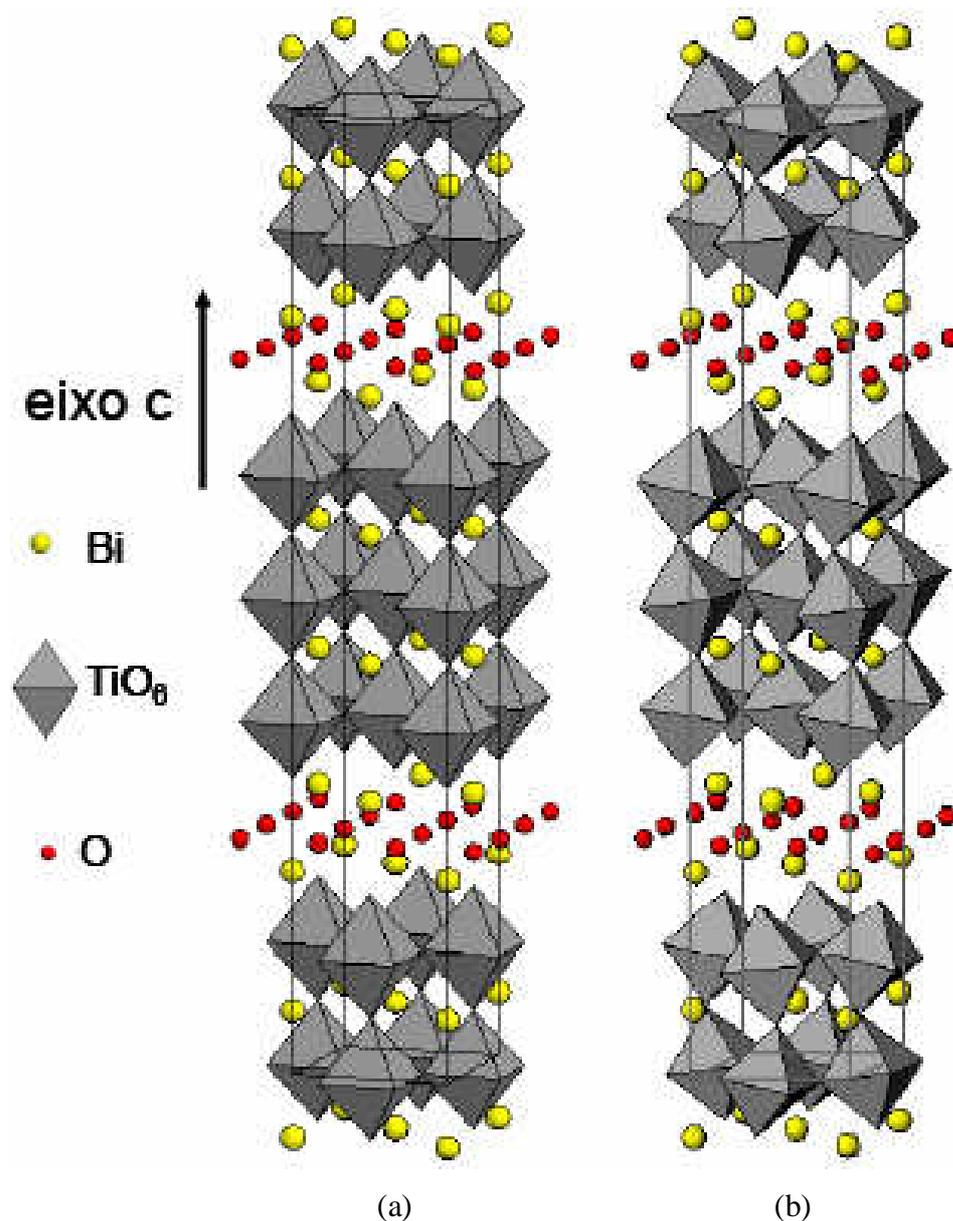


Figura 2.9 – Estrutura cristalina do composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^2$ intercaladas por blocos de estrutura perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2+}$ ^{49,50}: (a) estrutura ideal no grupo espacial $I4/mmm$, (b) estrutura distorcida observada entre 25°C e 650°C ⁴⁹.

À temperatura ambiente, o composto BIT apresenta uma estrutura cristalina monoclínica, que por ser semelhante a uma cela unitária de estrutura ortorrômbica, pode ser considerada como pseudo-ortorrômbica^{10,11}. Existem na literatura algumas divergências sobre o sistema cristalino do composto BIT abaixo de sua temperatura de Curie. Baseado em um comportamento eletro-óptico, Cummins e Cross⁴⁸ afirmaram que a simetria cristalina do BIT seria monoclínica. Através de estudos realizados por difração de raios X, Rae e

colaboradores⁵¹ também definiram a simetria como monoclínica, grupo espacial nº 7, P1c1, representado como B1a1. No entanto, Hervoches e Lighfoot⁴⁹, através de experimentos usando difração de nêutrons, mostraram que o BIT à temperatura ambiente apresenta uma simetria ortorrômbica (grupo espacial nº 41, B2cb). A dificuldade em distinguir o sistema monoclínico do ortorrômbico deve-se ao fato do ângulo β monoclínico estar bem próximo de 90° .

Com o intuito de otimizar as propriedades elétricas do composto BIT, um número significativo de trabalhos foi dedicado à substituição dos íons Bi^{3+} e Ti^{4+} por íons de terra rara ou metais de transição. A maioria dos trabalhos foi dedicada ao estudo na forma de filmes finos^{5,16-20,52} e, mais recentemente, ao material na forma de cerâmica^{14,15,18,53}. A substituição do íon Bi^{3+} por cátions isovalentes La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} e Sm^{3+} e a substituição do Ti^{4+} por cátions de maior valência V^{5+} , Nb^{5+} e W^{6+} tem sido muito explorada^{5,14-20,53}.

De acordo com a literatura⁵², a substituição do Bi^{3+} por íons isovalentes de raio iônico similar aumenta a polarização remanescente (P_r) e, conseqüentemente, melhora a resistência à fadiga. Da mesma forma, a substituição do Ti^{4+} por cátions de maior valência tende a diminuir a concentração de vacâncias de oxigênio, preservando a eletro-neutralidade, tendo como resultado uma melhora das propriedades ferroelétricas do material⁵². Na Tabela 2.1 são apresentados os valores de T_C , da concentração de dopante(x), da polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c) de alguns sistemas mais estudados. A otimização das propriedades ferroelétricas, tem sido procurada através da adição simultânea de dois dopantes substituindo o Bi^{3+} e o Ti^{4+} ^{17,18,20,52}.

É possível observar através dos dados apresentados na Tabela 2.1 que, de maneira geral, a adição de dopantes frequentemente leva a uma menor temperatura de Curie (T_C), a um aumento no valor da polarização remanescente e do campo coercitivo. No caso do dopante ser o átomo de vanádio, o fato de não ser observada uma mudança significativa no valor de T_C deve-se provavelmente a pouca quantidade de dopante (1% em mol) introduzida no sítio do Ti^{4+} ⁵³.

Tabela 2.1 – Valores de T_c , concentração de dopante (x), e propriedades ferroelétricas de alguns sistemas ferroelétricos a base da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Composição	x (mol %)	T_c (°C)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Referência
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	0	675	6	30	Subbarão ⁵⁴
Substituição dos dopantes					
Sítio A Pr	0.90	398	30	52	Chen e Colaboradores ¹⁴
Sítio B V	0.03	672	20	57	Noguchi e Colaboradores ⁵³
Sítio A La	0.75	399	18	140	Park e Colaboradores ⁵⁵
Co-substituição La/Nb	0.75/0.03	356	25	130	
Sítio A Nd	0.50	----	32	126	Uchida e Colaboradores ¹⁷
Co-substituição Nd/V	0.50/0.02	----	37	116	

Em relação ao limite de solubilidade, a formação de um número relativamente importante de soluções sólidas baseadas na fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ foi reportado por Wolfe e Newham²³. Os resultados destes experimentos são apresentados na Figura 2.10. No caso do íon lantânio, o limite de solubilidade seria em 2,8 mol%. Dos trabalhos mais recentes encontrados na literatura que sugerem a formação de uma solução sólida para todas as composições $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^{25,56}, nenhum faz referência a síntese de composições contendo mais que 2 mol% de lantânio.

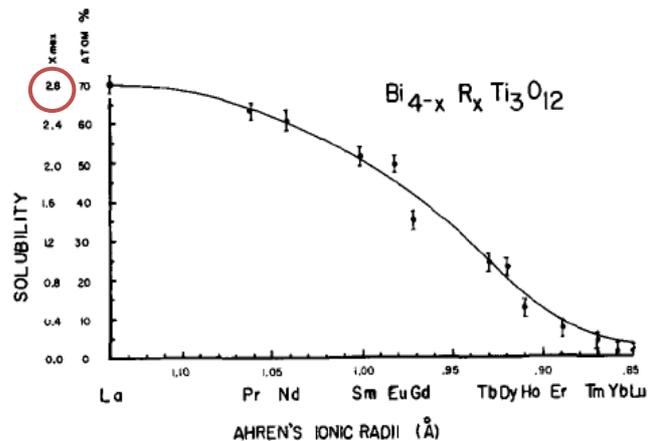


Figura 2.10 – Limite de solubilidade de elementos terra raras na fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ²³.

De uma maneira geral, no que tange a substituição do átomo de bismuto no sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, os trabalhos encontrados na literatura não apresentam uma descrição completa do processo de síntese, principalmente no que tange aos parâmetros relacionados à calcinação e a sinterização destas amostras e a obtenção de uma única fase cristalina durante as diferentes etapas de síntese^{25,56}. Na Tabela 2.2 são apresentados os parâmetros de calcinação e sinterização do sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizados por outros autores. Em relação ao processo de sinterização das amostras, os trabalhos encontrados na literatura não apresentam os valores de temperatura e tempo utilizados para cada uma das composições estudadas, sendo somente apresentado o intervalo de temperatura e tempo onde seria possível sinterizar determinadas composições.

Tabela 2.2 – Concentração de dopante (x), parâmetros (temperatura/tempo) de calcinação e de sinterização para as composições $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ preparadas por reação do estado sólido.

x (mol %)	Parâmetros de calcinação (°C / h)	Parâmetros de sinterização (°C / h)	Referência
$0 \leq x \leq 2$	800/3	1040 a 1325/3	Hou e colaboradores ⁵⁶
$0 \leq x \leq 2$	800/--	1080 a 1230/12	Shimazu e colaboradores ²⁵
$0 \leq x \leq 0,75$	800/7	850 a 1200/2	Noguchi e colaboradores ¹⁸

Do ponto de vista estrutural, o estudo da influência da substituição do Bi^{3+} e Ti^{4+} na estrutura a curta e a longa distância tem sido realizado em amostras do sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ²⁹⁻³¹. Em relação às amostras com 0,5 e 0,75 mol% de lantânio, os estudos sobre a estrutura cristalina apresentam divergências. Os dois sistemas cristalinos (monoclínico e ortorrômbico) possíveis para a fase BIT à temperatura ambiente foram inicialmente utilizados como modelo estrutural das amostras contendo lantânio. Por apresentar valores de parâmetros de qualidade de refinamento melhores quando comparado ao sistema ortorrômbico, o modelo adotado tem sido o monoclínico, grupo espacial B1a1^{29,30}.

Nos compostos BLTx contendo 1,0 e 1,5 mol% de lantânio, os trabalhos podem ser considerados superficiais e algumas dúvidas permanecem, principalmente em relação à estrutura cristalográfica e os respectivos grupos espaciais destas amostras. Por exemplo, para Chu e colaboradores^{26,27} variando a quantidade de lantânio entre 0 e 1,5 mol%, o sistema

crystalino seria ortorrômbico (grupo espacial B2cb). No entanto, de acordo com Shimazu e colaboradores²⁵, para a região de composições entre $1 \leq x \leq 2$ mol%, a estrutura foi caracterizada como tetragonal. Hervoches e colaboradores²⁸ também afirmam em seu trabalho que, para 1 e 2 mol%, o grupo espacial seria I4/mmm (tetragonal). Portanto, tais resultados obtidos pela literatura até então se mostram contraditórios principalmente na região entre $1 \leq x < 2$ mol% de lantânio, na qual segundo a literatura, seria a região de interface da mudança de caráter ferroelétrico destas amostras, de ferroelétrico normal para ferroelétrico relaxor.

Um ponto importante no estudo estrutural destes compostos está relacionado ao sítio de substituição do átomo de lantânio. De acordo com Osada e colaboradores³², através de estudos por espectroscopia Raman foi possível correlacionar as mudanças nas propriedades ferroelétricas das amostras BLT à medida que a concentração de lantânio aumenta. De acordo com o trabalho de Osada³², para concentrações em $x \leq 0,75$ mol%, o átomo de lantânio estaria substituindo o bismuto na estrutura perovskita de composição $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, enquanto que para concentrações superiores a $x = 0,75$ mol%, essa substituição estaria ocorrendo tanto na estrutura perovskita como nas camadas de Bi_2O_2 . A relação entre a incorporação do La^{3+} na estrutura e as mudanças nas propriedades elétricas apresentada na Figura 2.11 foi proposta por Osada e colaboradores³². O ponto de inflexão próximo a composição $x = 0,75$ mol% estaria relacionado ao fato do lantânio estar a partir desta composição também substituindo o átomo de Bi^{3+} no sítio das camadas de óxidos de bismuto.

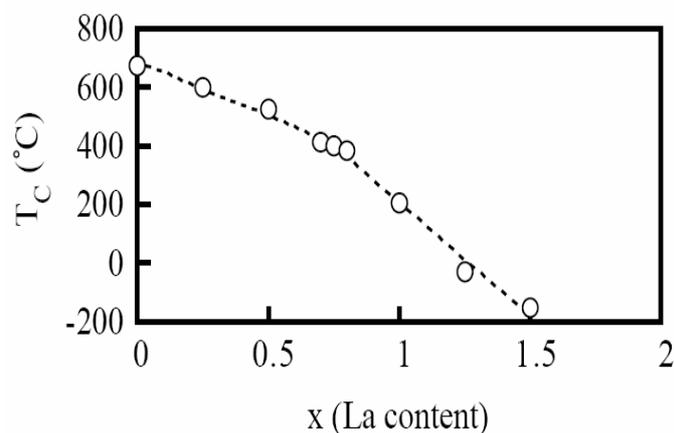


Figura 2.11 – Valores de T_C em função da concentração de lantânio nas amostras BLTx^{21} .

A técnica de difração de nêutrons também foi utilizada com a finalidade de determinar o sítio de preferência dos átomos de $\text{La}^{29,30}$. Os trabalhos realizados com as composições $x = 0,25$, $0,5$ e $0,75$ mol% apresentam três propostas possíveis quanto à substituição do La^{3+}

substituição somente nas camadas de Bi_2O_2 , somente na camada peroviskita $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ou em ambas as camadas. Dentre os modelos propostos, o que apresenta o melhor refinamento estrutural é aquele no qual o átomo de La^{3+} substitui o átomo de Bi^{3+} na estrutura peroviskita. Esta afirmação é baseada na obtenção de menores valores dos parâmetros estatísticos de refinamento entre os três modelos. Este resultado de refinamento estrutural no qual o La^{3+} substitui os átomos de Bi^{3+} somente nos blocos de estrutura peroviskita, está em bom acordo com os estudos por espectroscopia Raman para estas mesmas composições. No entanto, para as composições superiores a $x = 0,75$ mol%, além dos resultados obtidos por espectroscopia Raman, poucas informações são encontradas sobre o comportamento do La^{3+} na estrutura cristalina. Estudos recentes confirmam que o átomo de lantânio também substitui o Bi^{3+} nas camadas de óxido nos sistemas $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ⁵⁷ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ⁵⁸ quando $x > 0,50$ mol%, no sistema $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ⁵⁹ com concentração de La^{3+} maior que 0,10 mol%, e no sistema $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ⁶⁰ quando $x \geq 0,75$ mol%.

Capítulo 3

[Materiais e Métodos]

3.1 Síntese das amostras

Neste trabalho, a preparação das amostras cerâmicas foi realizada através do método baseado na mistura convencional de óxidos e reação do estado sólido, envolvendo os procedimentos de moagem e calcinação dos pós precursores e o processo de sinterização das amostras cerâmicas. A Tabela 3.1 apresenta as informações dos óxidos que foram utilizados na preparação das amostras cerâmicas.

Tabela 3.1 – Óxidos utilizados na síntese das amostras via reação do estado sólido.

Óxido	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)
Óxido de Bismuto	Bi_2O_3	Alfa Aesar	99,5
Óxido de Titânio	TiO_2	Alfa Aesar	99,9
Óxido de Lantânio	La_2O_3	Alfa Aesar	99,999
Óxido de Érbio	Er_2O_3	Alfa Aesar	99,9

3.1.1 Preparação das cerâmicas $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com La^{3+} e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+}

As amostras cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx), $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLExT) e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{12}$ (BLTE_x) preparadas e caracterizadas neste trabalho são apresentadas nas Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

Os óxidos empregados como pós precursores foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo PR2003) de acordo com a proporção estequiométrica adequada para cada composição (Tabelas 3.2 e 3.3). A fim de obter uma mistura homogênea, os pós precursores foram misturados e desagregados em moinho de bola rotatório (Marconi, Modelo MA500). O processo de moagem ocorreu durante 36 horas em um recipiente de polietileno contendo os óxidos e cilindros de zircônia (ZrO_2) dispersos em álcool isopropílico utilizando a proporção volumétrica de 10%, 60% e 30%, respectivamente. Após este processo, os pós foram secos em estufa a uma temperatura de 100°C a fim de eliminar o líquido remanescente.

Tabela 3.2 – Composições preparadas e denominações das amostras do sistema $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$.

Sistema	x (mol %)	Denominação	Composição
$Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLTx)	0	BIT	$Bi_4Ti_3O_{12}$
	0,50	BLT050	$Bi_{3,5}La_{0,5}Ti_3O_{12}$
	0,75	BLT075	$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$
	1,00	BLT100	$Bi_3La_1Ti_3O_{12}$
	1,50	BLT150	$Bi_{2,5}La_{1,5}Ti_3O_{12}$
	2,00	BLT200	$Bi_2La_2Ti_3O_{12}$

Tabela 3.3 – Composições preparadas e denominações das amostras dos sistemas $Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$.

Sistema	x (mol %)	Denominação	Composição
Sítio La			
$Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ (BLExT)	0	BLT075	$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$
	0,02	BLE02T	$Bi_{3,25}La_{0,73}Er_{0,02}Ti_3O_{12}$
	0,04	BLE04T	$Bi_{3,25}La_{0,71}Er_{0,04}Ti_3O_{12}$
	0,06	BLE06T	$Bi_{3,25}La_{0,69}Er_{0,06}Ti_3O_{12}$
Sítio Ti			
$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$ (BLTE _x)	0,02	BLTE02	$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{2,98}Er_{0,02}O_{12}$
	0,04	BLTE04	$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{2,96}Er_{0,04}O_{12}$
	0,06	BLTE06	$Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{2,94}Er_{0,06}O_{12}$

3.1.2 Processo de calcinação das amostras cerâmicas $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ (BLTx) e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_3O_{12}$ dopadas com Er^{3+}

Na primeira etapa do processo de calcinação, as amostras na forma de pó foram calcinadas em um cadinho de Platina à 800°C durante 3 horas utilizando uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Com a finalidade de diminuir a aglomeração das partículas durante o processo de calcinação, os pós calcinados foram submetidos a uma nova

moagem por 12 horas nas mesmas condições experimentais da primeira moagem e então secos em uma estufa.

Para algumas amostras, foi necessária a realização de uma segunda calcinação realizada entre 860° a 880°C durante 6 horas e uma nova moagem em um almofariz de ágata. Um fluxograma simplificado representando o processo experimental utilizado na obtenção dos pós cerâmicos é apresentado na Figura 3.1.

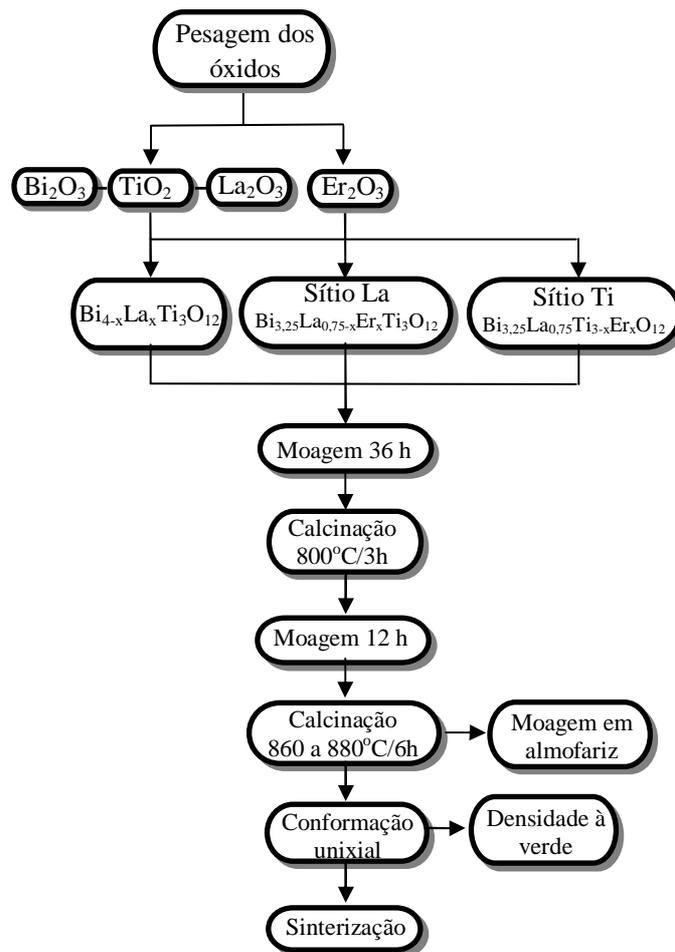


Figura 3.1 – Representação esquemática do processo de obtenção das amostras cerâmicas $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$, $Bi_{3,25}La_{0,75-x}Er_xTi_3O_{12}$ e $Bi_{3,25}La_{0,75}Ti_{3-x}Er_xO_{12}$ pelo método de reação do estado sólido dos sistemas.

3.1.3 Processo de sinterização das amostras cerâmicas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+}

As amostras previamente calcinadas foram misturadas a um ligante orgânico (solução aquosa de polivinil álcool 0,1 g/ml) e então conformadas na forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro por 1 a 2 mm de espessura utilizando um molde de aço. Estas pastilhas foram então prensadas uniaxialmente utilizando diferentes pressões. A densidade à verde destas amostras foi determinada através do método geométrico e ficou em torno de 57% para o sistema BLTx e 67% para o sistema BLT075 dopado com Er^{3+} . Os corpos cerâmicos foram sinterizados em um forno convencional e as condições de sinterização de cada amostra são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros (temperatura/tempo) de sinterização das amostras de composição $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{12}$.

Sistema	Parâmetros de sinterização (°C / h)
$\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1050 a 1310/ 2 a 5
Sítio La	
$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{12}$	1115 a 1280/ 2
Sítio Ti	
$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{12}$	1115 a 1280/ 2

Como foi realizado um estudo sistemático do processo de calcinação e sinterização das amostras cerâmicas visando obter amostras apresentando somente a fase desejada, os detalhes das diferentes etapas de realização destes processos estarão sendo apresentados no capítulo 4 (*Resultados e Discussões*).

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Sedigrafia

A sedigrafia é uma técnica utilizada quando se deseja obter a distribuição do tamanho e diâmetro médio das partículas. Esta técnica baseia-se na medida da velocidade de equilíbrio de sedimentação da partícula em um meio viscoso pela ação da força gravitacional⁶¹. No caso de partículas esféricas, o cálculo do diâmetro das partículas pode ser realizado segundo a Lei de Stokes:

$$F_s = -K\eta v \quad (3.1)$$

onde $K = 3\pi D$ é o fator de forma, η é a viscosidade no meio fluido e v é a velocidade de sedimentação no equilíbrio. O diâmetro da partícula esférica pode ser descrita como:

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_o)g} \quad (3.2)$$

onde D é o diâmetro da partícula esférica, ρ a densidade da partícula, ρ_o é a densidade do meio fluido e g é a aceleração da gravidade. Para partículas não esféricas, utiliza-se o termo “diâmetro de Stokes”, ou seja, o diâmetro da esfera de mesmo material que tenha a mesma velocidade de sedimentação⁶¹.

A técnica da sedigrafia foi empregada neste trabalho para determinar o tamanho médio das partículas dos reagentes químicos utilizados, dos pós dos compostos produzidos por reação do estado sólido e submetidos ao processo de moagem, e dos pós das amostras calcinadas. As medidas foram realizadas em um equipamento da Micromeritics modelo 5100, o qual fornece a curva da massa acumulada em função do diâmetro e um histograma da distribuição do tamanho das partículas. A concentração de partículas em suspensão com o exato diâmetro correspondente a altura da célula de sedimentação e ao tempo de queda em que foram medidas, é determinada por meio da absorção de um feixe de raios X. As suspensões analisadas foram preparadas a partir de amostras em forma de pó utilizando água deionizada e poliacrilato de sódio como agente dispersante. As soluções foram previamente homogeneizadas durante 5 min em ultra-som.

3.2.2 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (*DTA, do inglês Differential Thermal Analysis*) é uma técnica que consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre a amostra analisada e uma amostra de referência⁶². Ambos os materiais, amostra analisada e referência, são submetidos simultaneamente a uma variação controlada de temperatura.

Através da mudança de temperatura que ocorre durante uma determinada reação físico-química no material, é possível detectar as reações endotérmicas (absorção de calor) ou exotérmicas (liberação de calor). Estas reações estão relacionadas a diferentes processos como mudança de fase, mudança de estrutura cristalina, fusão, evaporação, sublimação, reações de desidratação, reações de decomposição e dissociação, reações de oxidação e redução e outras reações químicas⁶².

Neste trabalho, a técnica de DTA foi empregada no estudo das amostras calcinadas de composição BLTx, BLExT e BLTE_x a fim de identificar os processos de transformação de fases bem como sua temperatura de fusão. As medidas foram realizadas no equipamento Differential Scanning Calorimeter da TA Instruments (modelo DSC 2910) sob atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 25°C a 1400°C.

3.2.3 Dilatometria

A dilatometria é a técnica em que as mudanças das dimensões de uma amostra são avaliadas em função da temperatura⁶². A mudança de comprimento da amostra sujeita a uma variação de temperatura é expressa por:

$$\frac{\Delta L(L_T - L_0)}{L_0} \quad (3.3)$$

onde L_T é o comprimento à temperatura T e L_0 é o comprimento em uma temperatura padrão (25°C). O coeficiente de expansão térmica α , a uma dada temperatura, é a derivada de $\Delta L/L_0$ pela temperatura. Através destas medidas é possível obter informações sobre o coeficiente de

expansão térmica, expansão térmica linear e expansão térmica volumétrica. O equipamento é basicamente constituído de um forno tubular contendo um porta-amostra e uma ponta de prova de Al_2O_3 sensível a variações das dimensões lineares da amostra. Esta ponta de prova é interfaceada a uma unidade de controle e gerenciamento de dados.

Neste trabalho, os ensaios de dilatométrica foram utilizados com o intuito de determinar a temperatura ideal de sinterização das amostras cerâmicas. Para isto, as amostras foram prensadas uniaxialmente com dimensões de 5 a 6 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro. Os ensaios de dilatométrica foram realizados em um dilatômetro da Netzsch (DIL 402 PC), com taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e com fluxo de ar sintético ($\text{O}_2/\text{N}_2 - 1/4$), no intervalo de temperatura de 25°C a uma temperatura máxima que não atinja o ponto de fusão do material. Em uma segunda etapa, medidas foram realizadas em condições isotérmicas na temperatura adequada para cada amostra. Para as amostras BLT075 dopadas com Er^{3+} no sítio do La^{3+} e no sítio do Ti^{4+} não foram realizadas medidas isotérmicas.

3.2.4 Medidas de densidade

A densidade das amostras foi obtida através do método geométrico e do método de Arquimedes. O método geométrico foi utilizado nas amostras à verde (antes da sinterização), medindo-se o valor da massa e as dimensões (diâmetro e espessura) da amostra e calculando o volume. No caso dos corpos cerâmicos sinterizados, empregamos o princípio de Arquimedes. Inicialmente as amostras foram polidas com lixa d'água 2000, limpas em ultra-som e secas em estufa. Em seguida, foram medidas as massas secas dos corpos cerâmicos. Posteriormente, os corpos foram submersos em água destilada a 100°C por um período de 2 horas e colocados em água destilada à temperatura ambiente por um período de 24 horas. Antes de medir a massa, o excesso de água foi retirado da amostra.

Na realização das medidas utilizamos uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285, precisão de 0,0001g) equipada com aparato próprio para a medida de densidade. Neste arranjo, os valores de densidade foram obtidos de acordo com a expressão:

$$\rho_s = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho \quad (3.4)$$

onde M_s é a massa seca, M_u é a massa úmida, M_i é a massa imersa, ρ_l é a densidade da água na temperatura da análise e ρ_s a densidade do corpo cerâmico.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite obter informações detalhadas da microestrutura das amostras. O princípio de operação baseia-se em submeter à superfície do material a um feixe de elétrons que interage com os átomos da amostra promovendo a emissão de elétrons⁶³. Estas emissões são coletadas por um detector que converte este sinal em uma imagem fornecendo as informações sobre a microestrutura da amostra⁶³.

Através do microscópio eletrônico de varredura (DSM960, Zeiss), analisamos as características morfológicas (aglomeração e homogeneidade) e tamanho médio das partículas das amostras calcinadas. No caso das amostras cerâmicas sinterizadas, avaliamos a microestrutura quanto à homogeneidade, tamanho dos grãos e porosidade.

Para a obtenção das imagens, os pós calcinados foram dispersos em álcool isopropílico em ultra-som por 10 min e gotejados sobre uma placa de vidro colocada sobre o porta-amostra metálico.

A análise das amostras cerâmicas foi cuidadosamente realizada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura. Assim, as amostras foram submetidas a um polimento com lixa d'água 2000 e pó de alumina de 1 μ m, e em seguida limpas por ultra-som em banho de álcool isopropílico. Após a secagem a 100°C em estufa, receberam um ataque térmico durante 15 min a temperatura de 30°C inferior à temperatura de sinterização. Antes da análise, as amostras (pó e cerâmicas) foram recobertas com ouro em uma câmara de deposição.

Para avaliar a forma e o tamanho dos grãos foram utilizadas a medida da razão de aspecto (R) e o método dos interceptos lineares. A medida da razão de aspecto depende da estrutura morfológica do grão que é calculada através da relação⁶⁴:

$$R = \frac{\text{Comprimento}}{\text{Largura}} \quad (3.5)$$

onde, comprimento e largura são do grão. Para grão em forma de uma esfera, atribui-se R aproximadamente igual a 1, e valor de $R > 1$ é atribuído a grão em forma de placas. Assim,

quanto menor a razão de aspecto do grão do material a ser medido, maior é a probabilidade deste grão se aproximar de uma esfera. O inverso também é válido, para valores de R maiores, ou seja, distantes do valor ideal, mais distante também fica do formato de uma esfera. A análise dos grãos na forma de placas foi realizada pela análise da razão de aspecto.

No caso da presença de grãos onde não existe uma direção preferencial de crescimento, a estatística do tamanho médio dos grãos foi estimada a partir do método dos interceptos lineares de acordo com as normas da ASTM⁶⁵. Em cada micrografia foram traçadas cerca de 10 linhas horizontais e 10 linhas verticais de maneira aleatória medindo entre 60 e 110 interceptos em cada imagem. O tamanho médio de grãos foi determinado pela expressão:

$$G = 1,56\bar{L} \quad (3.6)$$

onde G é o tamanho médio de grãos e \bar{L} é a distância média entre os interceptos sobre as linhas aleatórias traçadas sobre a micrografia⁶⁶.

No caso da análise de grãos que apresentem crescimento anisotrópico como no caso da fase BIT, os grãos em formas de placas foram medidos na direção de seu maior crescimento⁵⁰.

3.2.6 Microanálise por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A análise química por Energia Dispersiva (EDX) possibilita a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes nas amostras. O princípio de funcionamento é baseado no fato que ao se incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, ocorre à emissão de raios X característicos dos átomos presentes na amostra⁶³.

A análise composicional foi realizada no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do DF-UFSCar utilizando um detector de EDX da marca Shimadzu. Para a realização destas análises, as amostras passaram pelo mesmo procedimento de preparação das amostras para MEV não sendo, entretanto, necessário receber nenhum tipo de recobrimento.

3.2.7 Caracterização dielétrica

O comportamento da permissividade elétrica das amostras cerâmicas em função da temperatura e da frequência foi caracterizado pela técnica de espectroscopia de impedância. Esta técnica consiste em submeter a amostra a um potencial externo alternado $V^*(t) = V_m e^{i\omega t}$, fornecendo como resposta a corrente $I^*(t) = I_m e^{i(\omega t + \varphi)}$, em que φ é o ângulo de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Define-se então, a impedância do material como sendo a relação $Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$ ⁶⁷. As grandezas indicadas por asterisco referem-se a números complexos.

Através da técnica de espectroscopia de impedância, obtêm-se as propriedades elétricas a partir de um conjunto de medidas de Z^* , tomadas em um intervalo de frequências ω e, desta forma, explora-se a dependência entre a frequência de um estímulo aplicado e a resposta do sistema. Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser analisados através de quatro formalismos complexos, logo abaixo:

A impedância, Z^* :

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (3.7)$$

onde Z' e Z'' representam a parte real e a parte imaginária, respectivamente.

A admitância, Y^* :

$$Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega) \quad (3.8)$$

O módulo elétrico, M^* :

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (3.9)$$

onde $C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d}$ é a capacitância da célula de medida, ε_0 é a permissividade do vácuo, S é a área dos eletrodos e d a espessura da amostra ⁶⁶.

E a permissividade, ε^* :

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega)/i\omega C_0 = 1/i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (3.10)$$

Da relação (3.10), a permissividade complexa $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega \varepsilon_0 \frac{S}{d} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.11)$$

Separando a parte real e a parte imaginária na equação (3.11), obtêm-se as seguintes relações:

$$\varepsilon' = \frac{dZ''}{\omega \varepsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dZ'}{\omega \varepsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.13)$$

A dissipação de energia elétrica sob a forma de calor é representada pela tangente de perda ou perda dielétrica, sendo expressa pela razão entre as equações (3.13) e (3.12):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.14)$$

Para a realização das medidas elétricas nas amostras cerâmicas sinterizadas, as pastilhas cerâmicas foram submetidas a um polimento com lixa d'água 2000 e pó de alumina de 1 μm , sendo posteriormente limpas em ultra-som em banho de acetona. Após a limpeza, as mesmas foram secas a 100°C em estufa. Foram depositados eletrodos de platina sobre as duas faces da amostra que posteriormente foi submetida a um tratamento térmico a 700°C por 1 hora, a fim de eliminar o solvente e as possíveis tensões originadas durante o processo de polimento da amostra.

As medidas elétricas foram realizadas através de um analisador de impedância marca Solartron (modelo 1260) na faixa de frequências entre 100Hz a 1MHz e aplicando tensão de 0,5V. Nas medidas realizadas no intervalo de temperatura entre 25°C a 700°C, foi utilizado um porta amostra acoplado a um forno elétrico. Nas medidas entre -250°C a 200°C, utilizou-se um criostato com um controlador da Lakeshore. A realização das medidas ocorreu durante o resfriamento a uma taxa de 2°C/min. Ambos os sistemas são conectados ao analisador de Impedância Solartron interfaceado a um micro computador.

3.2.8 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é baseada no espalhamento inelástico da luz que interage com as moléculas. Quando a luz incidente excita as moléculas, uma pequena fração de fótons

é espalhada em uma frequência maior ou menor em relação à frequência dos fótons incidentes. Esta variação de frequência ($\Delta\nu = \nu_i - \nu_e$) corresponde à diferença de energia entre a luz incidente (ν_i) e a luz Raman (ν_e) espalhada ⁶⁸.

A atividade do espalhamento Raman é observada quando a frequência da luz incidente sobre a molécula coincide com a frequência do modo vibracional desta mesma molécula. A alteração na polarizabilidade e a variação no momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente fazem com que a molécula passe a vibrar.

A grande maioria das colisões dos fótons incidentes com as moléculas é espalhada elasticamente (Rayleigh). Alguns fótons, porém, podem sofrer colisões inelásticas envolvendo uma troca quantificada de energia entre estes fótons e as moléculas. O espalhamento Stokes (inelástico) corresponde à colisão do fóton com a molécula em seu estado vibracional fundamental. De acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, à temperatura ambiente, o número de moléculas de uma amostra que está no estado vibracional fundamental é muito maior em relação às moléculas já excitadas termicamente, resultando em transições do tipo Stokes mais intensas que as transições anti-Stokes ⁶⁸. Portanto, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso e usualmente utilizado para estudos de caracterização estrutural de moléculas de um gás, líquidos ou sólidos.

As medidas dos espectros Raman das amostras de BLTx foram realizadas no Laboratório de Semicondutores no DF-UFSCar, sob a responsabilidade do Prof. Paulo Sérgio Pizani, em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 operando com um laser de Argônio, utilizando 514 nm Coherent (modelo Innova 70C Spectrum) com uma potência de 5 mW. Todas as medidas foram realizadas em amostras sinterizadas na forma de pó e à temperatura ambiente.

3.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Na Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*XPS, do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), uma fonte de raios X é usada para ejetar elétrons de uma amostra. O princípio de ejeção baseia-se no efeito fotoelétrico no qual através de um fóton de raios X, os elétrons das camadas mais internas dos átomos na superfície são excitados e

emitidos tornando-o ionizado ^{69,70}. A energia dos fótons é característica para cada átomo da tabela periódica tornando assim possível determinar quais elementos estão presentes na amostra. A análise do espectro de XPS pode fornecer informações sobre a composição atômica da superfície e sobre o estado de valência dos elementos.

As medidas de XPS foram realizadas no Grupo de Superfícies, Interfaces e Filmes Finos do DEMa-UFSCar utilizando um espectrômetro da Kratos Analytical (modelo XSAM HS) sob ultra-alto vácuo (abaixo de 10^{-9} Torr). Como fonte de raios X foi empregada a radiação K_{α} do alumínio ($h\nu = 1486,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram obtidos com um analisador de energia de 20 eV. As amostras cerâmicas sinterizadas foram moídas para a realização destas medidas.

3.2.10 Espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (*XAS, do inglês X-Ray Absorption Spectroscopy*) ocorre a partir da foto-excitação de elétrons localizados nas camadas mais internas do átomo ⁷¹. A grande vantagem desta técnica quando comparada à técnica de difração de raios X está no fato de não necessitar da existência de ordem a longo alcance e, em muitos casos, fornece informações complementares às técnicas de difração de raios X.

Se a energia do fóton incidente é suficiente para excitar um elétron de um nível interno do material a um nível desocupado, então a taxa de absorção aumenta rapidamente devido a originar um salto no espectro de absorção ^{43,71}. O espectro característico é apresentado na Figura 3.2. O salto verificado no espectro é denominado de borda de absorção e a energia onde ocorre a absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e, portanto, é uma característica de cada elemento químico ⁷⁰. Quando o elétron é excitado do nível 1s, essa borda de absorção é chamada de K. Para a retirada de um elétron do nível $n=2$, a borda correspondente é a borda L, a borda M corresponde ao nível $n=3$, e assim sucessivamente. Na realidade existem três bordas L, visto que o nível $n=2$ é dividido nos níveis 2s (borda LI), 2p_{1/2} (LII) e 2p_{3/2} (LIII). Analogamente, existem cinco bordas M ^{43,71}.

Na Figura 3.2 pode-se observar as duas regiões principais do espectro: a região denominada de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região denominada de

EXAFS (*Extended X - Ray Absorption Fine Structure*). A região de XANES compreende a região do espectro próximo à 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 o grau de hibridização e estado de oxidação do elemento absorvedor ⁴³.

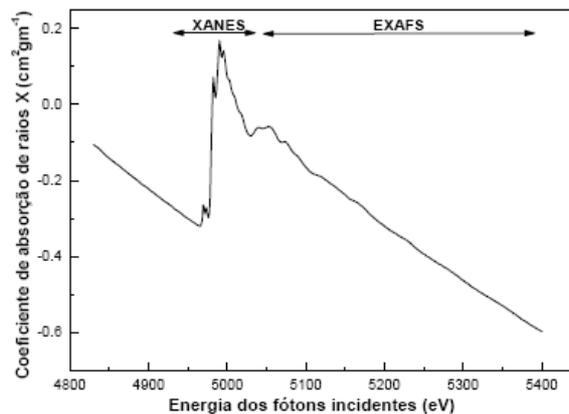


Figura 3.2 – Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio.

Em energias acima da energia de ligação do elétron do átomo absorvedor, a interação entre os fótons de raios X provoca a emissão de fotoelétrons os quais são espalhados pelos átomos vizinhos do átomo absorvente. Logo após a borda de absorção, são observadas as oscilações no coeficiente de absorção que são o resultado dos efeitos de interferência entre as ondas espalhadas e retroespalhadas pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor ⁷⁰. Essas oscilações fornecem informações detalhadas sobre a estrutura atômica como o número de primeiros vizinhos, a distância média aos primeiros vizinhos e a desordem local em torno do átomo absorvedor. Uma descrição mais detalhada sobre a origem das oscilações EXAFS, do espectro XANES e da análise de dados pode ser encontrada nas referências ^{43,72}.

Os experimentos de XAS foram coletados na borda K do átomo titânio e na borda L_{III} do átomo de bismuto para os sistemas BLTx e BLT075 dopado com érbio no sítio do Bi³⁺ e no sítio do Ti⁴⁺, e na borda L_{III} do érbio para o sistema BLT075 dopado com Er³⁺. As medidas foram realizadas na linha D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na cidade de Campinas-SP. A energia do anel foi de 1,36 GeV com uma corrente variando entre 120 e 200 mA. O monocromador utilizado durante os experimentos foi o Si (111). O modo de detecção utilizado foi de transmissão utilizando-se câmaras de ionização nas medidas na borda do K do Ti e L_{III} do Bismuto e um detector de estado sólido nas medidas

realizadas no modo de fluorescência nas medidas da borda L_{III} do érbio. As amostras na forma de pó utilizadas nos experimentos de XAS obtidas por moagem de pastilhas sinterizadas, foram depositadas sobre uma membrana polimérica. A investigação da estrutura através da técnica XAS foi realizada em função da quantidade de lantânio e de érbio, e os dados experimentais foram coletados à temperatura ambiente.

Os espectros XANES da borda K do átomo de Ti e na borda L_{III} do átomo de Bi e do Er, foram obtidos entre 4910 e 5200 eV, com passo de 0,5 eV. Nas medidas do espectro EXAFS, o intervalo de energia medido foi entre 4840 e 5400 eV, com passo de 2 eV. Este limite no intervalo se deve à presença da borda L_{III} do átomo de La em 5483 eV. Quatro aquisições foram feitas para cada amostra para melhorar a razão sinal/ruído. Para garantir a reprodutibilidade dos espectros XANES, a energia do monocromador foi checada usando uma folha de titânio metálico durante as aquisições. A análise dos dados de EXAFS foi realizada em um microcomputador Macintosh utilizando um programa desenvolvido por Michalowiz⁷³, de acordo com procedimentos recomendados pelo “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*”⁷². Após a remoção e normalização da absorção atômica, obteve-se a transformada de Fourier da oscilação EXAFS, sendo o sinal EXAFS $\chi(k)$ multiplicado por k^3 . 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.

3.2.11 Caracterização estrutural por difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos por permitir o estudo da estrutura cristalina à longa distância, a partir da qual é possível determinar parâmetros de cela unitária, tamanho de cristalitos, identificação e qualificação das fases cristalinas e realizar uma análise do grau de cristalinidade do material.

3.2.11.1 Refinamento estrutural através do método de Rietveld

Uma das maneiras de se realizar uma análise estrutural quantitativa da fase cristalina presente na amostra é por meio do refinamento do padrão de difração. O método de Rietveld⁷⁴⁻⁷⁶ de refinamento de estruturas cristalinas consiste no ajuste entre os dados experimentais de difração de raios X ou de nêutrons e os dados calculados a partir de informações estruturais das fases cristalinas presentes na amostra. O refinamento gera um padrão de difração ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas com base no método dos mínimos quadrados. Para se aplicar este método, é necessário um padrão de difração com alta resolução e alta intensidade que pode ser obtido em um processo de varredura passo a passo. A metodologia consiste em obter parâmetros estruturais que fazem parte do modelo que está sendo utilizado e não estruturais relacionados ao instrumento utilizado na medida. Assim, faz-se necessário o uso de uma amostra padrão com estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade.

Uma das grandes vantagens deste método, é que ele permite refinar simultaneamente e com grande precisão a posição atômica, os parâmetros de ocupação de sítio, os parâmetros de rede, os parâmetros relacionados ao alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), além do ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra.

Um refinamento é finalizado quando não se observam mais variações nos parâmetros, e o ajuste entre o difratograma calculado com base na estrutura cristalina e o difratograma experimental atinge o valor mínimo, tornando-os os mais próximos possíveis. Esta minimização do resíduo entre o difratograma calculado e experimental é feita através do método dos mínimos quadrados. Contudo, a evolução de um refinamento deve ser acompanhada através de alguns índices estatísticos numéricos que são calculados durante e ao final de cada ciclo de refinamento, servindo como subsídio para julgar a qualidade do refinamento. Esses índices são os R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2 . O R_{Bragg} é uma porcentagem obtida em função da intensidade e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado. R_{Bragg} pode ser descrito como:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{cal,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad (3.15)$$

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

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.16)$$

onde R_{exp} refere-se a análise estatística dos dados com objetivo de se prever o valor final do refinamento, R_{wp} é um parâmetro ponderado que indica o quanto o refinamento esta sendo bem sucedido e χ^2 é denominado de parâmetro de bom refinamento. Os parâmetros χ^2 e R_{Bragg} devem estar o mais próximo a 1 ao final do refinamento, ou seja, atingir o limite esperado para os dados de difração medido.

3.2.11.2 Método de Le Bail

Através do método de Le Bail⁷⁷ é possível extrair a intensidade integrada das linhas de difração de raios X da fase estrutural. Este método utiliza o refinamento de todos os parâmetros pelo método dos mínimos quadrados, exceto as intensidades integradas “observadas”, as quais são estimadas pela fórmula iterativa de Rietveld⁷⁴⁻⁷⁶. Não é necessário fornecer qualquer informação estrutural exceto o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados e os parâmetros de resolução instrumental.

3.2.11.3 Condições das medidas de difração de raios X das amostras BLTx e BLT075 dopada com Er³⁺

Neste trabalho, o estudo da formação da fase cristalina das amostras BLTx e BLT075 dopada com érbio foi realizado em amostras calcinadas e cerâmicas sinterizadas que foram trituradas e transformadas em um pó bem fino.

(a) Medidas em amostras calcinadas

Nas amostras BLTx e BLT075 dopada com Er^{3+} apenas calcinadas, os dados de DRX foram coletados no modo de varredura contínua em um difratômetro automático Rigaku Rotaflex (modelo Ru200B) do IFSC utilizando radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda_{K\alpha}=1,5405 \text{ \AA}$), operando com tensão de 50KV e corrente de 100 mA. As medidas foram realizadas em um intervalo entre 10° a 80° , passo de $0,02^\circ$. Na análise qualitativa da fase, utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). Todos os difratogramas foram coletados à temperatura ambiente.

(b) Medidas em amostras cerâmicas sinterizadas

Os difratogramas de raios X das amostras cerâmicas sinterizadas do sistema BLTx com $x=0, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50$ e $2,00 \text{ mol\%}$ foram coletados no modo passo a passo (step scan). Este modo de varredura permite a obtenção de padrões de difração de maior qualidade adequados para o refinamento da estrutura cristalina. Os dados foram obtidos utilizando o difratômetro Rigaku (modelo RINT 2000) do IQ-UNESP/Araraquara, utilizando radiação $K\alpha$ do Cobre, tensão de 42KV e corrente de 120 mA. O intervalo de varredura 2θ variou entre 7° a 110° , passo de $0,02^\circ$, e taxa de aquisição $2^\circ/\text{min}$.

O programa de refinamento FullProf 2008⁷⁸ baseado no método de Rietveld⁷⁴⁻⁷⁶ e método Le Bail⁷⁷ foi utilizado no refinamento dos dados experimentais. Os valores dos parâmetros de rede (a, b, c, α, β e γ) e o volume (V) da cela unitária das amostras BLTx foram automaticamente obtidos através do método de Le Bail, e utilizados para estimar o valor da densidade teórica. O volume da cela unitária para cada simetria cristalina é dado por⁷⁹:

$$\begin{aligned} V_{TE} &= a^2c \text{ (simetria tetragonal)} \\ V_{OR} &= abc \text{ (simetria ortorrômbica)} \\ V_{MO} &= abc\text{sen}\beta \text{ (simetria monoclínica)} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Os dados de raios X das amostras cerâmicas BLT075 dopadas com Er^{3+} foram coletados no modo de varredura contínua e nas mesmas condições das medidas das amostras calcinadas. Todos os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente.

(c) Medidas em alta resolução do padrão de raios X das amostras BLTx sinterizadas

Com a finalidade de obter dados de melhor qualidade no que tange a resolução dos dados de DRX obtidos anteriormente, difratogramas de DRX das amostras BLTx com $x = 0,50, 0,75, 1,00$ e $1,50$ mol% foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Huber com geometria θ - 2θ , $\lambda = 1,37741 \text{ \AA}$, $8,5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, passo de $0,005^\circ$ e tempo de contagem de 2s nas medidas à temperatura ambiente. Os difratogramas obtidos foram refinados através do método de Rietveld utilizando o programa FullProf 2008⁷⁸. O material padrão utilizado para modelar a resolução instrumental foi o hexaboreto de lantânio (LaB_6). Para a obtenção das simetrias cristalinas, utilizou-se a base de dados de estrutura cristalina ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Capítulo 4

[Resultados e Discussões]

4.1 Sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx)

4.1.1 Caracterização das amostras de BLTx na forma de pós

4.1.1.1 Análise do tamanho de partículas

A Figura 4.1 apresenta as curvas de distribuição acumulada de partículas dos pós óxidos utilizados na síntese das amostras de BLTx. Os valores do diâmetro médio de partículas (D_{p50}) e o intervalo do tamanho de partículas obtidos são apresentados na Tabela 4.1. Os pós de Bi_2O_3 e TiO_2 apresentam aproximadamente as mesmas características, enquanto o pó de La_2O_3 apresenta partículas com um diâmetro médio maior, assim como uma maior distribuição do tamanho das partículas.

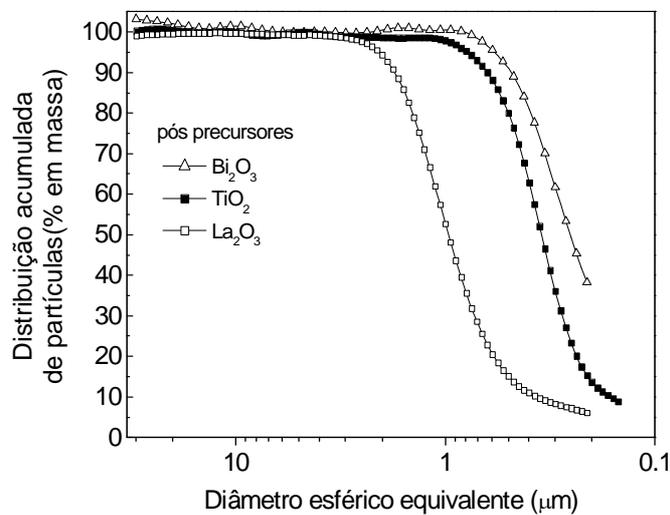


Figura 4.1 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos óxidos utilizados na síntese das amostras contendo La.

Tabela 4.1 – Valores do diâmetro médio de partículas (D_{p50}) dos pós óxidos precursores utilizados na síntese das amostras contendo lantânio e intervalo do tamanho de partículas obtidos por sedigrafia.

Pós precursores	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
Bi_2O_3	0,3	0,2 – 0,4
TiO_2	0,4	0,2 – 0,5
La_2O_3	1,0	0,6 – 1,5

A Figura 4.2 apresenta as curvas de distribuição do tamanho de partículas dos compostos óxidos que formam as composições de BLTx após mistura dos pós precursores e moagem durante 36 horas. A densidade utilizada no cálculo do diâmetro médio de partículas foi obtida a partir da regra das misturas para cada amostra. Trabalhos anteriormente desenvolvidos no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCMCC) do IFSC-USP em compostos do tipo BIT e BaTiO_3 , demonstraram que um tempo de moagem superior a 36 horas não contribui significativamente para a redução do tamanho médio de partículas além de poder gerar uma contaminação química das amostras^{50,80}.

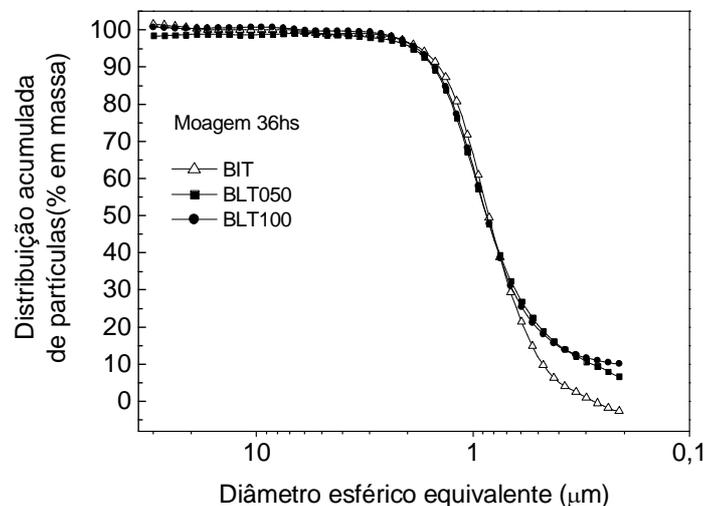


Figura 4.2 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BIT, BLT050 e BLT100 após mistura dos óxidos precursores e moagem durante 36 horas.

Os valores do diâmetro médio (D_{p50}) e o intervalo de tamanho de partículas nas composições BIT, BLT050 e BLT100 são apresentados na Tabela 4.2. É possível observar que, mesmo para as composições de BLT050 e BLT100, as quais contêm uma maior

quantidade de La_2O_3 , nenhuma alteração significativa no valor de D_{p50} , nem no intervalo de diâmetro de partículas foi observada.

Tabela 4.2 – Valores do diâmetro médio (D_{p50}) e do intervalo do tamanho de partículas dos pós de BIT, BLT050 e BLT100 após mistura dos óxidos precursores e moagem durante 36 horas.

Composto	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
BIT	0,8	0,5 – 1,2
BLT050	0,9	0,7 – 1,3
BLT100	0,9	0,6 – 1,3

4.1.1.2 Processo de calcinação dos compostos de BLTx

A estratégia inicial que foi adotada no processo de calcinação dos compostos de BLTx foi utilizar os parâmetros experimentais encontrados na literatura^{25,56}. De acordo com esta literatura^{25,56}, no procedimento para a obtenção de amostras cerâmicas sinterizadas, todos os pós do sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com $x=0, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50$ e $2,00$ mol% foram calcinados a 800°C durante 3 horas. Entretanto, cabe ressaltar que, nos dois trabalhos citados acima, nenhuma referência sobre a presença de fases secundárias nesta etapa da síntese foi encontrada.

Seguindo esse procedimento, todos os pós de BLTx foram neste trabalho calcinados a 800°C durante 3 horas, e submetidos a um processo de moagem durante 12 horas. Os padrões de difração de raios X (DRX) destes pós são apresentados na Figura 4.3. É possível observar que os difratogramas dos pós das amostras BIT e BLT050 apresentam somente reflexões correspondentes à fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS: 35-0795), enquanto aqueles dos pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200 apresentam além da fase isoestrutural à fase BIT, reflexões relacionadas a fases secundárias. Após análise, estas reflexões foram identificadas como podendo estar associadas às fases cristalinas $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (L2T2, JCPDS: 81-1066), $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (B2T2, JCPDS: 32-0118), $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (B2T4, JCPDS: 83-0673) e La_2TiO_5 (L2T1, JCPDS: 75-2394). É possível observar na Figura 4.3 que a intensidade das reflexões das fases

secundárias aumenta com o aumento da quantidade de óxido de lantânio presente nos pós assim preparados.

Em relação às fases $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (B2T4) e $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (B2T2), de acordo com a literatura^{13,81}, elas são instáveis e consideradas intermediárias no processo de formação da fase de BIT. Por outro lado, a observação das fases de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (L2T2) e La_2TiO_5 (L2T1) pode estar relacionada ao fato de que a temperatura de calcinação dos pós não tenha sido (neste caso) alta o suficiente para que ocorresse uma completa dissolução e incorporação dos íons de lantânio na rede cristalina dos compostos preparados, para formar somente a fase cristalina isoestrutural à fase BIT.

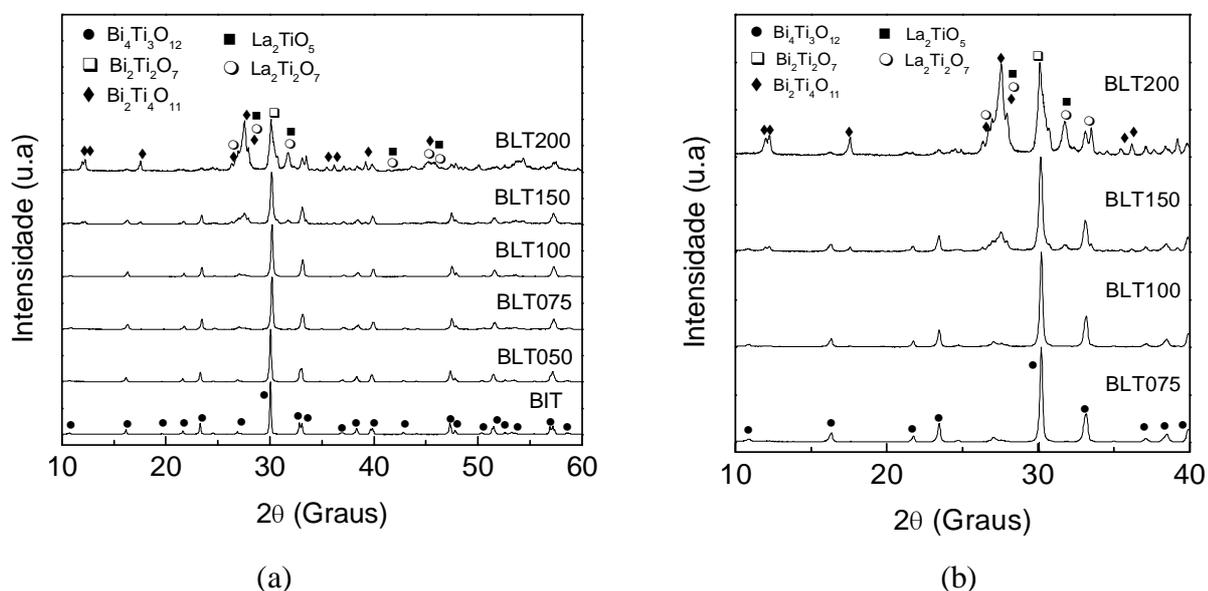


Figura 4.3 – Difratomogramas de raios X dos pós de BLTx calcinados à 800°C/3h: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 10° a 40° para os pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200.

Em resumo, os resultados obtidos mostram que, utilizando os parâmetros de processamento encontrados na literatura^{25,56} para pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200, não foi possível obter compostos apresentando somente uma fase isoestrutural à fase BIT.

Com o intuito de obter compostos apresentando somente uma única fase cristalina, foram feitas algumas modificações no processo de calcinação através da mudança da temperatura e tempo de calcinação principalmente dos pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200.

Assim, os pós anteriormente calcinados a 800°C/3h e submetidos a uma moagem por 12 horas, foram submetidos a um segundo processo de calcinação e moagem em um almofariz

de ágata. O novo processo de calcinação foi finalizado após a obtenção de uma única fase. A Tabela 4.3 apresenta as novas condições de calcinação utilizadas e as fases cristalinas obtidas. Os padrões de difração de raios X após esse procedimento são apresentados na Figura 4.4.

Tabela 4.3 – Novas condições de calcinação dos pós de BLTx e fases cristalinas obtidas.

Composto	Parâmetros de calcinação (°C / h)	Estrutura cristalina obtida
<i>BIT</i>	800/3	<i>BIT</i>
<i>BLT050</i>	800/3	<i>BLT050</i>
<i>BLT075</i>	800/3	<i>BLT075</i> + 2° fase
<i>BLT075</i>	850/3	<i>BLT075</i> + 2° fase
<i>BLT075</i>	860/6	<i>BLT075</i>
<i>BLT100</i>	800/3	<i>BLT100</i> + 2° fase
<i>BLT100</i>	850/3	<i>BLT100</i> + 2° fase
<i>BLT100</i>	860/6	<i>BLT100</i>
<i>BLT150</i>	800/3	<i>BLT150</i> + 2° fase
<i>BLT150</i>	880/6	<i>BLT150</i>
<i>BLT200</i>	800/3	<i>BLT200</i> + 2° fase
<i>BLT200</i>	880/6	<i>BLT200</i> + 2° fase
<i>BLT200</i>	880/8	<i>BLT200</i> + 2° fase

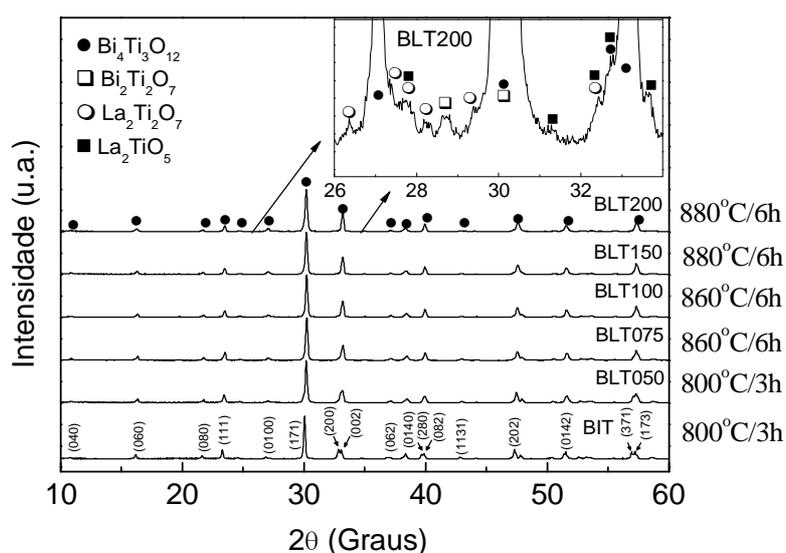


Figura 4.4 – Difratogramas de raios X dos pós de BLTx calcinados em diferentes temperaturas e tempos.

Na Figura 4.4 é possível observar a presença de reflexões correspondentes a uma única fase para todas as composições, exceto para a amostra BLT200 onde ainda foram observadas reflexões semelhantes às fases secundárias observadas no pó calcinado a 800°C/3h.

Para uma maior análise, a Figura 4.5 apresenta uma ampliação dos difratogramas anteriores no intervalo entre 32,5° e 33,5°. Nesse intervalo, a existência de uma estrutura ortorrômbica para a fase BIT é caracterizada pela separação dos planos cristalinos (200) e (002). Com o aumento da concentração de lantânio, observa-se que ocorre uma superposição destes picos de difração indicando uma diminuição gradual do grau de ortorrômbicidade dos materiais. De acordo com a literatura³¹, a amostra BLT200 apresenta uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente. No entanto, através destes resultados não foi possível determinar em qual composição esta mudança de simetria ortorrômbica para tetragonal tem início, uma vez que os picos apresentam um alto grau de alargamento. Um deslocamento dos picos para maiores valores de teta é um indicativo da incorporação dos íons de La^{3+} nos sítios do Bi^{3+} , uma vez que o La^{3+} tem um raio igual a 1,36 Å em relação ao Bi^{3+} de raio igual a 1,40 Å⁸².

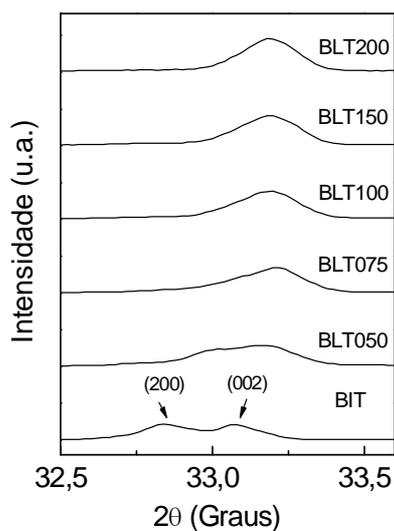


Figura 4.5 – Difratogramas de raios X dos pós calcinados de BLTx, no intervalo angular entre 32,5° e 33,5°.

Os pós de BIT e BLT050 submetidos somente à calcinação a 800°C durante 3 horas foram também analisados por sedigrafia (Figura 4.6), enquanto os pós de BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200 não foram analisados por terem sido submetidos a um segundo processo de calcinação com o propósito de eliminar as fases secundárias. Os valores do diâmetro médio (D_{p50}) e o intervalo de tamanho de partículas são apresentados na Tabela 4.4. Em relação ao

pó da amostra BIT, é possível observar um aumento de aproximadamente duas vezes no valor de D_{p50} e no intervalo de partículas em relação ao pó somente misturado e moído durante 36 horas (Tabela 4.2). Por outro lado, para o pó da amostra BLT050, observa-se uma pequena redução em ambos os valores se comparado ao próprio pó somente misturado, bem como em relação ao pó da amostra BIT. Uma vez que o valor do diâmetro médio de partículas dos pós das amostras BIT e BLT050 somente misturados e moídos durante 36 horas são similares, essa variação não muito significativa de tamanho de partículas observada no pó da amostra BLT050 após a calcinação a 800°C durante 3 horas mostra que não ocorre uma influência da adição do lantânio nesta etapa do procedimento que, de acordo com os resultados de DRX, já foi incorporado na rede da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

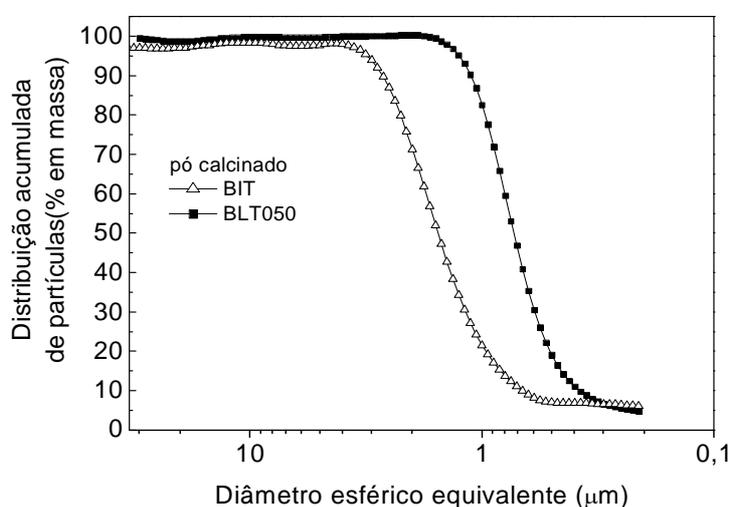


Figura 4.6 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BIT e BLT050 calcinados à $800^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ e moídos.

Tabela 4.4 – Valores do diâmetro médio (D_{p50}) e intervalo do tamanho de partículas dos pós de BIT e BLT050 calcinados à $800^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ e moídos.

Composto	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
BIT	1,6	1,0 – 2,5
BLT050	0,7	0,5 – 1,1

4.1.1.3 Análise microestrutural dos pós de BLTx calcinados

As micrografias dos pós das amostras BLTx nas condições finais de calcinação apresentadas na Tabela 4.3, são apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8. A título de comparação, as imagens são apresentadas separadamente de acordo com a metodologia empregada no processo de moagem e calcinação. Na Figura 4.7, as micrografias dos pós das amostras BIT e BLT050 calcinados a 800°C durante 3 horas e moídos por 12 horas mostram a presença de aglomerados e partículas apresentando tamanhos médios irregulares na faixa de microns. Em bom acordo com o resultado obtido através das curvas de sedigrafia (Tabela 4.4), o pó de BLT050 apresenta uma maior aglomeração e um tamanho menor de partículas em relação ao pó da amostra BIT.

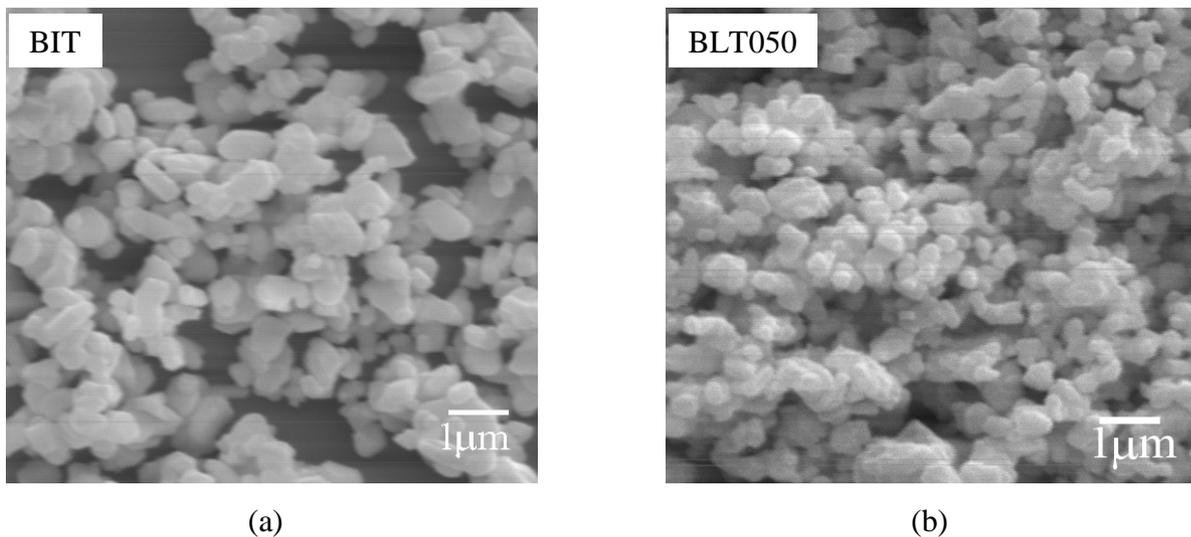


Figura 4.7 – Micrografias dos pós calcinados à 800 °C/3h e moídos por 12 horas: (a) BIT e (b) BLT050.

As micrografias dos pós das amostras BLT075, BLT100, BLT150 e BLT200 calcinados em diferentes condições de temperaturas e tempo, seguido de moagem em almofariz são apresentadas na Figura 4.8. Observa-se uma maior aglomeração das partículas, fato esse que dificultou a análise precisa do tamanho médio das mesmas. Em termos de tendência, no entanto, nenhum claro indício de mudança de morfologia e tamanho de partículas em função da quantidade de lantânio ou da condição de calcinação foi observado.

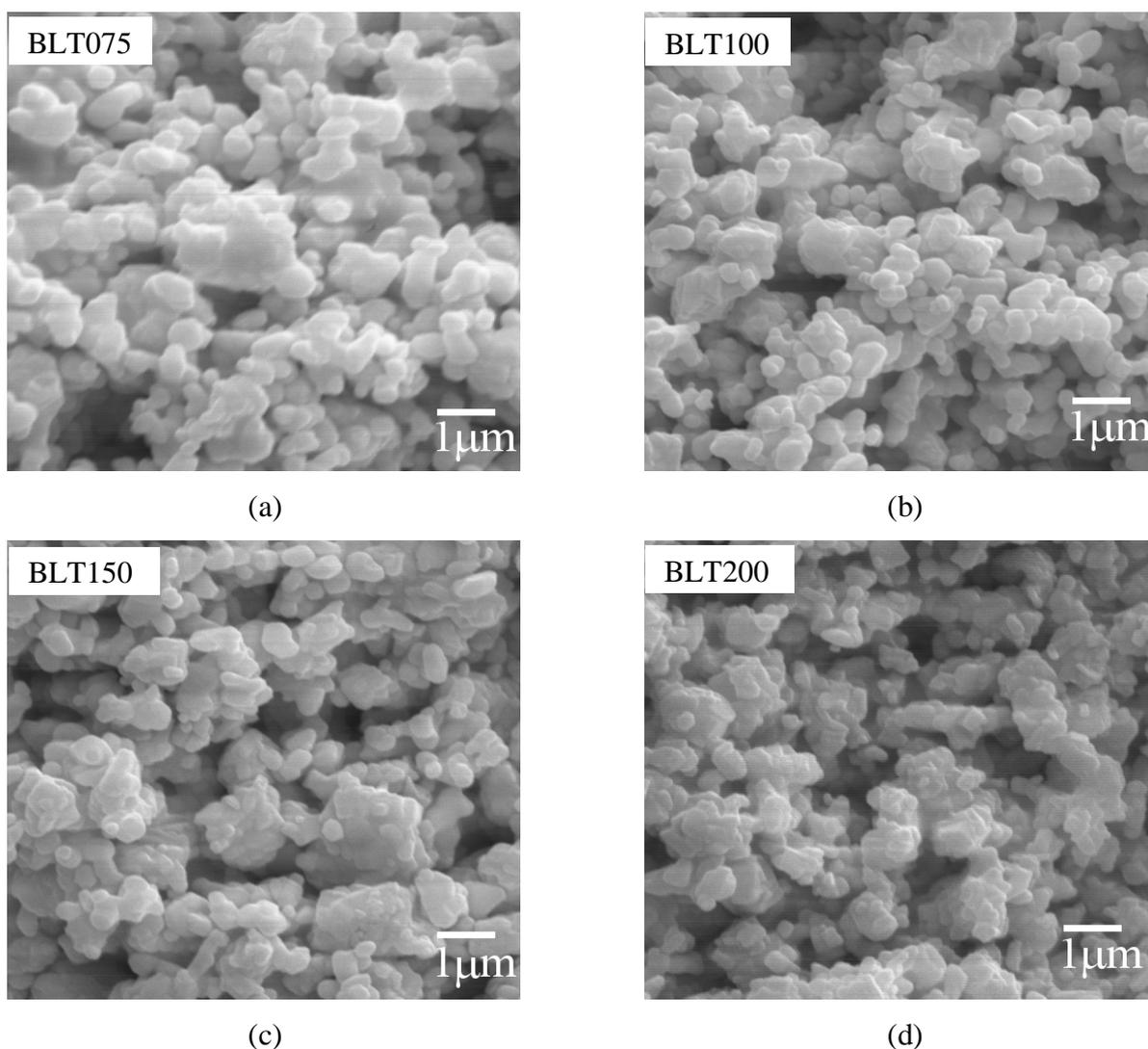


Figura 4.8 – Micrografias dos pós calcinados e moídos em almofariz e calcinados à 860 °C/6h (a) BLT075 e (b) BLT100; calcinados à 880 °C/6h (c) BLT150 e (d) BLT200.

4.1.1.4 Análise Térmica Diferencial

A Figura 4.9 apresenta as curvas de DTA dos compostos de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Estas curvas mostram a existência de um evento endotérmico referente à fusão das amostras a altas temperaturas. A temperatura inicial de fusão foi definida pelo “onset” dos picos que, de acordo com estas medidas, ocorre em 1286°C e 1340°C para os compostos de BLT050 e BLT075. Já para as amostras BLT100, BLT150 e BLT200, a fusão ocorre a partir da temperatura de 1400°C. Nota-se que a presença do La^{3+} tem como principal efeito o aumento

da temperatura de fusão do composto BIT cujo ponto de fusão encontra-se em torno de 1210°C ^{13,50}.

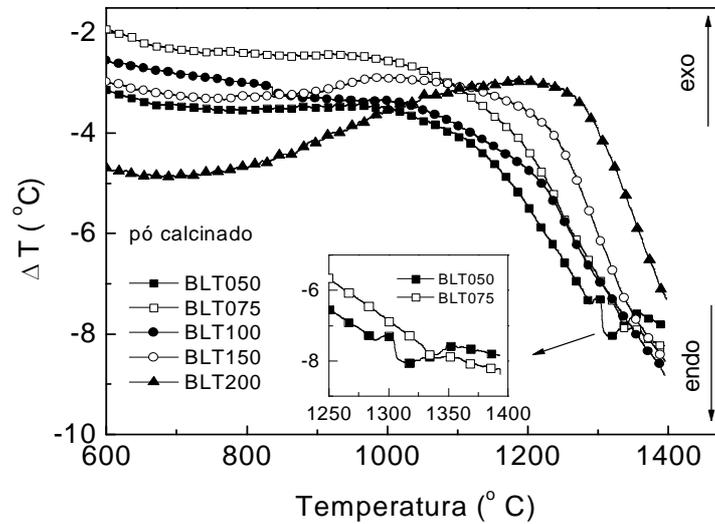


Figura 4.9 – Curvas de DTA dos compostos de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

4.1.2 Caracterização das amostras cerâmicas BLT_x sinterizadas

4.1.2.1 Condições de sinterização

Medidas de dilatometria foram realizadas com o objetivo de verificar as condições ideais de sinterização das amostras. Os resultados são apresentados na Figura 4.10. A contração das amostras tem início por volta de 800°C e apresenta um máximo em torno de 1200°C , mostrando que a temperatura de sinterização aumenta com o aumento da concentração de lantânio. A temperatura de sinterização da composição BIT foi considerada como sendo igual a 1050°C ⁵⁰.

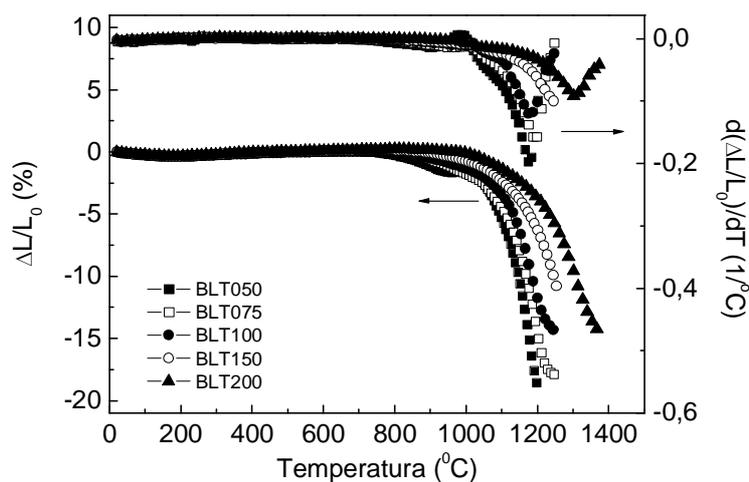


Figura 4.10 – Contração linear e taxa de variação das dimensões das amostras BLTx em função da temperatura.

O tempo adequado de sinterização de cada composição foi determinado a partir das curvas de dilatométrica em condições isotérmicas. A temperatura e o tempo de sinterização utilizados para cada composição são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros de calcinação e sinterização de amostras $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$.

Composto	Parâmetros de calcinação (°C / h)	Parâmetros de sinterização (°C / h)
BIT	800 / 3*	1050 / 2*
BLT050	800 / 3	1180 / 2
BLT075	860 / 6	1195 / 2
BLT100	860 / 6	1180 / 3
BLT150	880 / 6	1250 / 5
BLT200	880 / 6	1310 / 5

*Parâmetros de sinterização tomados da literatura⁵⁰.

Os parâmetros de sinterização das amostras BLTx estão próximos aos encontrados na literatura^{18,25,56}. Contudo, é importante ressaltar que os trabalhos encontrados na literatura sobre a síntese de amostras de BLTx apresentam somente os intervalos de temperatura e os tempos onde seria possível obter amostras cerâmicas sinterizadas, sem entretanto especificar

claramente as melhores condições de sinterização e densificação para cada uma das composições.

É bem conhecido que o processo de sinterização é ativado termicamente e controlado pelos processos de difusão e gradiente de concentração de vacâncias⁴⁴. A Tabela 4.5 mostra que a temperatura de sinterização aumenta com o aumento da concentração de lantânio. De acordo com Kan e colaboradores⁸³, a incorporação do La^{3+} na rede cristalina da fase BIT leva a um aumento na energia de ativação para que ocorra a migração dos íons no sistema, ocasionando um aumento na temperatura de sinterização em relação ao composto BIT.

4.1.2.2 Análise estrutural por difração de raios X

A Figura 4.11 apresenta os padrões de difração de raios X das amostras de BLTx sinterizadas. Os padrões de raios X são similares aos das amostras calcinadas, com a diferença de que, após a sinterização, as fases secundárias são somente observadas no padrão de DRX da amostra BLT200.

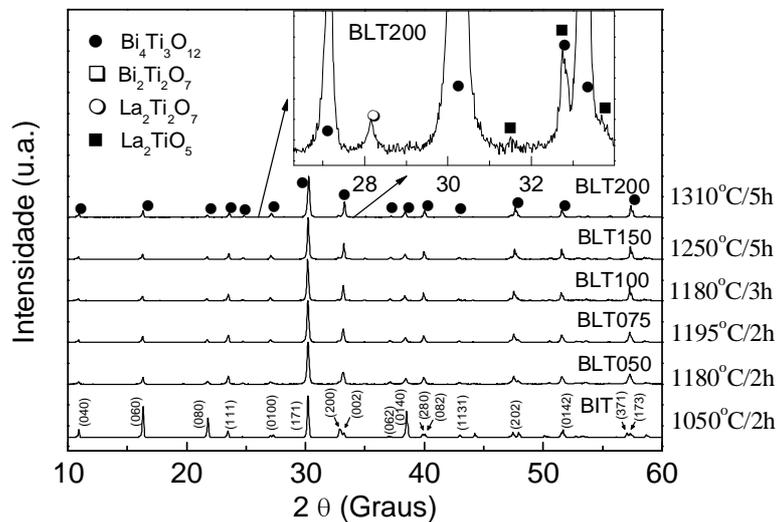


Figura 4.11 – Difratomogramas de raios X das amostras de BLTx sinterizadas.

Os resultados de DRX mostram que o limite de solubilidade (x_L) do La^{3+} na estrutura de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para a formação das soluções sólidas de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ é inferior a 2 mol%. Este

resultado é confirmado pela observação, após o processo de sinterização, de uma camada de pó branco acumulada sobre a superfície para a amostra BLT200. É importante destacar que, de acordo com a literatura^{23,24}, o limite de solubilidade do íon La^{3+} na rede da fase de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ é proposto como sendo igual a 2,8 mol% (70% de substituição de átomos de bismuto). O padrão de difração de raios X da amostra BLT200 foi também coletado após a remoção deste pó que estava na superfície da amostra. Para fins de comparação, a Figura 4.12 apresenta o padrão de DRX desta amostra antes (BLT200a) e após (BLT200b) remoção do pó branco. Uma micrografia ótica da amostra BLT200a é também apresentada na mesma figura. Observa-se a presença de três fases cristalinas: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (L2T2), La_2TiO_5 (L2T1) e $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (B2T2). De acordo com a literatura⁸⁴, a fusão da fase B2T2 ocorre a 1250°C , um valor que poderia ser maior no caso de conter íons de La^{3+} em sua estrutura. Todas estas observações sugerem que o processo de sinterização da composição BLT200 muito provavelmente envolve a formação de uma fase líquida formada por uma fase baseada no composto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (B2T2). A camada de pó branco sobre a superfície da amostra BLT200 pode desta forma ter como origem o processo de eliminação desta fase líquida, e algumas frações das fases secundárias através dela, durante o processo de sinterização da amostra.

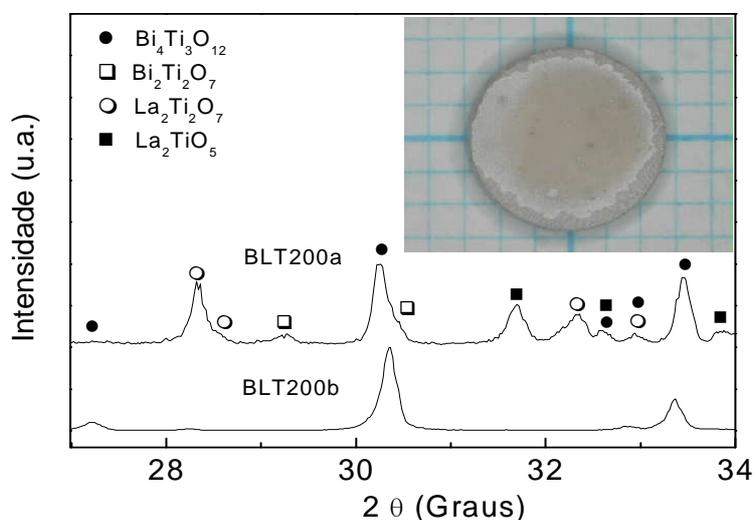


Figura 4.12 – Difractogramas de raios X da amostra BLT200 antes (BLT200a) e após (BLT200b) a remoção do pó acumulado sobre a superfície da amostra sinterizada. Em destaque, uma imagem da amostra sinterizada antes da remoção da camada de um pó branco acumulado sobre a superfície.

Com a finalidade de eliminar as fases secundárias presentes nesta amostra BLT200, a mesma foi sinterizada a 1290°C e 1310°C durante 2 horas e a 1250°C , 1270°C e 1290°C durante 5 horas. Mesmo variando o tempo e a temperatura de sinterização, não foi possível

eliminar as fases secundárias anteriormente observadas. Além disso, observamos que a amostra apresentava-se menos densa à medida que a temperatura de sinterização foi elevada.

A Figura 4.13 apresenta a região do padrão de DRX das amostras de BLTx onde seria possível observar mais facilmente as mudanças estruturais em função da variação de composição. Conforme pode ser observado, mesmo após o processo de sinterização em altas temperaturas, não foi possível identificar claramente a partir de qual composição ocorre à transformação de fase à medida que a quantidade de lantânio aumenta, indicando a necessidade da realização de medidas de DRX com maior resolução.

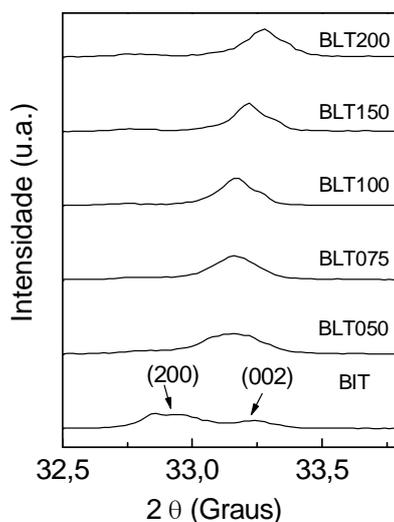


Figura 4.13 – Difratogramas de raios X na região angular onde seria possível observar mais facilmente o processo de transformação de fase estrutural nas amostras de BLTx induzida pela adição de La^{3+} .

(a) Resultados obtidos através de medidas de difração de raios X em alta resolução

Devido à baixa resolução do equipamento e à presença da radiação K_{α} nos difratogramas coletados no equipamento de laboratório, difratogramas de raios X das amostras de BLTx com $x=0,50, 0,75, 1,00$ e $1,50$ mol% foram coletados na linha de difração de raios X do LNLS. O padrão de raios X da amostra $x=0$ mol% (BIT) não foi coletado uma vez que é possível encontrar na literatura uma grande quantidade de dados de DRX de ótima qualidade desta amostra. Em relação à amostra $x=2,0$ mol%, as medidas de DRX de alta resolução não foram realizadas devido à presença das fases secundárias que dificultaria a realização de um refinamento estrutural desta amostra. A Figura 4.14(a) apresenta os padrões de difração de raios X das amostras de BLTx coletados em alta resolução. Em particular, a

Figura 4.14(b) apresenta em detalhes as modificações observadas nas reflexões (200) e (002), não observada anteriormente nas medidas de DRX em um equipamento convencional (Figura 4.13). É possível notar que as reflexões relativas aos planos (200) e (002) observadas no DRX da amostra BLT050 deixam de existir, à medida que a quantidade de lantânio aumenta. A sobreposição destas duas reflexões está relacionada a uma transição de fase ortorrômbica ou monoclinica (como será discutido posteriormente) para a fase tetragonal.

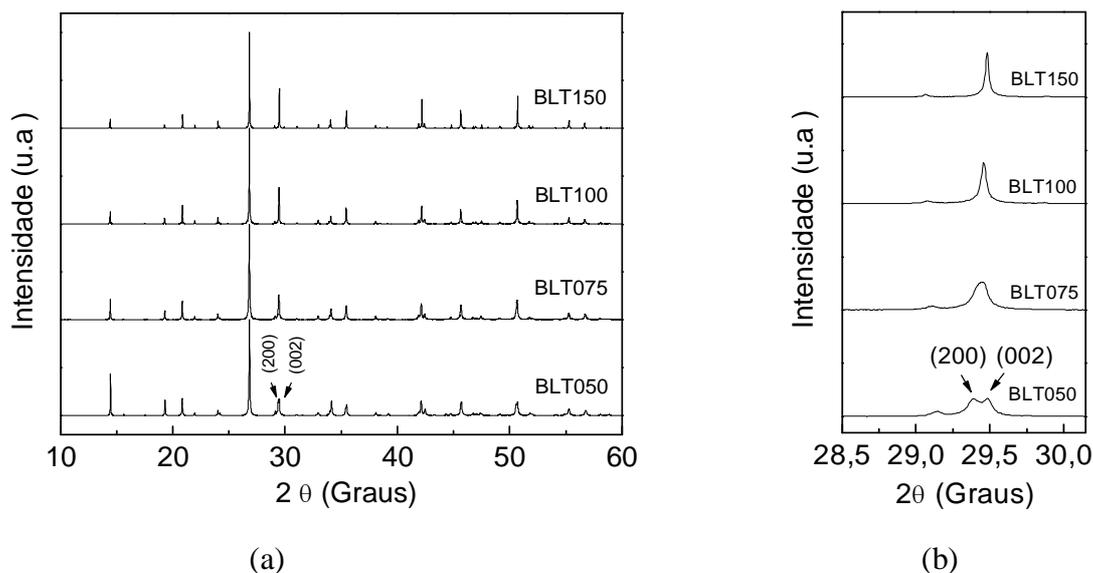


Figura 4.14 – Difractogramas de raios X em alta resolução das amostras de BLTx sinterizadas: (a) difratograma completo e (b). ampliação da região angular entre 28,5° a 30,0° onde o processo de transformação de fase estrutural é para ser mais facilmente observado.

Os grupos espaciais das composições de BLTx à temperatura ambiente, de acordo com a literatura, são apresentados na Tabela 4.6. A fase BIT pode apresentar uma estrutura monoclinica (grupo espacial B1a1) ou ortorrômbica (grupo espacial B2cb ou Fmmm). A dificuldade em distinguir o sistema monoclinico do ortorrômbico deve-se ao fato do ângulo β monoclinico estar bem próximo de 90°. Para a amostra BLT050, a simetria tem sido reportada como monoclinica com dois possíveis grupos espaciais, B1a1 ou A11a, enquanto que para a amostra BLT075, a simetria tem sido reportada como monoclinica (B1a1) ou ortorrômbica (B2cb). Em relação à amostra BLT100, três grupos espaciais são citados: monoclinico, ortorrômbico e tetragonal, enquanto que no caso da amostra BLT150 o sistema cristalino seria ortorrômbico ou tetragonal. Finalmente, para a amostra BLT200 a simetria é bem estabelecida como tetragonal. Pode-se observar na Tabela 4.6 que existem algumas controvérsias a

respeito dos grupos espaciais de amostras BLTx, aspecto que será sucintamente abordado posteriormente.

Tabela 4.6 – Grupo e sistema espacial das amostras $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ à temperatura ambiente de acordo com a literatura.

Composto	Grupo espacial	Sistema espacial	Referência
BIT	B2cb	Ortorrômbico	Hervochoes e Lightfoot ⁴⁹
BIT	B1a1	Monoclínico	Kim e colaboradores ⁸⁵
BIT	Fmmm	Ortorrômbico	Aurivillius ⁸⁶
BLT050	B1a1	Monoclínico	Jeon e colaboradores ²⁹
BLT050	A11a	Monoclínico	Yasushi e colaboradores ⁸⁷
BLT075	B1a1	Monoclínico	Jeon e colaboradores ³⁰
BLT075	B2cb	Ortorrômbico	Idemoto e colaboradores ⁸⁸
BLT100	B1Ci n°7	Monoclínico	Chu e colaboradores ²⁶
BLT100	B2cby	Ortorrômbico	Chu e colaboradores ²⁷
BLT100	I4/mmm	Tetragonal	Hervochoes e Lightfoot ²⁸
BLT150	B2cb	Ortorrômbico	Chu e colaboradores ²⁷
BLT150	----	Tetragonal	Shimazu e colaboradores ²⁵
BLT200	I4/mmm	Tetragonal	Hyatt e colaboradores ³¹ Hervochoes e Lightfoot ²⁸

O refinamento dos difratogramas de raios X das amostras BLTx foi iniciado considerando as estruturas cristalinas e grupos espaciais obtidos no ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para as amostras BLT050 (ICSD: 153573)⁸⁶ e BLT075 (ICSD: 150091)³⁰. Para as amostras BLT100 e BLT150, como não existem dados cristalográficos na base de dados do ICSD, as mesmas foram refinadas considerando inicialmente os dados cristalográficos da composição BLT075 (ICSD: 155340)⁸⁸. Os dados das amostras BLT050, BLT075, BLT100 e BLT150 obtidos a partir do refinamento são comparados na Tabela 4.7 com os da literatura^{30,31,49,87,88}. A comparação entre os difratogramas de raios X experimentais e os calculados das amostras BLTx são apresentados no **Anexo A**.

Como já foi mencionado no capítulo 1, a fase BIT apresenta uma estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente^{10,11}. Acima da temperatura do máximo da permissividade dielétrica relativa (T_m), esta fase apresenta uma estrutura cristalina apresenta um

comportamento paraelétrico com simetria tetragonal⁴⁹. Em relação às amostras BLT050, BLT075, uma vez que a temperatura de máximo da permissividade dielétrica destas amostras localiza-se também acima da temperatura ambiente, a estrutura cristalina monoclinica foi assumida no início do processo de refinamento. De acordo com Hervoches e Lightfoot⁴⁹ (Tabela 4.6), a estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente pode ser considerada para a composição BIT. Assim, a amostra BLT100, a qual também apresenta sua T_m acima da temperatura ambiente, inicialmente foi refinada como apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica. No que tange a amostra BLT150 que apresenta uma temperatura de máximo da permissividade dielétrica abaixo da temperatura ambiente, espera-se que a estrutura seja similar a da fase BIT acima de T_m ^{22,56}.

No caso das amostras BLT050 e BLT075, o modelo considerando a estrutura monoclinica, grupo espacial A11a e B1a1 assumido no início do refinamento dos dados de DRX, mostrou-se coerente em relação aos dados da literatura. Em relação à amostra BLT100, foi considerado como ponto de partida a estrutura ortorrômbica, grupo espacial B2cb. O resultado obtido para esta amostra é coerente com o que se observou nas medidas elétricas que serão apresentadas posteriormente (seção 4.1.2.4).

Para a amostra BLT150, o modelo estrutural assumido no refinamento dos dados de DRX foi a estrutura ortorrômbica, grupo espacial B2cb. É importante ressaltar que o padrão de DRX coletado à temperatura ambiente para esta última amostra, reflete as suas características estruturais acima de sua temperatura de máximo da permissividade. Assim, baseando-se em trabalhos da literatura, esperava-se que esta amostra apresentasse uma estrutura com simetria tetragonal, como no caso da amostra BLT200, que apresenta propriedades ferroelétricas semelhantes. Uma vez que esta composição encontra-se em uma região de transição entre uma amostra apresentando um comportamento ferroelétrico normal ($x= 1,0$ mol%) e uma amostra apresentando um comportamento relaxor ($x= 2,0$ mol%), um estudo estrutural mais detalhado deverá ser realizado com a finalidade de tentar elucidar esta discordância.

Os fatores de qualidade entre o difratograma observado e calculado, obtidos ao final dos refinamentos apresentados na Tabela 4.8, mostram uma boa qualidade do refinamento para todas as amostras do sistema BLTx.

Tabela 4.7 – Resultados do refinamento estrutural das medidas de DRX para as amostras de BLTx medidas à temperatura ambiente. Os dados da literatura existentes são também apresentados e identificados pelo símbolo (*).

Composto	Sistema espacial	Grupo espacial	Parâmetros de Cella (Å)			β° ou γ°	Referência
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>		
BIT*	Monoclínico	B1a1	5,4475(8)	5,4082(9)	32,8066(6)	$\beta = 90$	85
	Ortorrômico	B2cb	5,4444(1)	5,4086(1)	32,8425(6)		49
BLT050*	Monoclínico	A11a	5,4382(2)	5,4142(2)	32,886(1)	$\gamma = 90,02$	87
BLT050	Monoclínico	A11a	5,4325(2)	5,4180(1)	32,8848(6)	$\gamma = 90,03$	87
BLT075*	Monoclínico	B1a1	5,4238(1)	5,4169(2)	32,9002(2)	$\beta = 90,09$	30
BLT075	Monoclínico	B1a1	5,4257(4)	5,4182(4)	32,897(2)	$\beta = 89,98$	30
BLT100	Ortorrômico	B2cb	5,4185(1)	5,4185(1)	32,9244(1)		88
BLT150	Ortorrômico	B2cb	5,4146(1)	5,4144(1)	32,9402(1)		88
BLT200*	Tetragonal	I 4/mmm	3,83166(4)	3,83166(4)	33,0139(5)		31
		Conversão da simetria Tetragonal para Ortorrômica					26
BLT200*	Tetragonal	I 4/mmm	5,4188	5,4188	33,0139		

* Dados obtidos a partir da literatura.

Tabela 4.8 – Índices de concordância entre os perfis observado e calculado obtidos neste trabalho do refinamento estrutural das medidas de DRX para as amostras de BLTx.

Amostras	R_{Bragg}	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
BLT050	7,26	18,7	12,94	2,09
BLT075	8,44	17,9	12,23	2,14
BLT100	6,14	19,6	13,62	2,07
BLT150	9,40	22,5	15,12	2,21

A variação dos parâmetros de rede em função da concentração de lantânio é apresentada na Figura 4.15. Os dados referentes às amostras BIT e BLT200 foram obtidos a partir da literatura^{31,49}. Com a finalidade de realizar uma comparação com os dados das estruturas monoclinicas e ortorrômicas, o valor do parâmetro de cela *a* tetragonal (*a_{TE}*) da

amostra BLT200 foi convertido em parâmetros de cela a e b ortorrômnicos (a_{OR} , b_{OR}) aplicando a relação $a_{OR} \approx b_{OR} \sim \sqrt{2}a_{TE}$ e $c_{OR} = c_{TE}$ ²⁶. Conforme pode ser observado na Figura 4.15, o valor do parâmetro de cela a diminui e c aumenta com o aumento da concentração de La. O valor do parâmetro de cela a se aproxima do valor de b e tornam-se iguais quando $x = 1,0$ mol%. Para a amostra $x = 2,0$ mol% estes valores devem ser realmente iguais e a estrutura ser tetragonal. O comportamento dos parâmetros de rede observados neste trabalho é similar ao publicado por Hou e colaboradores⁵⁶.

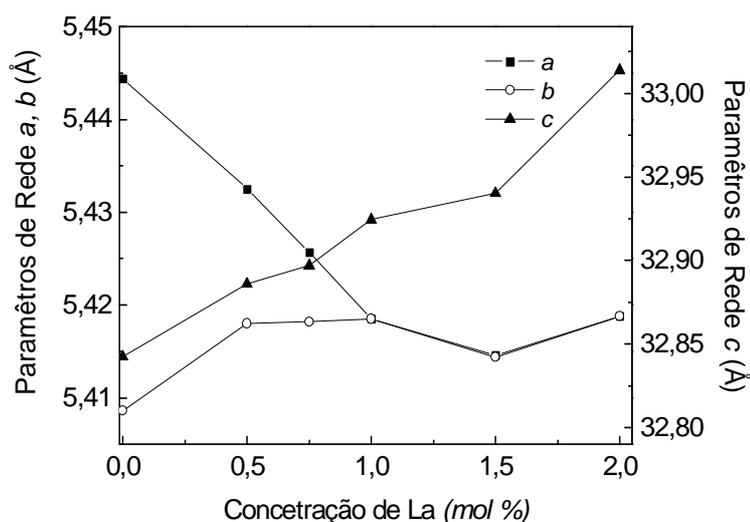


Figura 4.15 – Variação dos parâmetros de rede a , b e c , em função da concentração de lantânio nas amostras de BLTx.

4.1.2.3 Densidade, análises microestrutural e de composição química das amostras sinterizadas

Como comentado anteriormente (seção 4.1.2.1), as amostras cerâmicas foram sinterizadas a partir das condições de sinterização obtidas nas medidas de dilatométrica. O valor da densidade medida (ρ_{medida}) foi calculado a partir da equação 3.4 e o valor da densidade teórica ($\rho_{teórica}$) foi estimado dos valores da massa da cela unitária e do volume utilizando a equação 3.17. A densidade da amostra BLT200 não foi calculada devido à mesma ter apresentado um processo de separação de fases. A densidade relativa foi estimada através da relação $\rho_{medida}/\rho_{teórica}$. Na Tabela 4.9 são apresentados os valores das densidades das amostras BLTx. O valor da densidade medida (ρ_{medida}) das amostras BLTx é relativamente

alto quando comparado com o valor de densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$). É possível verificar que no caso da amostra BLT150, para se obter o mesmo valor de densidade relativa, foi necessário aumentar de maneira considerável o tempo e a temperatura de sinterização desta amostra, mostrando que nesta medida, o efeito da adição de lantânio torna-se mais significativo a partir desta composição.

Tabela 4.9 – Parâmetros (temperatura/tempo) de sinterização, densidade medida (ρ_{medida}), densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) e densidade relativa ($\rho_{\text{medida}} / \rho_{\text{teórica}}$) das amostras BLTx.

Amostras	Parâmetros de sinterização (°C / h)	ρ_{medida} (g/cm ³)	$\rho_{\text{teórica}}^*$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{medida}} / \rho_{\text{teórica}}$ ($\pm 1\%$)
BIT	1050 / 2	7,722	8,044	96
BLT050	1180 / 2	7,522	7,799	96
BLT075	1195 / 2	7,274	7,688	95
BLT100	1180 / 3	7,082	7,575	94
BLT150	1250 / 5	7,040	7,333	96

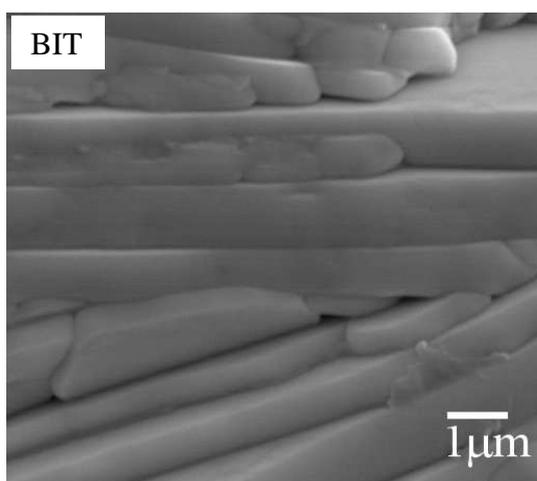
**Valor estimado a partir dos padrões de DRX.*

Na Figura 4.16 são apresentadas as micrografias das amostras BLTx sinterizadas onde as superfícies das amostras foram polidas e atacadas termicamente. É possível observar que a substituição do Bi³⁺ pelo La³⁺ leva a mudanças na morfologia e no tamanho das partículas, principalmente nas amostras BLT050 e BLT075. A amostra cerâmica BIT apresenta uma morfologia de grãos na forma de placas de dimensões variadas e, à medida que a concentração de La³⁺ aumenta, observa-se uma transformação dos grãos para uma forma mais “esférica”. O tamanho médio de grãos (D) apresentando uma forma mais “esférica” e a razão de aspecto (R) dos grãos na forma de placas foram avaliados e são apresentados na Tabela 4.10. No caso das amostras BIT, BLT050, BLT075 e BLT100 que apresentam grãos na forma de placas, somente a razão de aspecto (R) foi calculada. Para as amostras BLT150 e BLT200, o tamanho dos grãos foi obtido usando o método dos interceptos. Os resultados mostram que a introdução do La³⁺ diminui gradativamente o tamanho médio dos grãos na direção a-b relacionada ao crescimento anisotrópico do grão, enquanto que na direção c não é observada uma mudança significativa. Este comportamento pode estar associado a um processo de “pinning” dos grãos, ou seja, uma baixa mobilidade dos contornos de grãos durante o

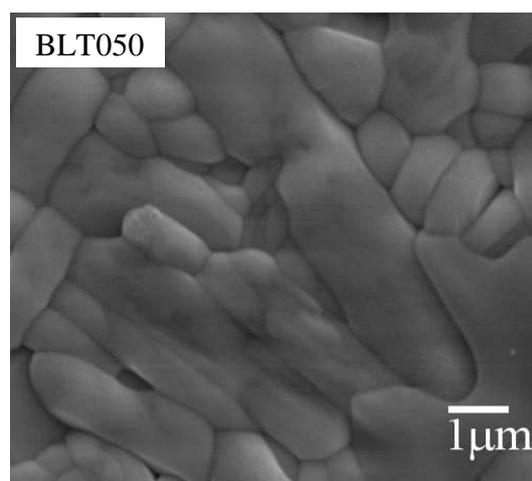
tratamento térmico, induzido pela presença de íons La^{3+} (substitucional e/ou intersticial) na superfície dos grãos⁸³. O aumento do tamanho do grão observado entre as concentrações $x = 1,5$ e $x = 2,0$ mol% é atribuído à presença de fase líquida durante o processo de sinterização. De acordo com a literatura^{89,90}, a dissolução de cátions da matriz em uma fase líquida leva a processos de dissolução, transporte de massa e reprecipitação durante a sinterização da matriz. Embora a amostra BLT150 esteja próxima do limite de solubilidade ($< 2,0$ mol%) do lantânio, não foram observadas nas imagens MEV desta amostra a presença de fase líquida.

Tabela 4.10 – Parâmetros de sinterização, densidade relativa ($\rho_{\text{medida}} / \rho_{\text{teórico}}$), razão de aspecto (R) e tamanho médio do grão (D) das amostras BLTx.

Amostras	Parâmetros de sinterização (°C / h)	$\rho_{\text{medida}} / \rho_{\text{teórico}}$ ($\pm 1\%$)	R	D (μm)
BIT	1050 / 2	96	6,4	---
BLT050	1180 / 2	96	3,7	---
BLT075	1195 / 2	95	2,8	---
BLT100	1180 / 3	94	1,9	---
BLT150	1250 / 5	96	~1	1,2
BLT200	1310 / 5	96	~1	2,0



(a)



(b) (continua)

(continuação)

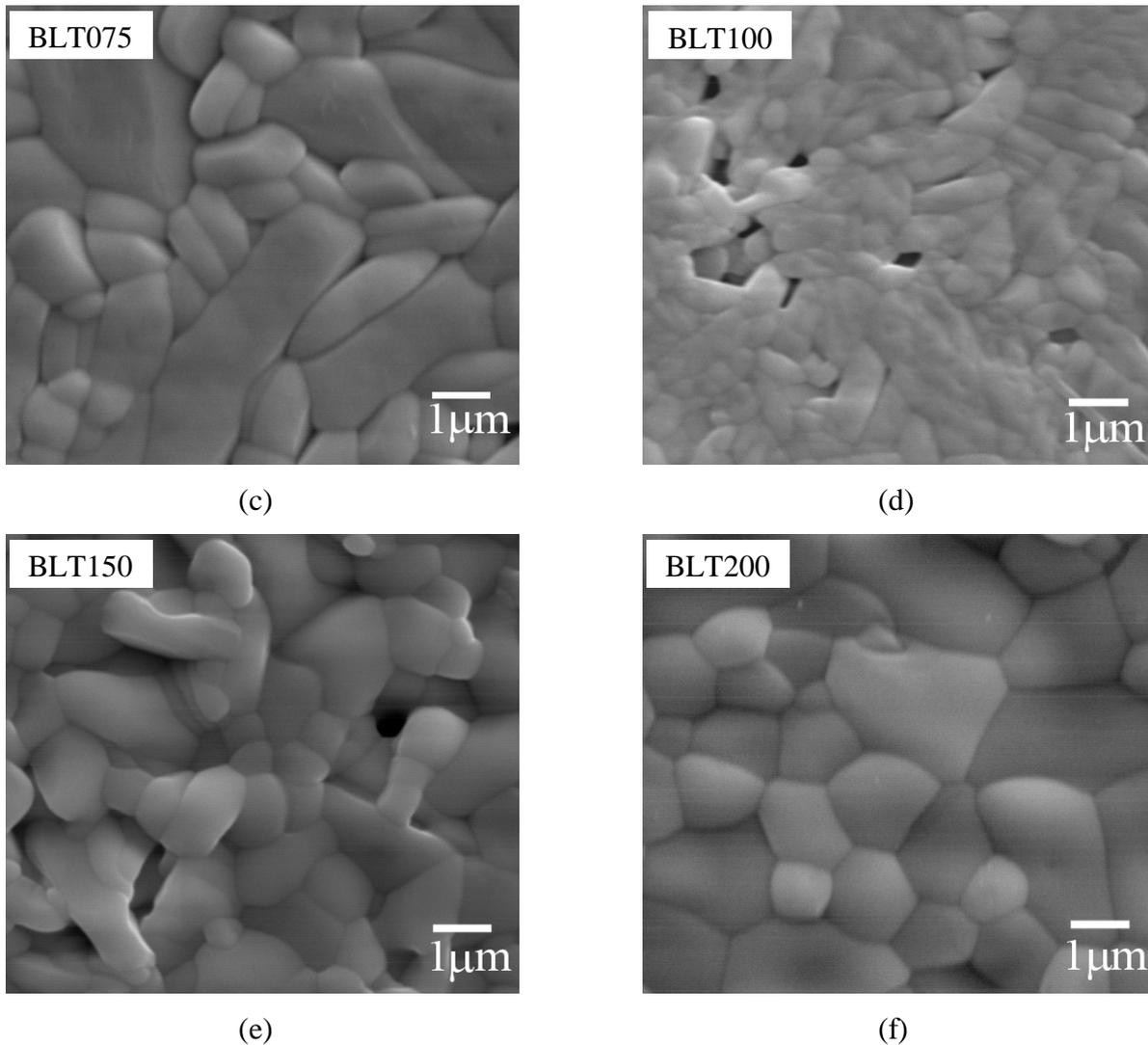


Figura 4.16 – Micrografias das superfícies das amostras BLTx sinterizadas: (a) BIT, 1050°C/2h; (b) BLT050, 1180°C/2h; (c) BLT075, 1195°C/2h; (d) BLT100, 1180°C/3h; (e) BLT150, 1250°C/5h; (f) BLT200, 1310°C/5h.

Finalmente, junto com as observações por MEV das amostras BLTx, foi realizada uma análise de composição química das amostras. Os valores em porcentagem atômica de cada elemento presente nas amostras obtidos através da técnica de EDX, são apresentados na Tabela 4.11. Os resultados mostram que as composições obtidas experimentalmente são relativamente próximas às composições nominais. É importante ressaltar que existe uma limitação na obtenção dos valores experimentais em virtude do fato da linha $K\alpha$ do Ti (4.508 KeV) estar bem próxima a linha do $K\alpha$ do La (4.650 KeV).

Tabela 4.11 – Comparação entre a porcentagem atômica obtida por análise EDX das amostras $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Composição	Elemento	% atômica	
		Nominal	Experimental
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti	42,9	44,9
	Bi	57,1	55,1
	Total	100	100
$\text{Bi}_{3,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti	42,9	49,7
	La	7,1	7,1
	Bi	50	43,2
	Total	100	100
$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti	42,9	44,3
	La	10,7	10,1
	Bi	46,4	45,6
	Total	100	100
$\text{Bi}_3\text{La}_1\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti	42,9	42,9
	La	14,3	11,9
	Bi	42,9	45,1
	Total	100	100
$\text{Bi}_{2,5}\text{La}_{1,5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Ti	42,9	47,7
	La	21,4	17,1
	Bi	35,7	35,2
	Total	100	100
$\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (sem excesso de pó na superfície)	Ti	42,9	47,9
	La	28,6	22,3
	Bi	28,6	29,8
	Total	100	100
$\text{Bi}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (com excesso de pó na superfície)	Ti	48,9	54,0
	La	28,6	18,4
	Bi	28,6	27,7
	Total	100	100

4.1.2.4 Propriedades dielétricas

A Figura 4.17 apresenta as variações da parte real (ϵ') da permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica das cerâmicas BLTx, em função da temperatura, medidas a 1MHz. Todas as curvas obtidas mostram picos dielétricos correspondentes à transição ferroelétrica-paraelétrica esperada em materiais ferroelétricos. Em particular, no caso da amostra BIT, esta transição acontece a uma temperatura (T_m) de 657°C, em boa concordância com a literatura^{10,11}. A curva de permissividade dielétrica desta amostra apresenta um aparente segundo ponto de máximo pouco pronunciado entre 500° e 550°C. Um comportamento semelhante tem sido observado em cerâmicas e monocristais de BIT^{12,91,92} e outros materiais por diversos pesquisadores, e tem sido atribuído a efeitos não ferroelétricos envolvendo movimento de vacâncias de oxigênio, limitado por interfaces comparativamente resistivas (do tipo grão-grão e/ou material-eletrodo), mudanças estruturais, relaxação dipolar de cargas espaciais, e etc.

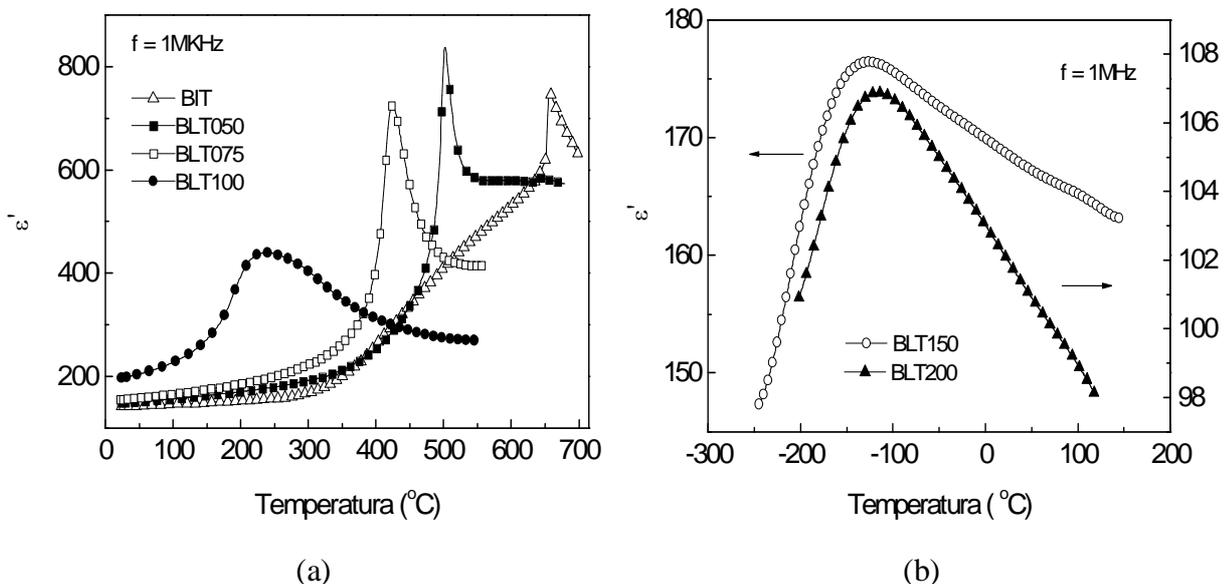


Figura 4.17 – Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura medida a 1 MHz das amostras: (a) BIT, BLT050, BLT075 e BLT100; (b) BLT150 e BLT200.

A Tabela 4.12 apresenta os valores da temperatura de máximo da permissividade (T_m), constante dielétrica e perdas dielétricas das amostras BLTx à temperatura ambiente (T_a). Em particular, observar-se que a temperatura de máxima (T_m) permissividade diminui com o aumento da quantidade de lantânio, como mostrado graficamente na Figura 4.18. A

diminuição de T_m é atribuída a um aumento da distorção da rede cristalina com o acréscimo da concentração de lantânio. Na Figura 4.18 pode-se observar que, o valor de T_m diminui de uma forma aproximadamente linear até a composição correspondente à amostra BLT150. A pequena variação no valor de T_m entre as amostras BLT150 e BLT200 sugere que a composição onde estaria o limite de solubilidade (x_L) encontra-se entre $1,5 < x < 2,0$ mol%, mais próximo à composição BLT150 que, por DRX, não mostrou formação de segunda fase quando comparada à amostra BLT200. É importante frisar que este limite de solubilidade revela-se bem abaixo do valor relatado na literatura como $x_L = 2,8$ mol%^{23,24}, provavelmente por esses autores terem utilizado um difratômetro de raios X com baixa resolução para conseguir verificar fases secundárias.

Conforme foi previamente observado por Takenata e Sakata²¹, a curva de T_m versus a quantidade de La apresenta um ponto de inflexão próximo da composição $x = 0,75$ mol%. De acordo com estes autores, a substituição do La^{3+} nas camadas de Bi^{3+} para composições acima de $x = 0,75$ mol% deteriora as propriedades ferroelétricas do material devido a uma desordem catiônica induzida pela substituição parcial do La^{3+} dentro das camadas de óxidos de Bi. Esta observação está em bom acordo com os resultados obtidos através da análise dos espectros Raman e parece explicar, também, a pequena mudança de coeficiente angular entre as composições $x \leq 0,75$ mol% e $0,75 \leq x \leq 1,5$ mol%, como observado na Figura 4.18. As perdas dielétricas das amostras de BLTx, apresentadas na Tabela 4.12, foram coletadas a 100KHz devido a uma melhor sensibilidade do equipamento de medida (impedancímetro) em relação aos dados de tangente de perdas que foram coletados a frequências maiores que 100 KHz.

Tabela 4.12 – Temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m), valor da permissividade (ϵ') e perda elétrica ($\tan \delta$) a temperatura ambiente (T_a) das amostras cerâmicas BLTx.

Amostras	1MHz		100KHz
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	ϵ_{T_a}	$\text{Tan } \delta_{T_a}$
BIT	657	141	0,013
BLT050	503	149	0,016
BLT075	424	155	0,017
BLT100	237	197	0,019
BLT150	-126	168	0,017
BLT200	-147	101	0,014

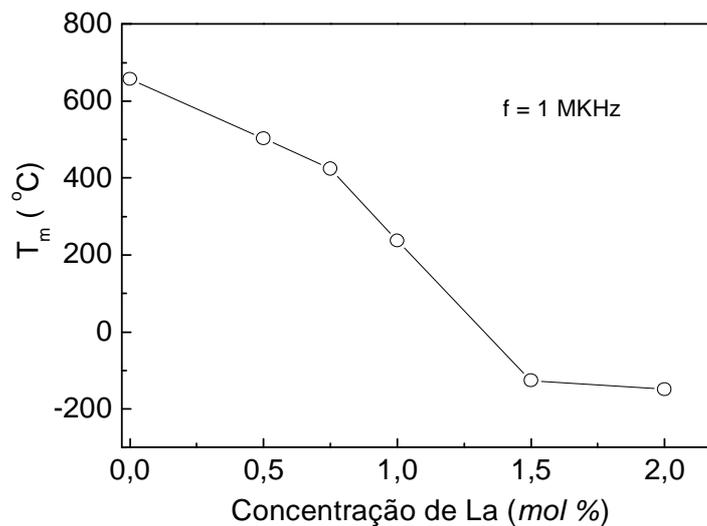


Figura 4.18 – Variação da temperatura de máximo de permissividade (T_m) das amostras cerâmicas sinterizadas BLTx em função da quantidade de La^{3+} .

As amostras BIT, BLT050 e BLT075 que apresentam curvas de permissividade dielétrica bem definidas são comumente caracterizadas como apresentando um comportamento ferroelétrico normal. Por outro lado, as curvas de permissividade das amostras BLT100, BLT150 e BLT200 que apresentam um certo grau de alargamento são caracterizadas como sendo típicas de materiais ferroelétricos difusos. Para estas três últimas amostras, foram realizadas medidas da curva de permissividade em função da temperatura,

em diferentes frequências. Para a amostra BLT100, cujos resultados são mostrados na Figura 4.19(a), não é observada nenhuma dependência das curvas de permissividade com a frequência, em temperaturas até T_m . Observa-se, entretanto, uma dispersão da permissividade com a frequência acima desta temperatura (T_m). Este resultado é bem conhecido como sendo causado pelo acúmulo parcial de portadores de cargas em microregiões acentuada e comparativamente mais resistivas nos materiais policristalinos, tornando-se normal e especialmente mais visível em baixas frequências e altas temperaturas. Este efeito é conhecido como polarização interfacial, sendo originado pela presença, por exemplo, dos contornos de grãos comparativamente mais resistivos que os próprios grãos^{93,94}.

No caso da amostra BLT150, a temperatura de máxima permissividade a 10 KHz é igual a -140°C , enquanto a 1MHz observa-se um valor de -127°C (Figura 4.19(b)). Ainda que a dependência do valor de T_m com a frequência seja relativamente pequena se comparado ao valor dos materiais relaxores tradicionais onde esta variação é realmente importante, esta amostra pode ser caracterizada como apresentando um caráter ligeiramente relaxor.

Em relação à amostra BLT200, acredita-se que o comportamento pouco definido da ϵ com a frequência, como observado na Figura 4.19(c), esteja relacionado ao fato desta amostra ter apresentado a formação de fases secundárias bem como a fase líquida. Hou e colaboradores⁵⁶ estudaram o comportamento ferroelétrico das amostras BLTx através de medidas da curva de histerese ferroelétrica e observaram que, a partir da composição $x=1,2$ mol%, a curva de histerese começa a sofrer um processo de mudança, tornando-se gradualmente mais fina e apresentando um comportamento típico de material ferroelétrico relaxor, com a tendência de apresentar um comportamento linear já para $x= 2,0$ mol%. Por outra parte, de acordo com Chen e colaboradores²², o comportamento relaxor em amostras de BLTx seria observado em composições com $x \geq 1,25$ mol%. Entretanto, em seu trabalho, não foi apresentado nenhum dado experimental da dependência da constante dielétrica com a frequência para amostras com $x \geq 1,5$ mol%.

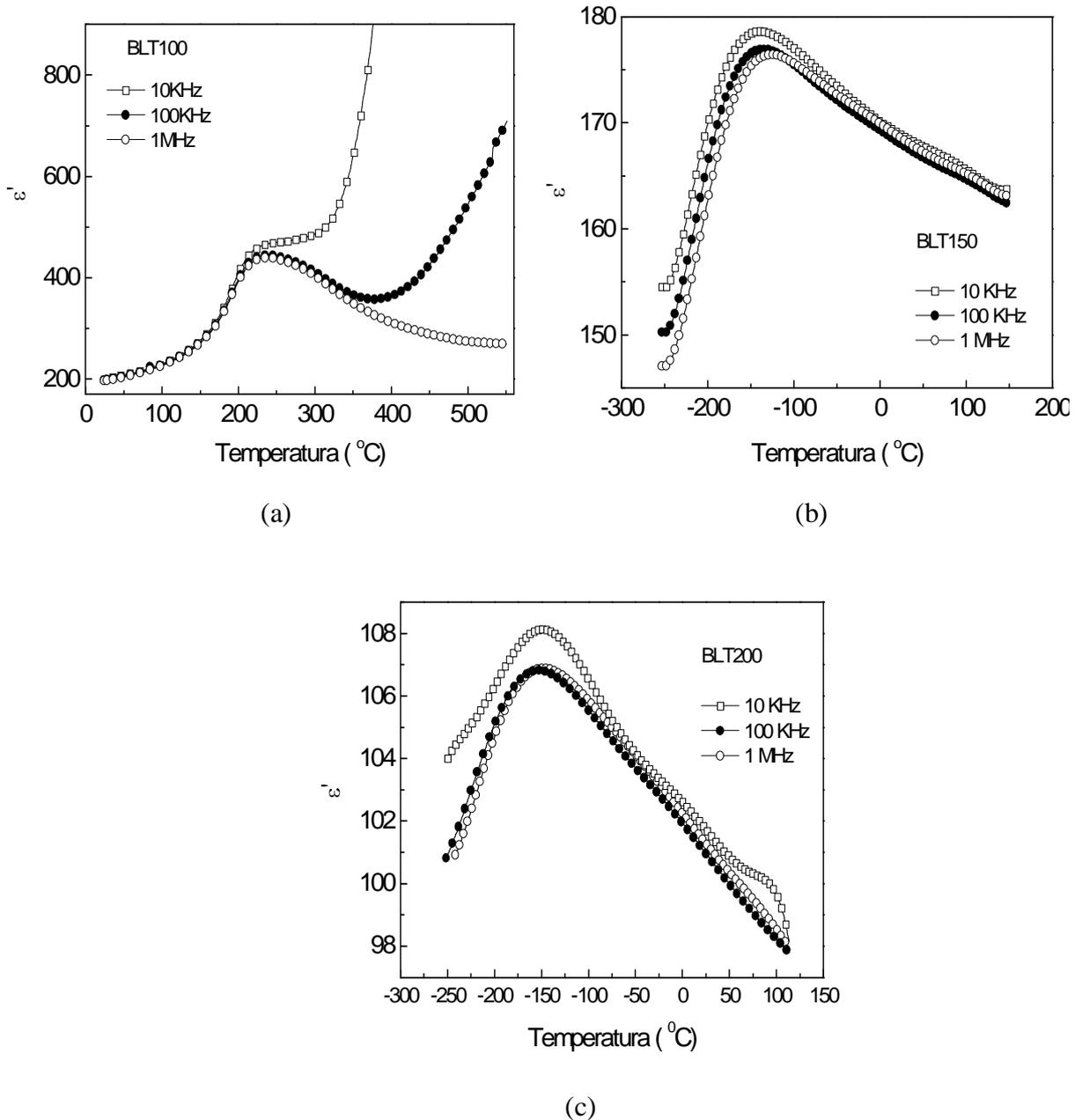


Figura 4.19 – Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura das amostras medida em três diferentes frequências: (a) BLT100, (b) BLT150 e (c) BLT200.

4.1.2.5 Caracterização por espectroscopia Raman

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros Raman das amostras cerâmicas BLTx sinterizadas. Os espectros coletados à temperatura ambiente, semelhantes aos encontrados na literatura^{32,57}, apresentam bandas em ~ 64 , 90-150, ~ 270 , ~ 540 e ~ 850 cm^{-1} denotadas aqui

como A, B, C, D e E. Os espectros apresentados na Figura 4.20 apresentam modos vibracionais que podem ser classificados como modos de transição de rede envolvendo o deslocamento dos cátions e modos internos do octaedro TiO_6 . Os modos vibracionais de baixa frequência são atribuídos exclusivamente à movimentação do átomo mais pesado, o íon Bi na camada de óxido e na estrutura perovskita.^{32,95} Os modos internos do octaedro TiO_6 são observados acima de 200 cm^{-1} .

A banda A em $\sim 64 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao deslocamento do íon Bi^{3+} na camada Bi_2O_3 . A banda B que compreende as transições em $\sim 90, 120$ e 150 cm^{-1} está associada à vibração do íon Bi^{3+} na estrutura perovskita. O modo em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ (banda C) corresponde ao modo de ligação de torção do octaedro TiO_6 , enquanto as bandas C em $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ e D em 850 cm^{-1} são relacionadas à vibração de estiramento do octaedro TiO_6 e tornam-se relativamente mais bem definidas com o aumento da quantidade de La. As mudanças nos modos do octaedro TiO_6 são provavelmente relacionadas à relaxação da distorção da estrutura ortorrômbica representada pela inclinação dos octaedros TiO_6 .

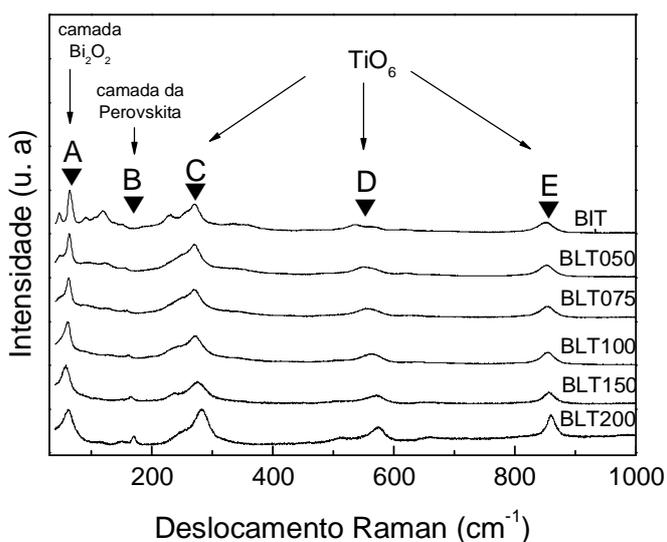


Figura 4.20 – Espectro Raman das cerâmicas BLTx sinterizadas.

A Figura 4.21 apresenta a região de baixa frequência do espectro Raman das amostras BLTx. A dependência da frequência de vibração na região de baixas frequências em função da composição é apresentada na Figura 4.22. Uma informação importante no estudo estrutural destes compostos visa identificar o sítio de substituição do átomo de lantânio. É possível observar na Figura 4.22 que, quando $x \leq 1,0 \text{ mol\%}$, o deslocamento do modo rígido em $\sim 64 \text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração dos íons Bi^{3+} nas camadas de Bi_2O_3 , não apresenta uma

alteração significativa com a substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} . Por outro lado, as bandas vibracionais em ~ 90 , 120 e 150 cm^{-1} , associadas à vibração do Bi^{3+} no sítio Bi^{3+} das camadas com estrutura perovskita, apresentam uma alteração significativa com a substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} . Assim, quando $x \leq 1,0 \text{ mol } \%$, o efeito da substituição do La^{3+} no sítio do Bi^{3+} nas camadas perovskita é muito mais significativo que nas camadas de Bi e, portanto, os íons de La^{3+} teriam preferência em se localizar no sítio do Bi^{3+} das camadas perovskita. Quando $x > 1,0 \text{ mol } \%$, em especial para a composição BLT150, observa-se um alargamento bem como uma diminuição significativa da intensidade da banda em $\sim 64 \text{ cm}^{-1}$, enquanto os modos vibracionais em ~ 90 e 120 cm^{-1} desaparecem e a banda em 150 cm^{-1} desloca-se para maiores frequências, confirmando que para estas composições estaria ocorrendo também à incorporação do La nas camadas de Bi_2O_3 . Em resumo, os resultados de Raman revelam que, quando $x \leq 1,0 \text{ mol } \%$, a substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} ocorreria exclusivamente no sítio do Bi^{3+} das camadas perovskitas enquanto que para $x > 1,0 \text{ mol } \%$, o processo de substituição ocorreria também no sítio do Bi nas camadas de Bi_2O_2 ³².

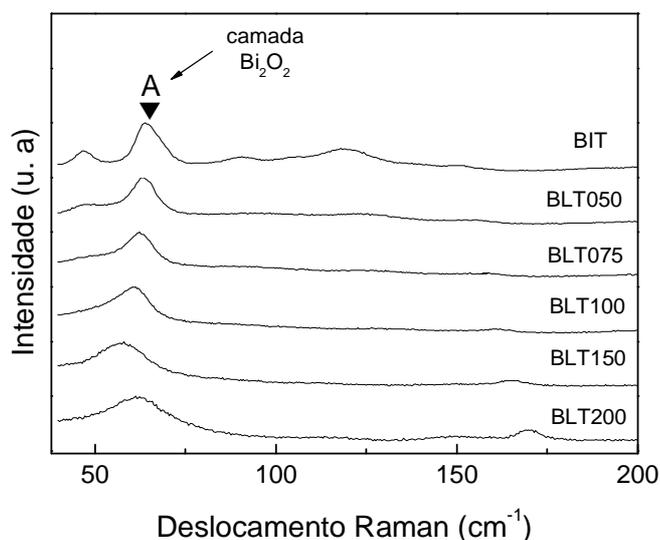


Figura 4.21 – Região de baixa frequência do espectro Raman das amostras BLTx sinterizadas.

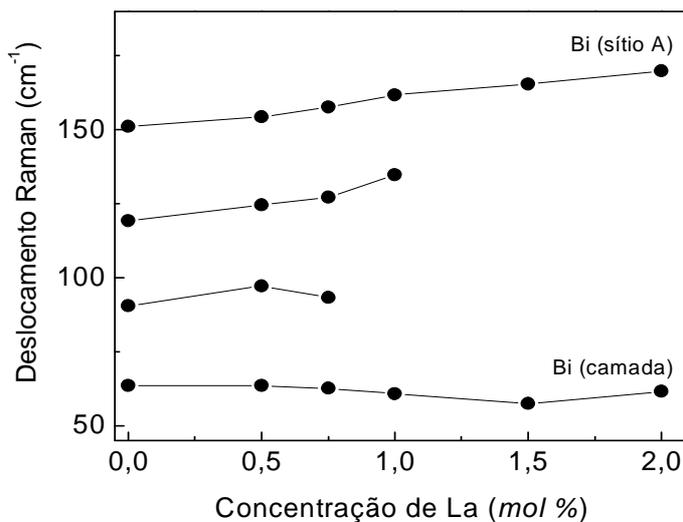


Figura 4.22 – Dependência dos modos de baixa frequência nos espectros Raman das amostras BLTx sinterizadas.

4.1.2.6 Estudo da estrutura eletrônica e a curta distância das amostras cerâmicas de composição BLTx através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X

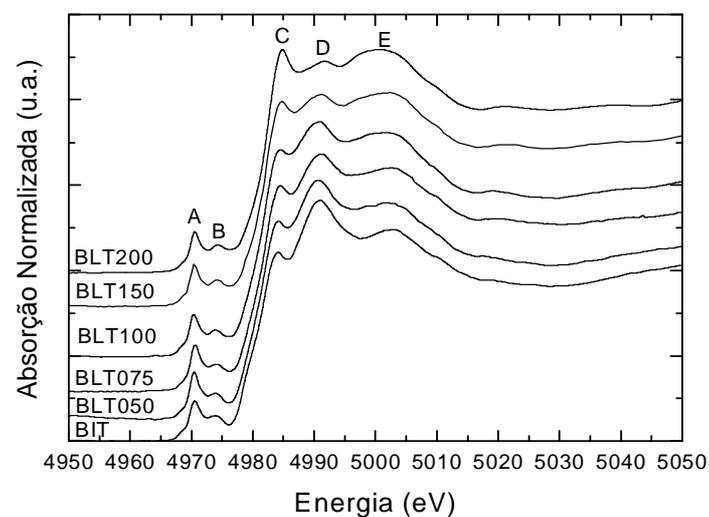
A Figura 4.23 apresenta o espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras BLTx. Conforme pode ser observado, à medida que a quantidade de lantânio aumenta, modificações mais significativas são observadas na região após a borda de absorção entre 4980 e 5030 eV.

A região de pré-borda do espectro XANES de alguns metais de transição é caracterizada pela presença de uma transição localizada a alguns elétrons volts (eV) antes da borda de absorção⁹⁶⁻⁹⁸. Em compostos óxidos de metais de transição que se cristalizam em estruturas centro-simétricas, a intensidade desta transição é muito pequena ou ela não é observada. Em estruturas não centro-simétricas, esta transição apresenta uma intensidade relativamente significativa⁹⁶⁻⁹⁸.

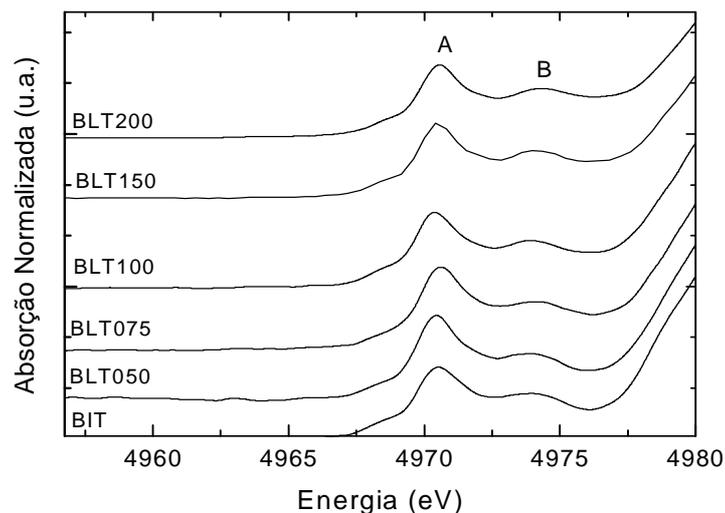
De acordo com o trabalho de Vedrinskii e colaboradores⁹⁸, a transição identificada como A na Figura 4.23, tem como origem transições dos elétrons 1s do titânio para estados do tipo eg do átomo de titânio ionizado. Esta transição ocorre devido a um efeito de hibridização dos orbitais p e d em virtude 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 .

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



(a)



(b)

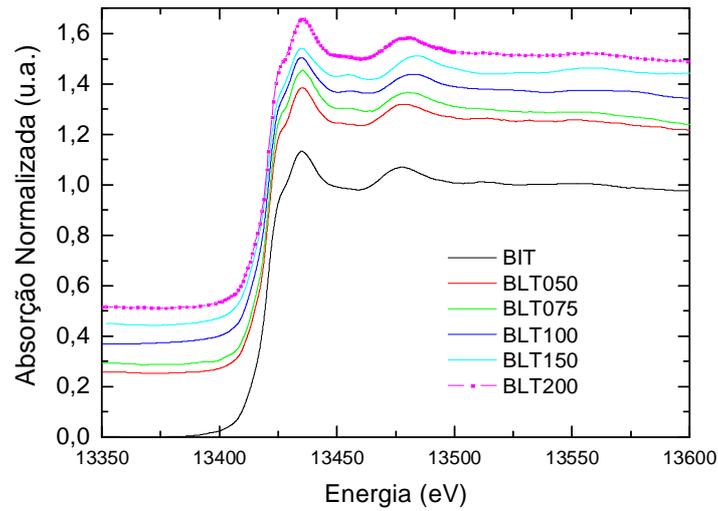
Figura 4.23– Espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras BLTx: (a) espectro completo e (b) região da pré-borda.

O fato de não ter sido observada variações significativas nas transições localizadas na região de pré-borda do espectro XANES na borda K do átomo de titânio, mostra que o octaedro TiO_6 está sendo pouco afetado pela substituição do átomo de bismuto pelo átomo de lantânio. A não observação de mudanças no octaedro TiO_6 pode também estar relacionada ao fato de que a estrutura destes compostos apresenta um alto grau de desordem local devido à existência de mais que um sítio para cada um dos átomos presentes na rede cristalina e que dependendo da estrutura cristalina, cada um destes sítios pode apresentar uma ordem local muito diferente. Por exemplo, no caso do átomo de titânio, temos 3 diferentes sítios com diferentes distancias inter-atômicas Ti-O. Assim, as mudanças que poderiam estar ocorrendo em um sítio seriam de certa forma “compensadas” por mudanças ocorrendo nos outros sítios fazendo com que na media, não seja observada nenhuma mudança. As mudanças observadas no octaedro TiO_6 por espectroscopia Raman foram atribuídas a relaxação da distorção na estrutura ortorrômbica e na mudança de inclinação dos octaedros TiO_6 à medida que ocorre a substituição do átomo de bismuto. A transição denominada de *B* também não sofre mudanças com a substituição do átomo de bismuto pelo átomo de lantânio.

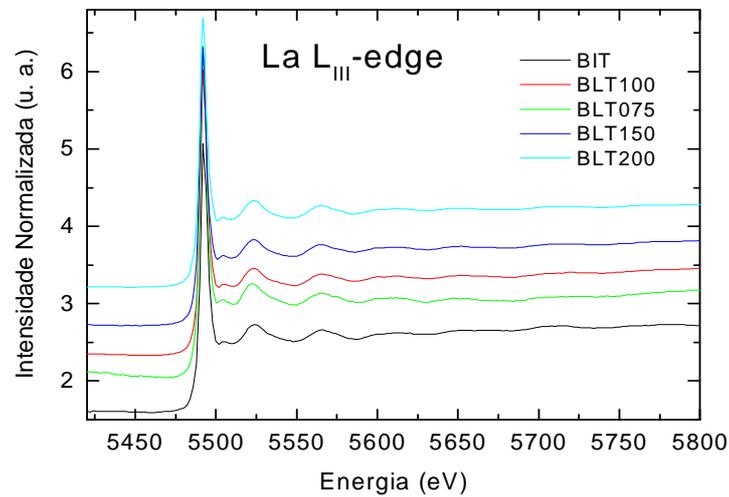
As mudanças mais significativas são observadas nas transições localizadas após a borda de absorção (transições *C* a *E*) que estão relacionadas a átomos localizados após a primeira esfera de coordenação. Estas transições estão localizadas na região do espectro onde ocorrem fenômenos de difusão múltipla o que dificulta sua análise. Um outro fator que dificulta a análise mais quantitativa é o fato de existir mais que um sítio do titânio na cela unitária. É importante lembrar que a estrutura a longa distancia nas amostras BLTx muda de uma estrutura ortorrômbica (para composições $0 < x < 1,5$ mol% para uma estrutura tetragonal quando $x=2,0$ mol%).

No que tange o estado de oxidação do átomo de titânio, os dados de XANES mostram que os átomos de titânio estão no estado de oxidação Ti^{4+} em todas as amostras.

A Figura 4.24 apresenta o espectro XANES das amostras BLTx na borda L_{III} dos átomos de bismuto e lantânio.



(a)



(b)

Figura 4.24– Espectro XANES das amostras *BLTx*: (a) borda L_{III} do átomo de bismuto e (b) borda L_{III} do átomo de lantânio.

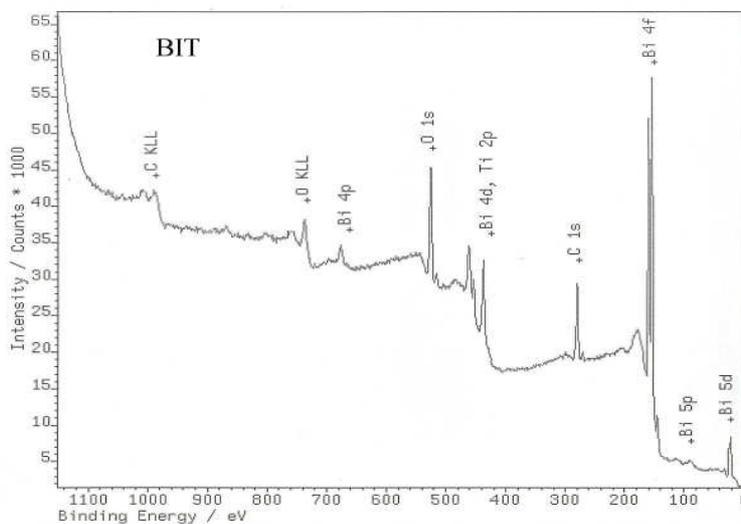
É possível observar que a substituição do íon bismuto pelo lantânio não levou a mudanças na estrutura local e eletrônica dos átomos de bismuto e lantânio. Apesar dos resultados de DRX mostrarem uma mudança de fase estrutural à medida que aumenta a quantidade de lantânio, estas mudanças na ordem a longa distância não levam a modificações significativas na ordem local destes átomos. Resultados semelhantes foram observados no estudo de materiais ferroelétricos de estrutura perovskita^{99,100}. O estado de oxidação dos íons

lantânio e bismuto foram identificados como sendo Bi^{3+} e La^{3+} e que não é afetado pela mudança de composição.

Através dos dados de XANES não foi possível inferir sobre qual sítio estaria ocorrendo a substituição do íon lantânio, no sítio do bismuto da camada peroviskita ou na camada de óxido.

4.1.2.7 Medidas do espectro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) das amostras BLTx

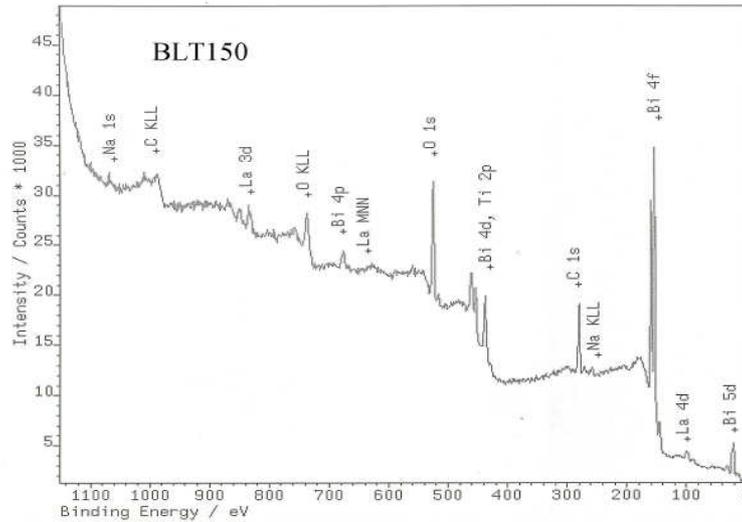
Com o objetivo de caracterizar o estado de oxidação dos íons Bi, La, Ti e O, medidas de XPS foram realizadas nas amostras BLTx. Além disso, de acordo com a literatura, seria possível através das medidas de XPS verificar se no caso de uma substituição como do lantânio no lugar do bismuto, isso estaria ocorrendo em sítios não equivalente¹⁰¹. A Figura 4.25 apresenta o espectro XPS completo da amostra BIT e da amostra BLT150.



(a)

(continua)

(continuação)



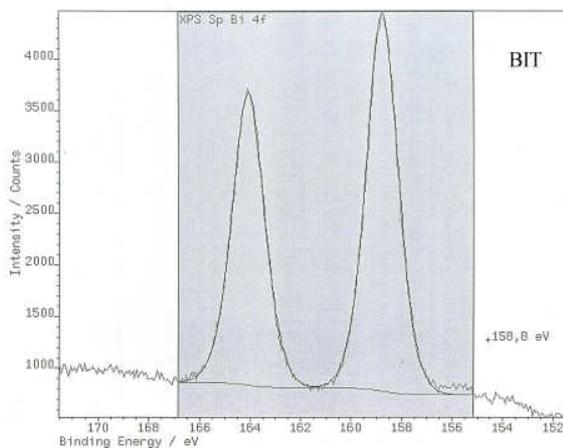
(b)

Figura 4.25 – Espectro XPS completos das amostras: (a) BIT e (b) BLT150.

Além do espectro XPS dos elementos constituintes da amostra (Bi, La, Ti e O), pode-se observar o espectro XPS do carbono presente na superfície da amostra e do sódio no caso da amostra BLT150.

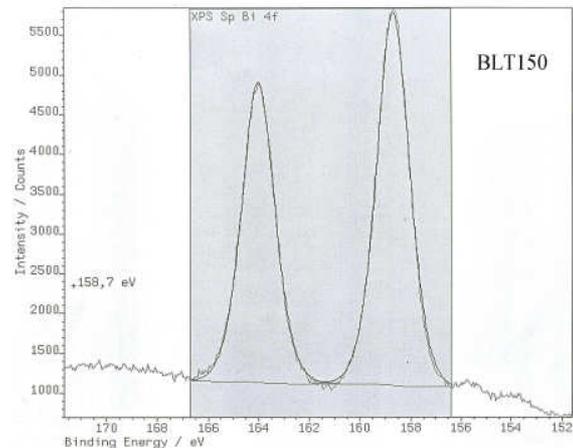
Com a finalidade de obter informações mais quantitativas da energia de ligação de cada um dos elementos constituintes da amostras, foram realizadas medidas em alta resolução na região de cada um dos elementos. Apresentaremos neste capítulo a título de exemplo somente os espectros XPS em alta resolução das amostras BIT e BLT150.

A Figura 4.26 apresenta os espectros XPS em alta resolução da amostra BIT e BLT150.



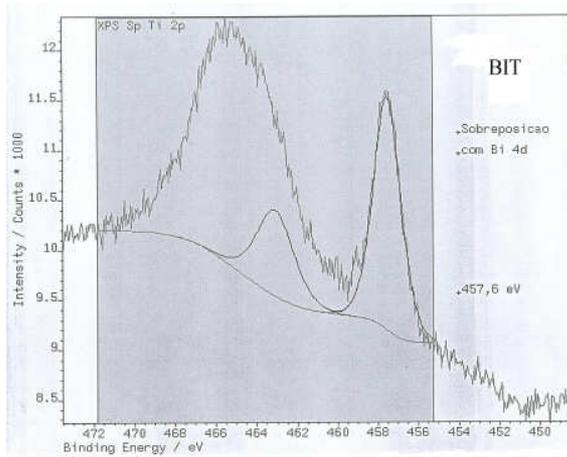
(continua)

(a)

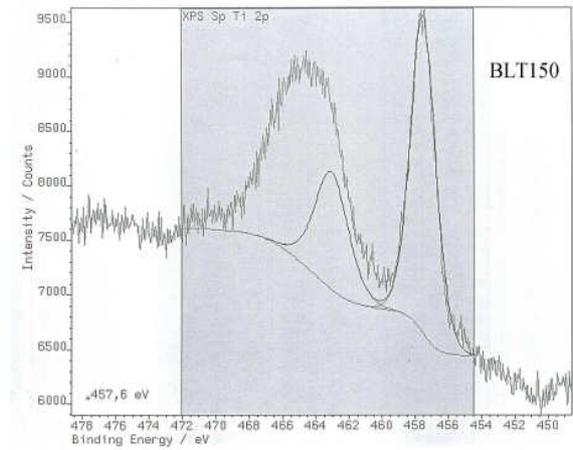


(d)

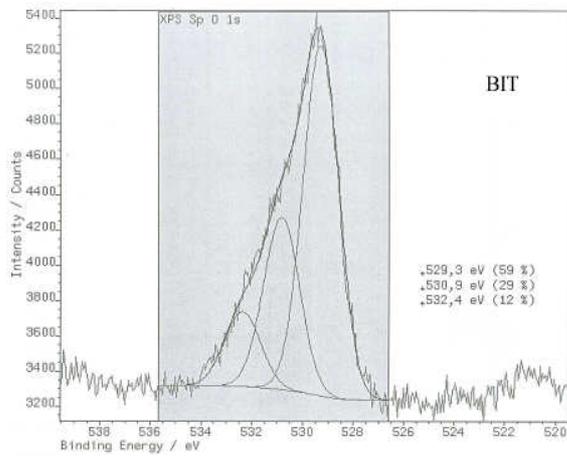
(continuação)



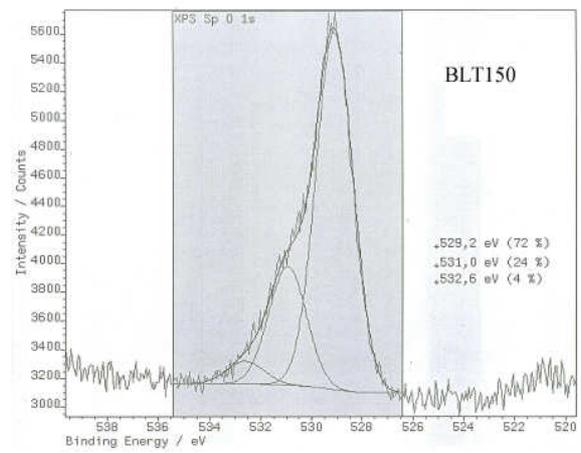
(b)



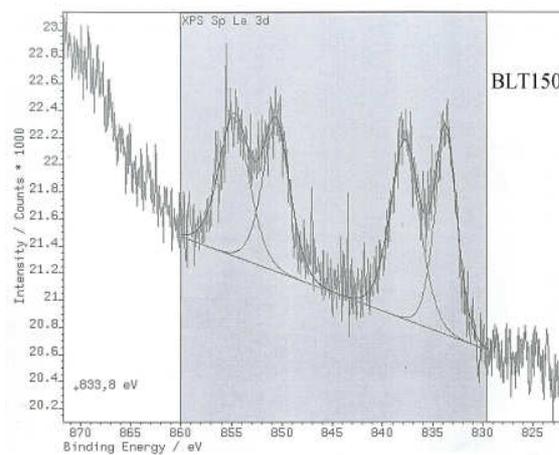
(e)



(c)



(f)



(g)

Figura 4.26 – Espectros de XPS em alta resolução na região do: (a) Bi4f da amostra BIT, (b) Ti2p e Bi4d da amostra BIT, (c) O 1s da amostra BIT; (d) Bi4f da amostra BLT150, (e) Ti2p e Bi4d da amostra BLT150, (f) O 1s da amostra BLT150 e (g) La3d da amostra BLT150.

Como pode ser observado na Figura 4.26, não são observadas mudanças significativas nos espectros XPS em função da substituição do bismuto pelo lantânio. O espectro Bi4f do bismuto apresenta duas componentes identificadas como Bi 4f_{7/2} e Bi 4f_{5/2}. No caso do espectro do titânio, existe uma superposição do Ti 2p_{3/2} com o Bi 5d_{5/2}, o que dificulta a análise dos dados neste caso. O espectro XPS do O 1s pode ser decomposto em três picos, o pico principal refere-se às ligações do oxigênio com os outros átomos constituintes da amostra enquanto os picos localizados em mais alta energia referem-se a ligações com átomos presentes na superfície como contaminação (OH, C, etc). Finalmente, na amostra BLT150, o espectro na região do lantânio (La3d) apresenta o pico em mais baixa energia identificado como La 3d_{5/2} e La 3d_{3/2}. O pico satélite observado em uma maior energia tem sido interpretado em termos da excitação de um elétron da banda de valência para a banda La 4f¹⁰².

Os resultados obtidos em termos das energias de ligação de todas as amostras analisadas são apresentados na Tabela 4.13. No caso do espectro do oxigênio, consideraremos somente o pico principal relacionada às ligações químicas do oxigênio com os elementos constituintes da amostra.

Tabela 4.13 – Posições em energia dos espectros XPS Bi 4f_{7/2}, Bi 4f_{5/2}, Ti 2p_{3/2}, O1s, La 3d_{5/2} e La 3d_{3/2}.

Composição	Bi 4f_{7/2}	Bi 4f_{5/2}	Ti 2p_{3/2}	O 1s	La 3d_{5/2}	La 3d_{3/2}
BIT	158,8	164,1	457,6	529,4	-----	-----
BLT050	158,6	163,9	457,5	529,1	833,9	850,7
BLT075	158,8	164,1	457,6	529,2	833,9	850,8
BLT100	158,6	164,0	457,8	529,5	834,1	851,0
BLT150	158,7	164,0	457,6	529,1	833,8	850,7
BLT200	158,8	164,1	457,6	529,3	833,9	850,8

Como pode ser observado nos dados de energia de ligação apresentados na Tabela 4.13, não existe uma diferença significativa devido à substituição do bismuto pelo lantânio. Em bom acordo com os dados de XANES, os íons Bi, La e Ti foram caracterizados como apresentando respectivamente o estado de oxidação 3+, 3+ e 4+. A não observação de picos satélites indica que não ocorreu uma redução de qualquer um dos elementos e que se o lantânio está entrando em dois sítios diferentes de bismuto como indicam as medidas de espectroscopia Raman, do ponto de vista das medidas de XPS, estes sítios são equivalentes.

4.2 Sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopado com Er^{3+}

4.2.1 Caracterização das amostras $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75-x}\text{Er}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLExT) e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_{3-x}\text{Er}_x\text{O}_{12}$ (BLTEEx) na forma de pós

4.2.1.1 Análise do tamanho de partículas

A Figura 4.27 apresenta as curvas de distribuição acumulada de partículas dos pós óxidos utilizados na síntese das amostras de $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+} . Os valores do diâmetro médio (D_{p50}) e o intervalo de distribuição do tamanho de partículas obtidos são apresentados na Tabela 4.14. Os pós dos óxidos de Bi_2O_3 e TiO_2 apresentam aproximadamente as mesmas características, enquanto os pós de La_2O_3 e, principalmente, Er_2O_3 apresentam um diâmetro médio maior e uma maior distribuição do tamanho de partículas. A variação do tamanho de partículas para o óxido de érbio foi bastante acentuada (aproximadamente 5 vezes) quando comparada ao óxido de lantânio.

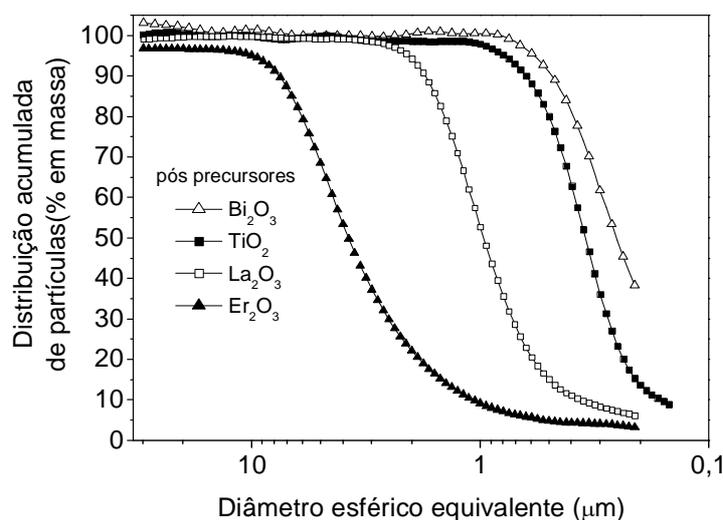


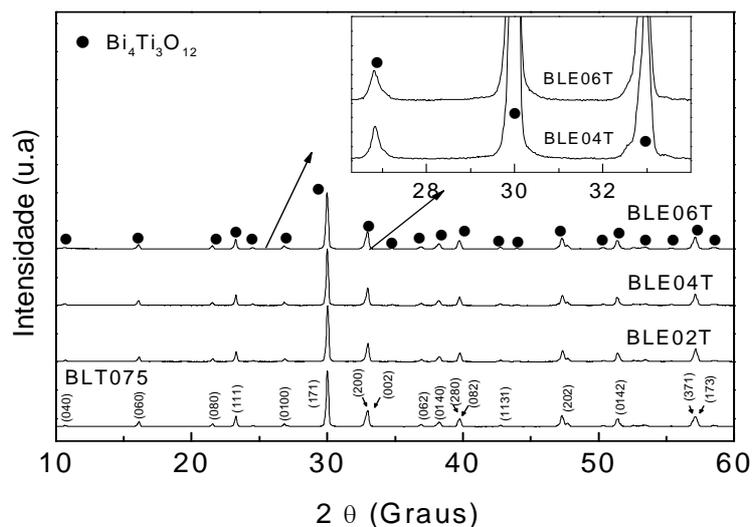
Figura 4.27 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos óxidos utilizados na síntese das amostras contendo Er.

Tabela 4.14 – Valores do diâmetro médio de partículas (D_{p50}) dos pós óxidos utilizados na síntese das amostras BLT075 contendo érbio e intervalo do tamanho de partículas obtidos por sedigrafia.

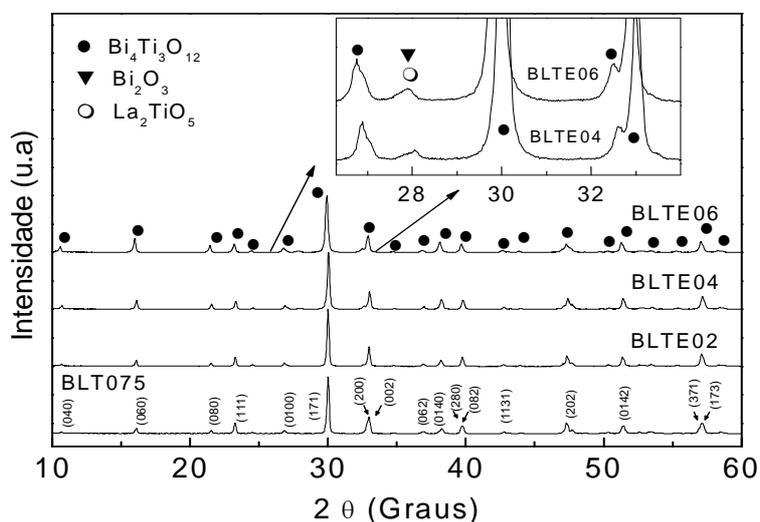
Pós precursores	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
Bi_2O_3	0,3	0,2 – 0,4
TiO_2	0,4	0,2 – 0,5
La_2O_3	1,0	0,6 – 1,5
Er_2O_3	3,8	3,2 – 6,0

4.2.1.2 Processo de calcinação dos compostos de BLExT e BLTEx

Seguindo o mesmo procedimento experimental utilizado para a amostra BLT075 do sistema $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, todas as amostras contendo érbio foram calcinadas inicialmente a $800^\circ\text{C}/3\text{h}$, moídas durante 12 horas e, em seguida, submetidas a um segundo processo de calcinação a 860°C durante 6 horas e moagem em um almofariz de ágata. Os padrões de difração de raios X (DRX) após esse processamento são apresentados na Figura 4.28. Nas amostras onde o Er^{3+} foi nominalmente incorporado no sítio do La^{3+} , não foi detectada a presença de fases secundárias dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X utilizado, sendo somente observadas as reflexões correspondentes à fase isoestrutural à fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT, JCPDS: 35-0795). A similaridade do íon Er^{3+} com os íons Bi^{3+} ou La^{3+} em termos de raio iônico e estado de oxidação sugere que o íon Er^{3+} pode, teoricamente, substituir tanto o Bi^{3+} quanto o La^{3+} . Por outro lado, além das reflexões correspondentes à formação da fase isoestrutural BIT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), os difratogramas das amostras onde o íon Er^{3+} substituiu nominalmente o Ti^{4+} para $x > 0,02$ mol%, apresentam reflexões relacionadas a fases secundárias identificadas como sendo as fases Bi_2O_3 (JCPDS: 74-1375) e La_2TiO_5 (L2T1, JCPDS: 75-2394) (Figura 4.28 (b)). É possível observar na Figura 4.28(b) que a intensidade das reflexões destas fases secundárias aumenta à medida que a quantidade de óxido de érbio presente nas amostras também aumenta. Neste caso, o surgimento destas fases secundárias deve-se, muito provavelmente, à diferença entre raios iônicos e estados de oxidação dos íons Er^{3+} e Ti^{4+} .



(a)



(b)

Figura 4.28 – Difratoformas de raios X dos pós contendo érbio calcinados à 860°C/6h: (a) BLExT e (b) BLTEx.

Além disso, neste segundo caso de Er^{3+} está nominalmente substituindo Ti^{4+} , com o aumento da quantidade de érbio, uma alteração de cor foi observada nas amostras do pó calcinado de cinza claro para cinza escuro. Como as amostras foram calcinadas a uma temperatura de 860°C, a mudança de cor durante a etapa de calcinação deve envolver a fusão deste óxido de Bi ao aumentar a concentração de Er^{3+} , ao contrário do primeiro caso onde o pó manteve a sua cor de cinza claro. Como foi mencionado anteriormente, uma das fases

secundárias presentes nos pós de BLTEx contendo 0,04 e 0,06 mol% de érbio, é a fase de Bi_2O_3 que tem sua temperatura de fusão em 820°C ¹⁰³.

A amostra de BLT075 não dopada e a amostra dopada com 0,02 mol% de érbio em ambos os sítios, calcinadas à 860°C durante 6 horas, foram analisadas por sedigrafia (Figura 4.29). O valor do diâmetro médio (D_{p50}) e o intervalo de tamanho de partículas destas amostras em comparação com a amostra BLT075 são apresentados na Tabela 4.15. É possível observar que não ocorreu uma alteração significativa no valor de D_{p50} , bem como no intervalo de diâmetro de partículas com a adição desta quantidade de érbio.

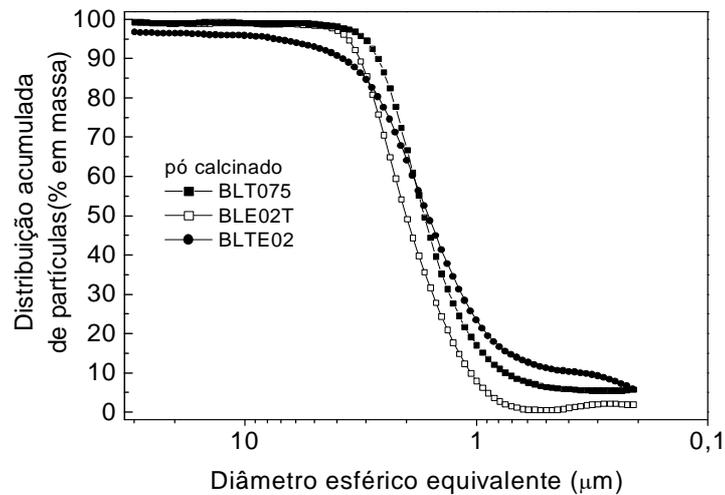


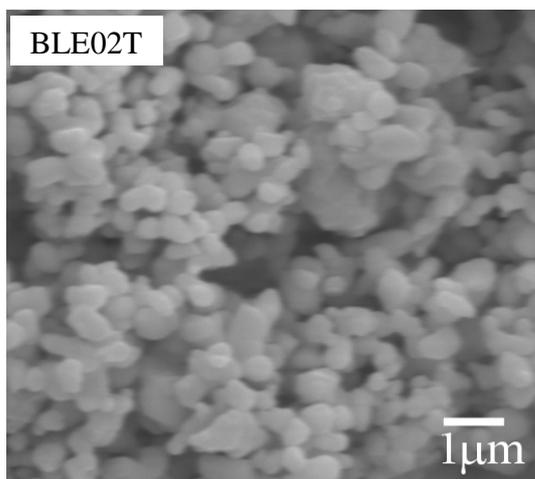
Figura 4.29 – Curvas de distribuição do tamanho de partículas em função do diâmetro médio equivalente dos pós de BLT075, BLE02T e BLTE02 calcinados à $860^\circ\text{C}/6\text{h}$ e moídos.

Tabela 4.15 – Valores do diâmetro médio (D_{p50}) e intervalo do tamanho de partículas dos pós de BLT075, BLE02T e BLTE02 calcinados à $860^\circ\text{C}/6\text{h}$ e moídos.

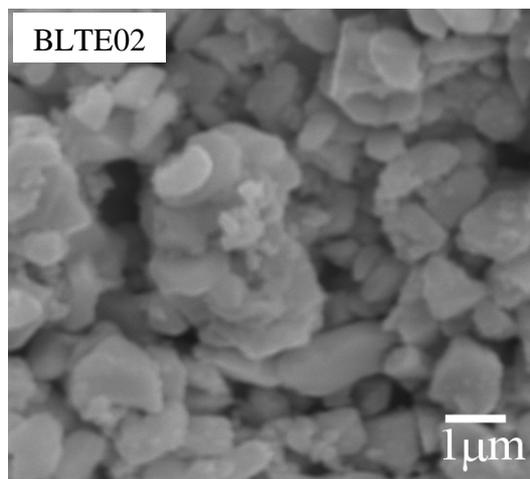
Composto	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
BLT075	1,70	1,2 – 2,6
BLE02T	2,00	1,2 – 3,2
BLTE02	1,63	1,2 – 2,4

4.2.1.3 Análise microestrutural dos pós de BLExT e BLTEEx calcinados

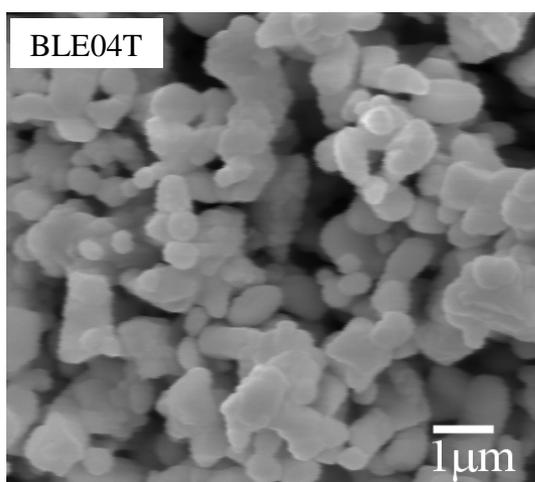
A morfologia das partículas dos pós de BLExT e BLTEEx calcinados à 860°C durante 6 horas foi caracterizada por MEV (Figura 4.30). Nas amostras com incorporação do Er^{3+} no sítio do La^{3+} , observa-se a presença de aglomerados e partículas apresentando tamanhos irregulares na faixa do microns. Uma maior aglomeração e um maior tamanho de partículas são observados nos pós de BLTEEx com $x > 0,02$ mol% de érbio. Nos pós de BLTEEx, especialmente aqueles contendo 0,04 e 0,06 mol% de érbio (mas com aparente tendência desde a amostra 0,02 mol%), observa-se a presença de aglomerados na forma de blocos. Este fato deve estar relacionado à fusão do Bi_2O_3 em baixas temperaturas, dificultando a análise por MEV do tamanho médio de partículas.



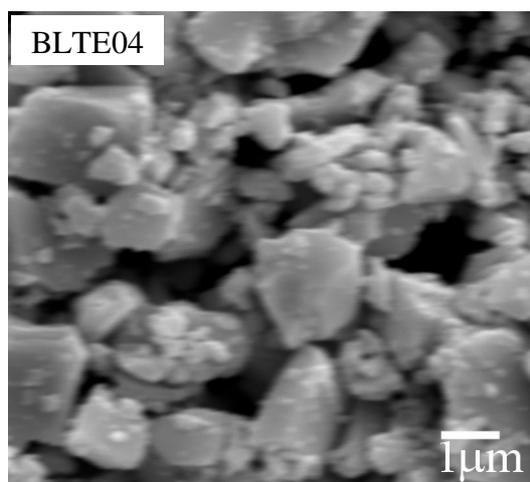
(a)



(d)



(b)



(e)

(continua)

(continuação)

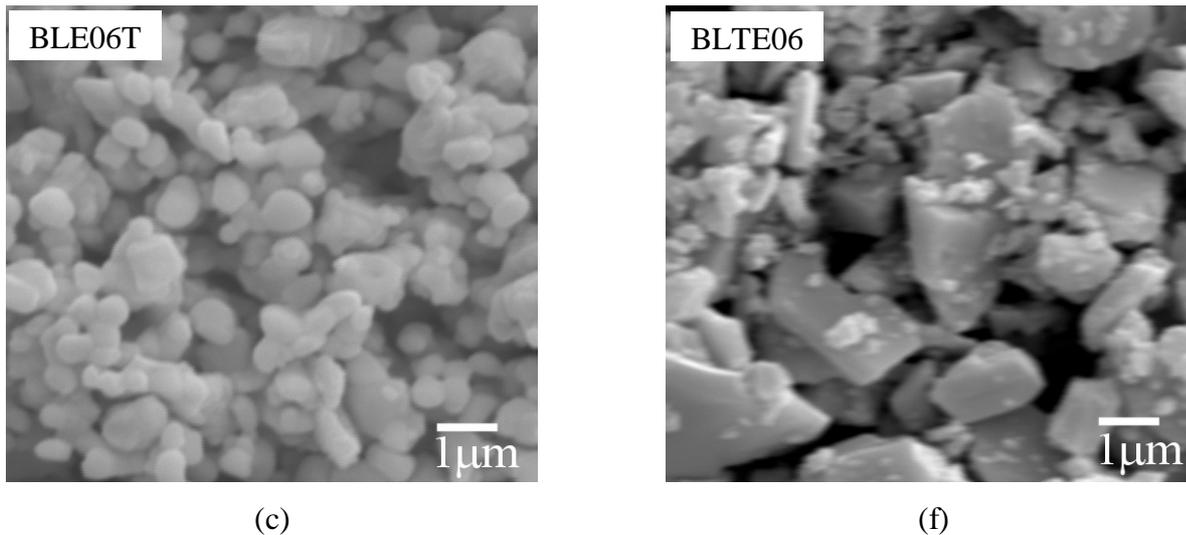
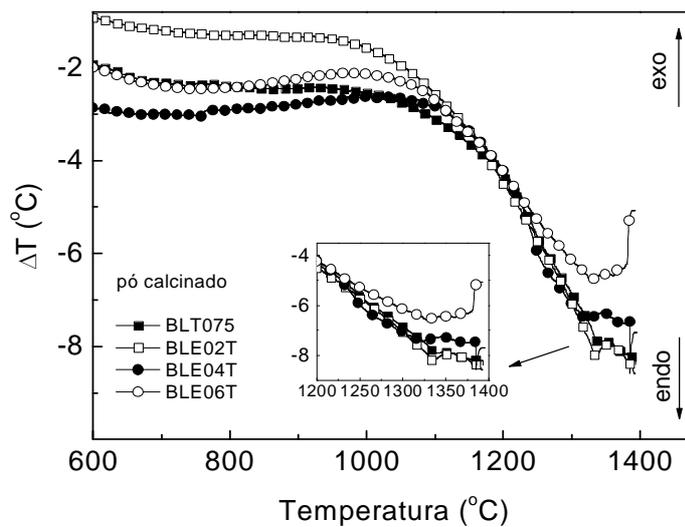


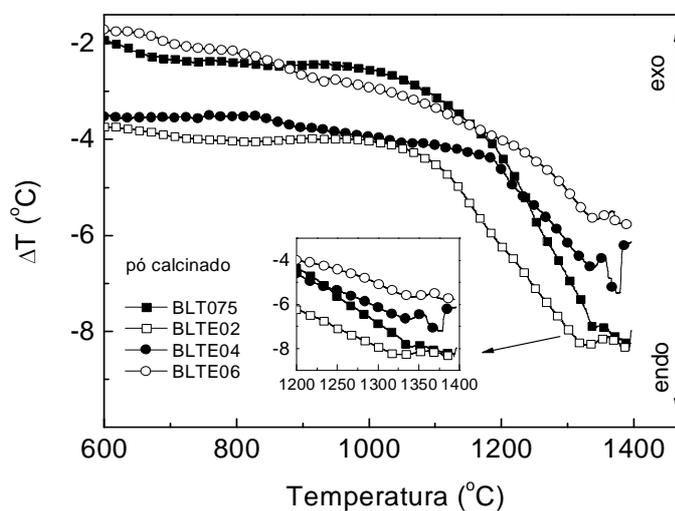
Figura 4.30 – Micrografias dos pós calcinados à 860°C/6h e moídos em almofariz: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02, (e) BLTE04 e (f) BLTE06.

4.2.1.4 Análise Térmica Diferencial

A Figura 4.31 apresenta as curvas de DTA dos compostos de BLE_xT e BLTE_x. A amostra BLT075 apresenta uma temperatura de fusão a 1340°C, enquanto para as amostras BLE02T, BLE04T e BLE06T, a temperatura de fusão está localizada respectivamente, em 1335°C, 1322°C e 1328°C. A temperatura de fusão dos compostos de BLTE02, BLTE04 e BLTE06 foram determinadas como sendo igual a 1327°C, 1337°C e 1342°C, respectivamente. Em ambos os sistemas, não se observa uma alteração significativa da temperatura de fusão em relação à amostra de referência BLT075.



(a)



(b)

Figura 4.31 – Curvas de DTA dos compostos: (a) BLeT e (b) BLTE.

4.2.2 Caracterização das amostras cerâmicas BLeT e BLTE sinterizadas

4.2.2.1 Condições de sinterização

Medidas de dilatometria foram realizadas com a finalidade de verificar as condições ideais de sinterização das amostras BLeT e BLTE que não apresentaram fases secundárias.

Os resultados são apresentados na Figura 4.32. De uma maneira geral, a contração tem início por volta de 800°C e apresenta um máximo em torno de 1200°C, mostrando que a temperatura de sinterização diminui com o aumento da concentração de érbio em ambos os casos. Para as amostras BLE02T e BLTE02, a temperatura de sinterização é de aproximadamente 1080°C e 1090°C, respectivamente. As temperaturas de sinterização das amostras BLE04T e BLT075 foram identificadas como sendo, respectivamente, 1105°C e 1195°C. Concluindo, as temperaturas de sinterização para todas as amostras estão no intervalo de aproximadamente 1080°C a 1195°C.

Assim, baseado nestes resultados, e para uma melhor comparação dos materiais, se optou por iniciar o estudo de sinterização das amostras contendo érbio a partir das mesmas condições utilizadas para a amostra BLT075, 1195°C/2h.

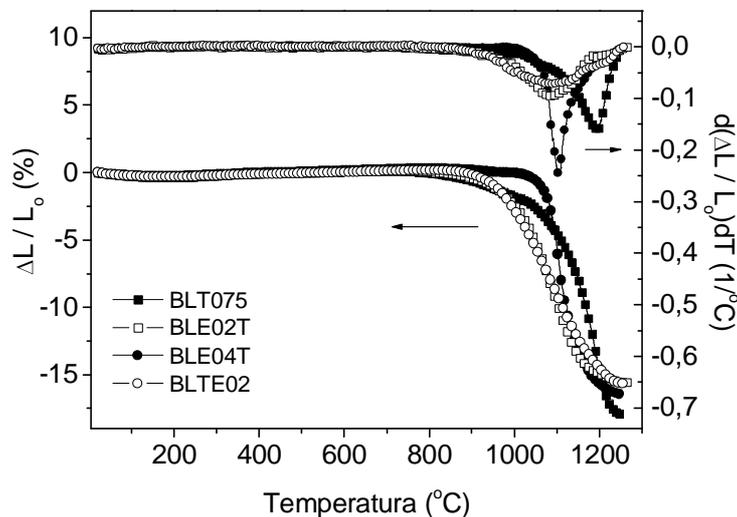


Figura 4.32 – Contração linear e taxa de variação das dimensões das amostras BLT075, BLExT e BLTEx em função da temperatura.

4.2.2.2 Análise estrutural por difração de raios X

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras sinterizadas a 1195°C durante 2 horas são apresentados na Figura 4.33. De acordo com os resultados, a amostra BLT075 de referência apresenta somente a fase isoestrutural $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS: 35-0795), como já foi comentado e apresentado na Fig. 4.11 (seção 4.1.2.2). Algumas reflexões referentes à formação de fases secundárias são observadas nos difratogramas das três amostras BLExT e

na amostra BLTE_x com $x=0,02$ mol%. Estas fases secundárias podem estar provavelmente associadas às fases Er_2TiO_5 (E2T1, JCPDS: 34-1267) e/ou La_2TiO_5 (L2T1, JCPDS: 75-2394).

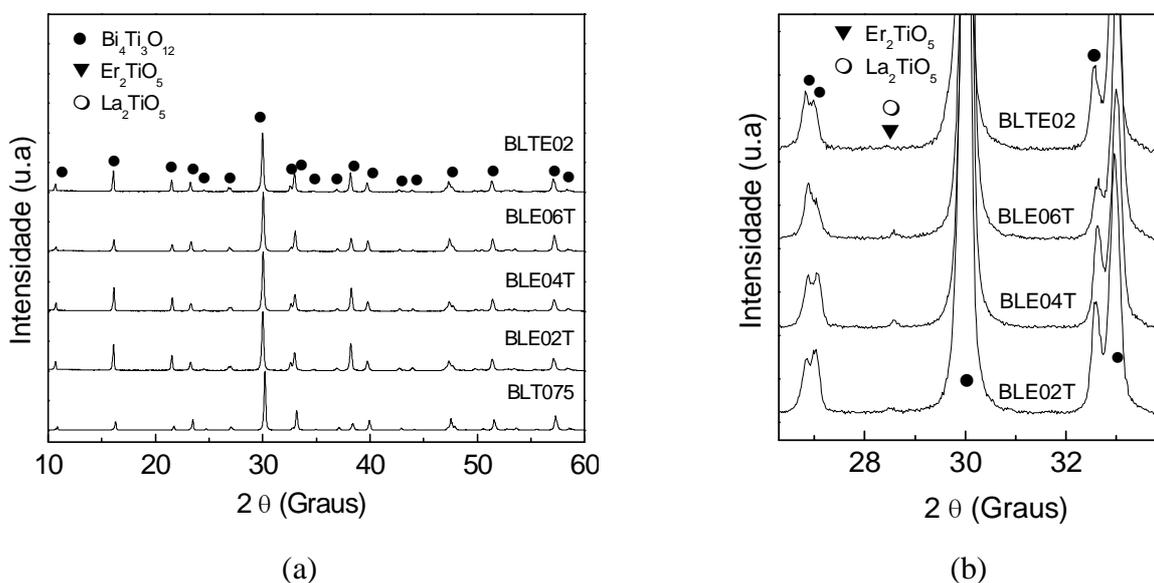


Figura 4.33 – Difratomogramas de raios X da amostra BLT075 pura e das amostras BLE_xT e BLTE_x sinterizadas à 1195°C/2h: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 26° e 34° do difratograma das amostras BLE02T, BLE04T, BLE06T e BLTE02.

Com o intuito de eliminar às fases secundárias presentes nas amostras contendo érbio, algumas composições foram preparadas aumentando a temperatura e o tempo de sinterização de 1195 °C/2h para 1220 °C/2h, 1240 °C/2h, 1240 °C/3h, 1250 °C/2h e 1280 °C/2h. De maneira geral, com o aumento da temperatura não foi possível evitar a formação da(s) fase(s) cristalina(s) secundária(s). Além disso, observamos que as amostras apresentavam-se menos densas à medida que a temperatura de sinterização foi elevada. A título de ilustração, a Figura 4.34 mostra os padrões de DRX da amostra BLE02T sinterizada em diferentes temperaturas. Um comportamento similar foi observado para as demais amostras.

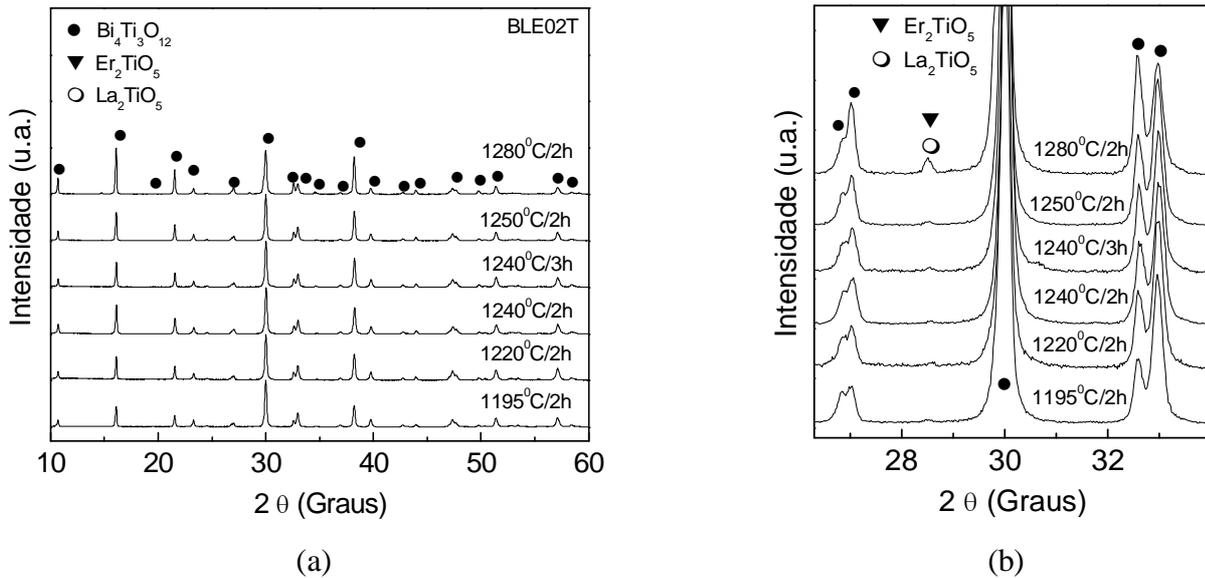


Figura 4.34 – Difratomogramas de raios X de amostras BLE02T sinterizadas em diferentes temperaturas: (a) difratograma completo e (b) ampliação da região angular entre 26° e 34°.

Uma vez que o aumento da temperatura de sinterização não levou à formação de sistemas monofásicos, o processo de sinterização foi então realizado utilizando temperaturas menores que a temperatura de sinterização inicial (1195°C). Vários testes foram realizados diminuindo a temperatura de sinterização e observou-se que, quando as amostras foram tratadas a 1115°C durante 2 horas, a maioria das amostras não apresentava fases secundárias.

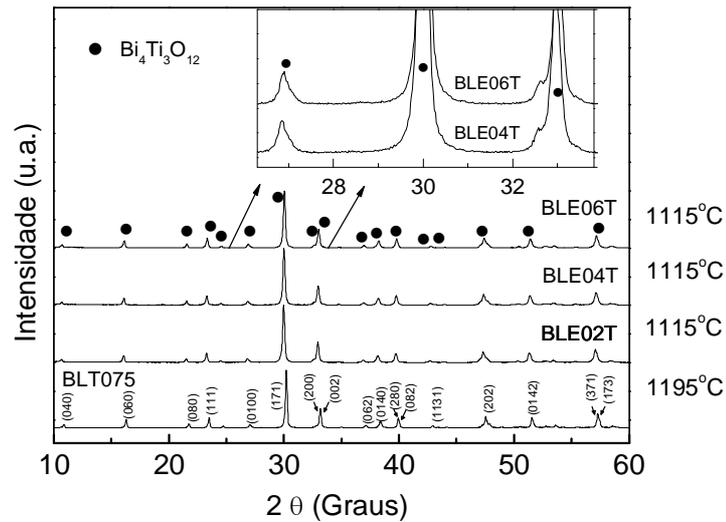
A Figura 4.35 apresenta o padrão de DRX das amostras BLE_xT e BLTE_x com 0,02 ≤ x ≤ 0,06 sinterizadas a 1115°C/2h e da amostra pura BLT075 sinterizada em 1195°C/2h. Os resultados mostram que, independente do sítio de substituição, o DRX das amostras contendo x = 0,02 mol% de érbio apresentam uma única fase cristalina isoestrutural à fase BIT pura. Quando a quantidade de érbio aumenta para 0,04 e 0,06 mol%, é também observado à presença de fase única para as amostras BLE_xT (substituição no sítio do lantânio), enquanto que fases secundárias são observadas para as amostras BLTE_x (substituição no sítio do titânio). As fases secundárias observadas nos DRX das amostras BLTE_x foram identificadas como provavelmente associadas às fases Bi₂O₃ (JCPDS: 74-1375) e/ou La₂TiO₅ (L2T1, JCPDS: 75-2394). É possível observar que a intensidade dos picos de difração destas fases secundárias aumenta com o aumento da quantidade de érbio presente nas amostras. De acordo com todos estes resultados mostrados na Fig. 4.35, conclui-se que a formação de soluções sólidas livres de fases secundárias ocorreu para todas as composições do sistema BLE_xT

(substituição nominal no sítio do La^{3+}) e na amostra com $x=0,02$ mol% de Er^{3+} para o sistema BLTEx (substituição nominal no sítio do Ti^{4+}).

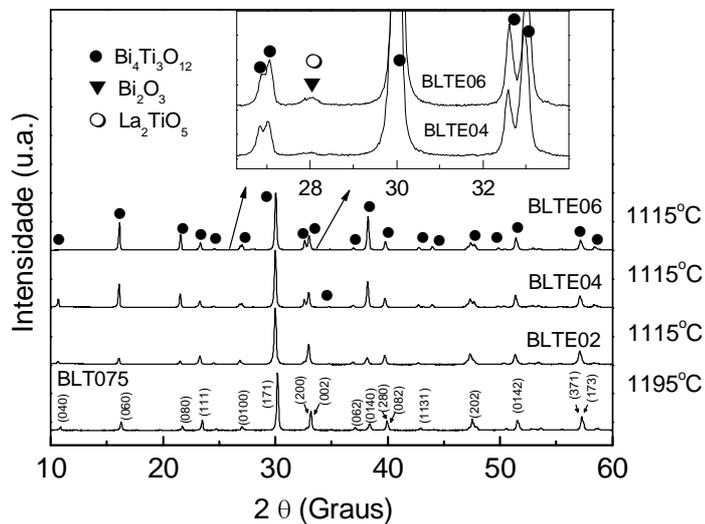
O raio iônico do Bi^{3+} e La^{3+} com número de coordenação 12 é, respectivamente, igual a 1,40 Å e a 1,36 Å, enquanto aquele do Ti^{4+} com número de coordenação 6 é igual 0,61 Å. O raio iônico do Er^{3+} com números de coordenações 6 e 12 (dependendo do sítio de substituição), é respectivamente, igual a 0,89 Å e 1,22 Å⁸². Assim, considerando estes dados e como já comentado anteriormente no processo de calcinação (seção 4.2.1.2), espera-se que a inserção do érbio ocorra mais facilmente no sítio do lantânio (ou bismuto), em relação ao do Ti^{4+} o que explica o surgimento de segunda fase, neste caso.

No caso das amostras BLTEx, é importante destacar que através destas medidas não podemos descartar a possibilidade de que possa estar ocorrendo uma substituição simultânea em ambos os sítios (La^{3+} , Bi^{3+} e Ti^{4+}) ou que apesar de que nominalmente os átomos de érbio tenham sido colocados em substituição ao átomo de titânio, para composições acima de 0,02 mol%, os átomos de érbio estejam parcialmente ocupando o sítio do lantânio ou bismuto.

Os resultados de DRX das amostras BLTEx mostram uma maior modificação na intensidade de algumas reflexões do padrão de DRX à medida que a quantidade de érbio aumenta. Este resultado está indicando que a introdução do érbio leva a uma modificação mais efetiva da estrutura a longa distância da fase cristalina. A Figura 4.36 mostra em detalhes o aumento de intensidade das reflexões (0120) e (0140) à medida que a quantidade de érbio aumenta.



(a)



(b)

Figura 4.35 – Difratoformas de raios X das amostras sinterizadas à 1115°C/2h: (a) BLEXt e (b) BLTEx. Como comentado anteriormente, a amostra de referência BLT075 foi sinterizada à 1195°C/2h

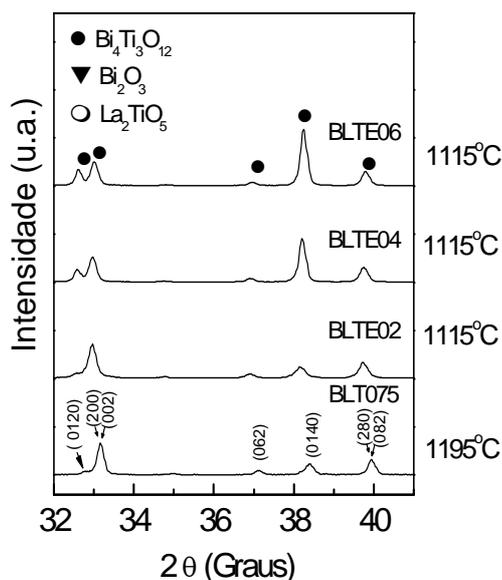


Figura 4.36 – Difratogramas de raios X das amostras BLTE_x sinterizadas. Detalhes do aumento de intensidade das reflexões (0120) e (0140) na região angular entre 32° e 40°.

4.2.2.3 Densidade e análise microestrutural

Como foi comentado anteriormente, a maioria das amostras dos dois sistemas aqui analisados, não apresentaram fases secundárias quando sinterizadas a 1115°C durante 2 horas. O valor da densidade medida (ρ_{medida}) foi calculado a partir da equação 3.4, assumindo o valor da densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) como sendo a da amostra BLT075 igual a 7,668 g/cm³. A variação da densidade relativa ($\rho_{\text{medida}}/\rho_{\text{teórica}}$) para as cerâmicas BLExT e BLTE_x sinterizadas em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 4.37.

Como pode ser observado, na temperatura de sinterização de 1115°C as amostras cerâmicas dopadas de ambos os sistemas apresentam uma densidade relativa superior à da amostra não dopada. O aumento da temperatura de sinterização para 1195°C e 1250°C não leva a uma modificação significativa da densidade, mas como foi relatado anteriormente, leva à formação de fases cristalinas secundárias. A diminuição da temperatura de sinterização em relação à amostra BLT075 pode ser atribuída à diminuição da barreira de energia envolvida no processo de difusão iônica durante a sinterização devido à presença dos íons Er³⁺ nas amostras dopadas. Um efeito análogo foi reportado recentemente para amostras BIT dopadas com íons de V⁵⁺ no sítio de Ti⁴⁺ ¹⁵.

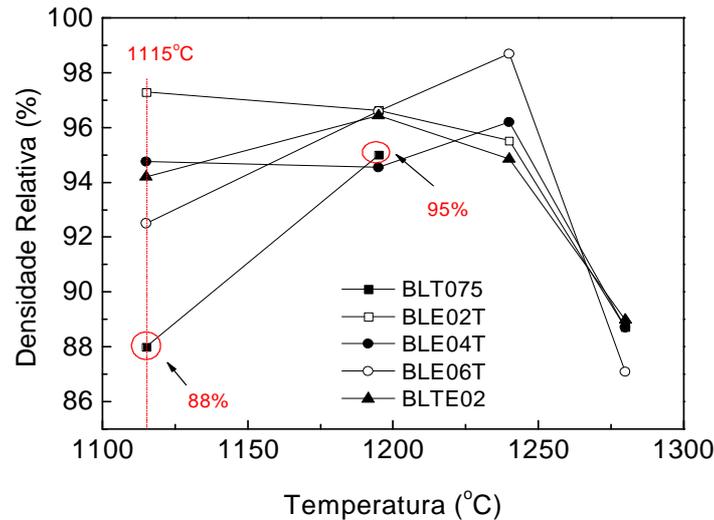


Figura 4.37 – Variação da densidade das cerâmicas BLeT e BLTeT em função da temperatura de sinterização.

Na Figura 4.38 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV das amostras BLeT e BLTeT sinterizadas em 1115°C/2h que tiveram suas superfícies polidas e atacadas termicamente. É possível notar que a introdução do Er³⁺ na composição BLT075 provoca mudanças na morfologia e tamanho dos grãos, principalmente nas amostras BLE02T, BLE04T, BLTE04 e BLTE06. O valor da densidade relativa e da razão de aspecto (R) dos grãos que se apresentam em sua maioria em forma de placas foram calculados e são apresentados na Tabela 4.16. Como já mencionado, a amostra cerâmica BLT075 apresenta uma morfologia de grãos na forma de placas e uma razão de aspecto com valor de 2,8. A amostra BLE02T apresenta uma morfologia consistindo de grãos na forma de placas, bem como grãos com uma forma mais “esférica”. A razão de aspecto da amostra BLT02T resultou em um valor igual a 1,5. Devido à dificuldade de visualização dos grãos na amostra BLE04T, não foi possível avaliar o valor da sua razão de aspecto, mas é possível observar que ocorreu uma diminuição do tamanho médio dos grãos. Em relação à composição BLE06T, observa-se uma pequena diminuição na razão de aspecto comparado com a amostra não dopada BLT075, demonstrando que o tamanho de grão também está diminuindo. Em relação às amostras BLTeT, observa-se um maior crescimento dos grãos na direção A/B e a predominância de grãos na forma de placas com o aumento da concentração de Er³⁺, principalmente nas amostras BLTE04 e BLTE06. Este efeito de crescimento de grão deve estar relacionado à presença de Bi₂O₃ (detectada após a calcinação, Fig. 4.28(b), seção 4.2.1.2), cujo ponto de

fusão é 820°C e deve promover sinterização do material com participação de fase líquida. Como é conhecido da literatura ^{89,90}, a dissolução de cátions da matriz em uma fase líquida leva a processos de dissolução, transporte de massa e reprecipitação durante a sinterização da matriz.

Tabela 4.16 – Densidade relativa ($\rho_{medida} / \rho_{teórico}$) e razão de aspecto (R) das amostras BLExT e BLTE_x sinterizadas à 1115°C/2h.

Amostras	$\rho_{medida} / \rho_{teórico}$ ($\pm 1\%$)	R
BLT075*	95	2,8
BLExT		
BLE02T	97	1,5
BLE04T	95	---
BLE06T	93	2,1
BLTE_x		
BLTE02	95	2,3
BLTE04	92	4,4
BLTE06	96	4,1

*amostra sinterizada a 1195°C por 2 horas..

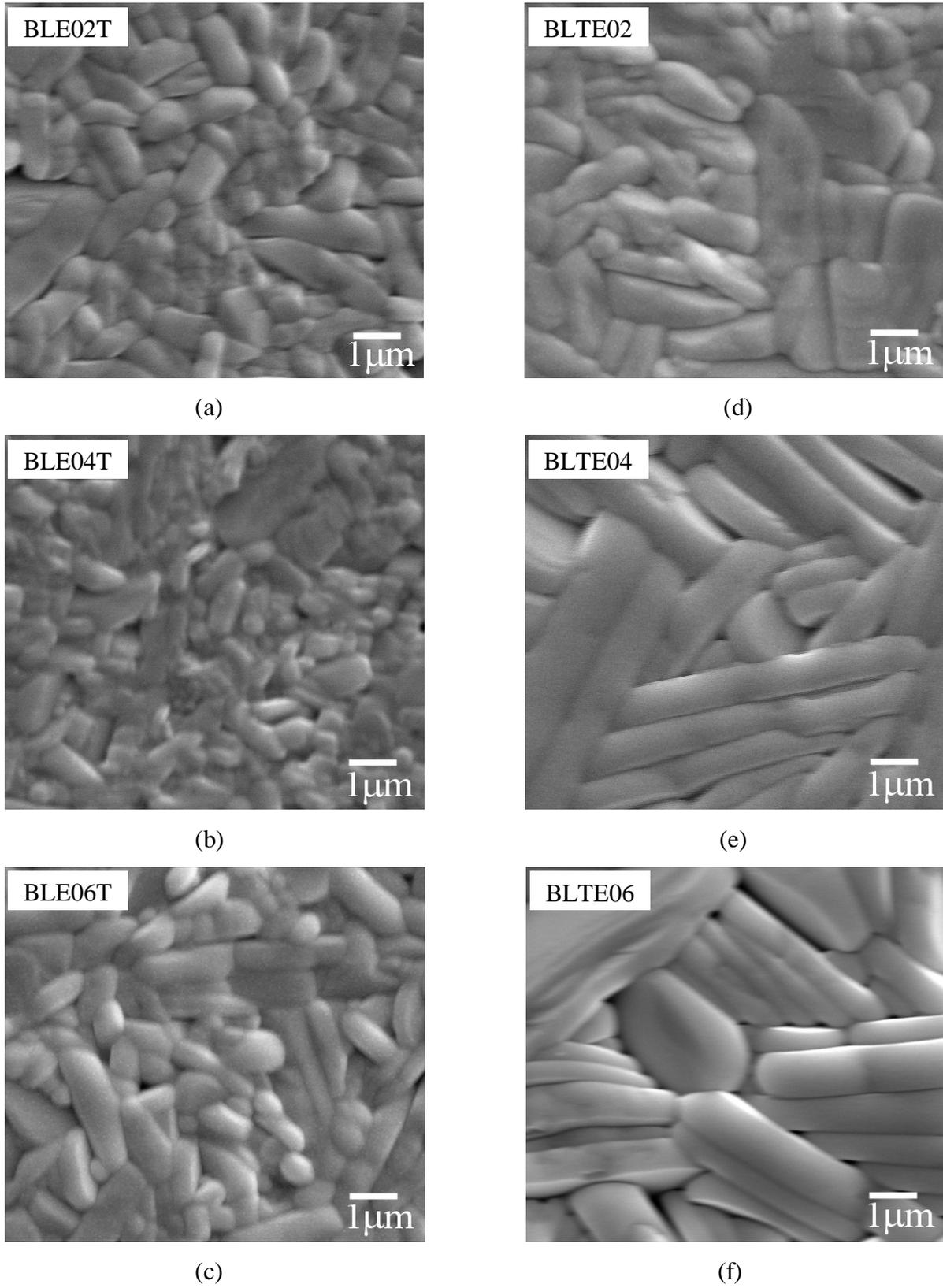


Figura 4.38 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à $1115^{\circ}\text{C}/2\text{h}$: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02, (e) BLTE04 e (f) BLTE06.

A microestrutura da superfície polida e atacada termicamente das amostras BLExT com $0,02 \leq x \leq 0,06$ mol% e BLTE_x com $x = 0,02$ mol% sinterizadas a 1195 °C e 1280 °C durante 2 horas foram também observadas por MEV, e são apresentadas respectivamente nas Figuras 4.39 e 4.40. As micrografias evidenciam que, independente do sítio de substituição do Er³⁺, o aumento da temperatura de sinterização nas amostras promoveu um aumento significativo no tamanho dos grãos com a formação predominante de grãos na forma de placas mais acentuadas quando comparadas à amostra BLT075. No caso das amostras BLE04T e, especialmente, BLE06T sinterizadas a 1280 °C, observam-se contornos de grãos pouco (não) definidos (difusos) nas micrografias, sugerindo fusão parcial das matrizes cerâmicas durante o tratamento térmico.

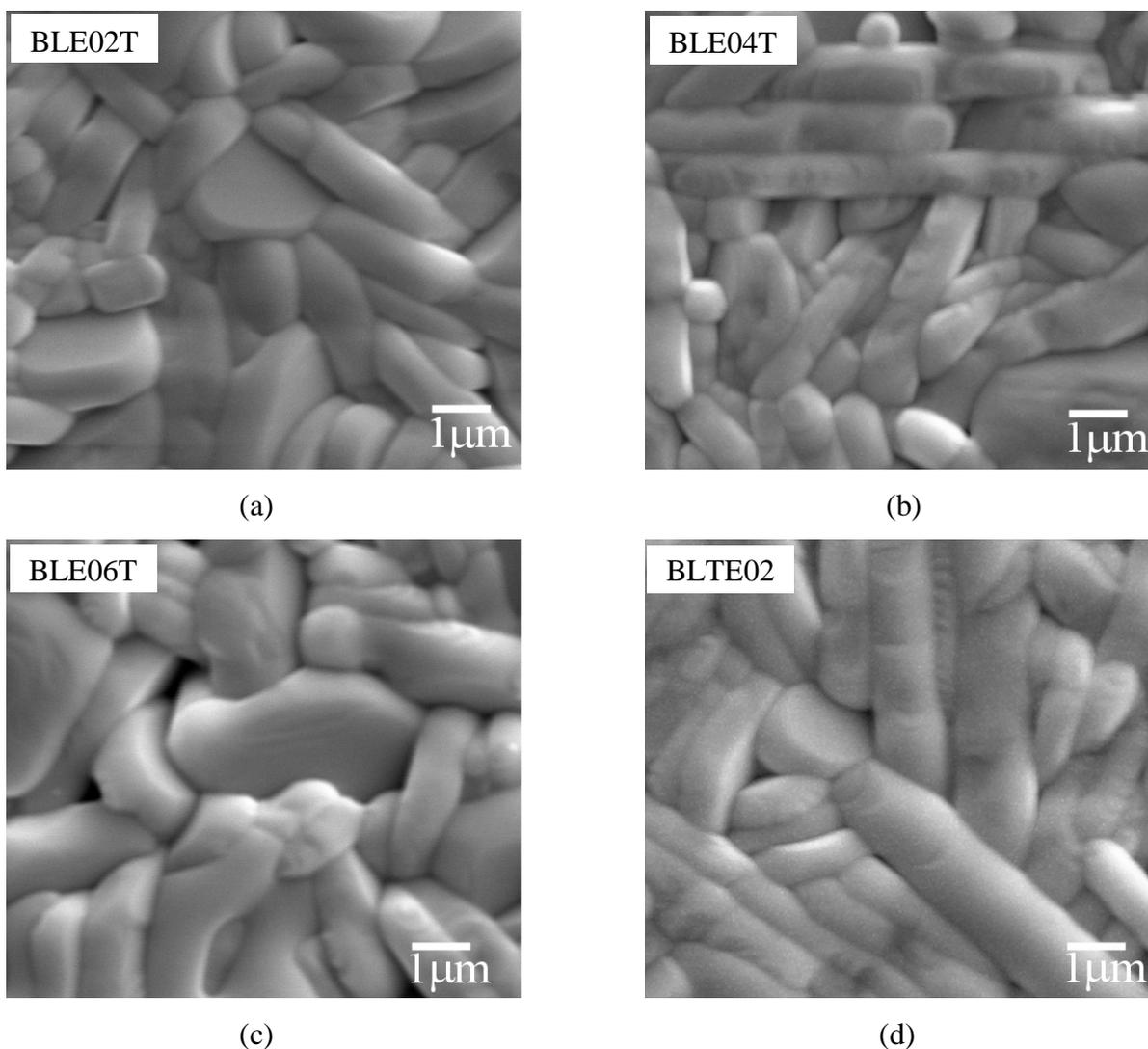


Figura 4.39 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à 1195 °C/2h: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02.

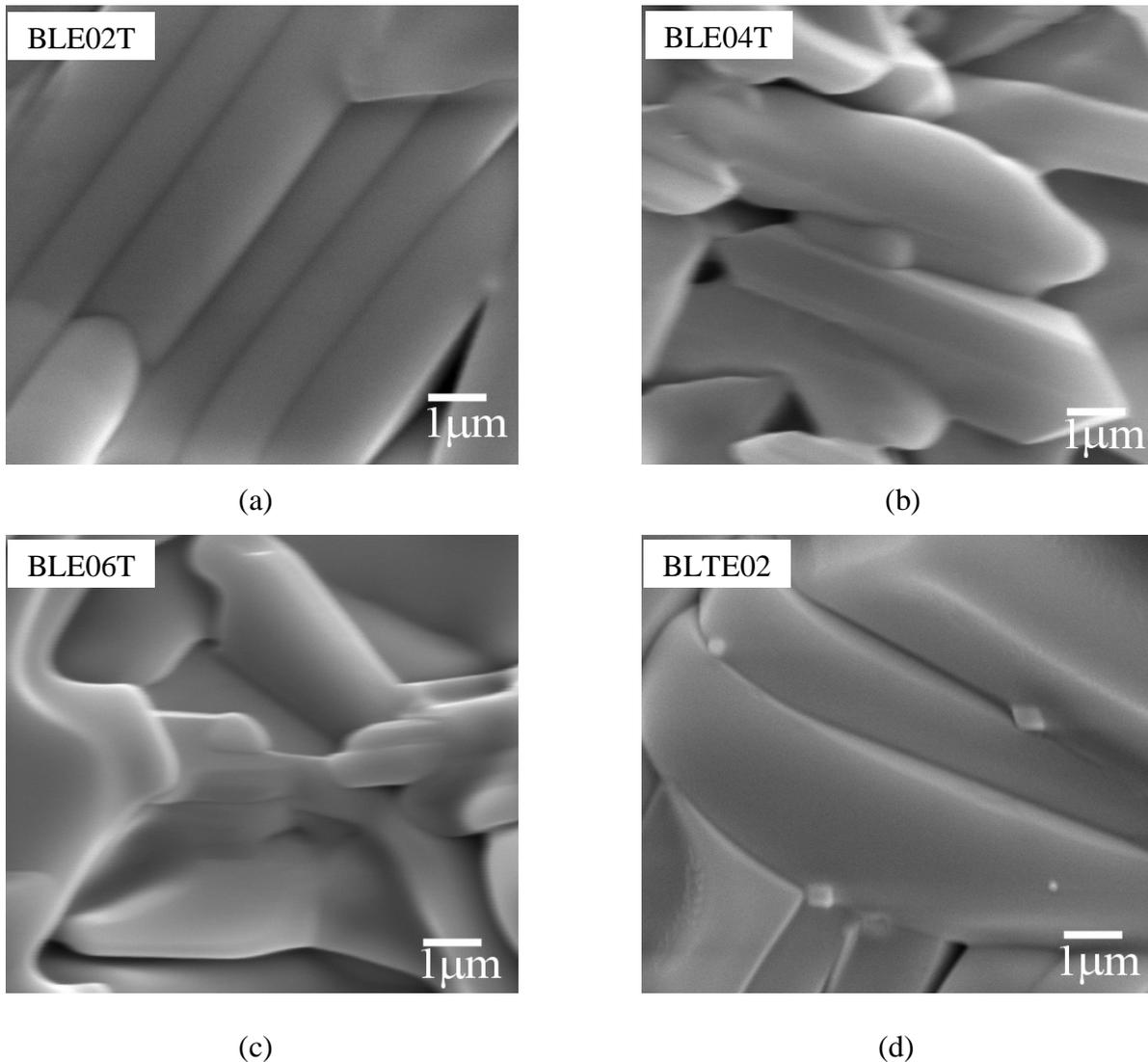


Figura 4.40 – Micrografias da superfície das amostras sinterizadas à 1280°C/2h: (a) BLE02T, (b) BLE04T e (c) BLE06T; (d) BLTE02.

4.2.2.4 Propriedades dielétricas

A Figura 4.41 apresenta a variação da parte real (ϵ') da permissividade dielétrica relativa das cerâmicas BLExT e BLTE_x em função da temperatura para medidas realizadas a 1MHz. Em ambos os casos, as curvas de permissividade mostram uma diminuição na temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) em comparação à amostra BLT075 não dopada. De uma maneira geral, é possível observar também que a magnitude da constante dielétrica diminuiu com a adição de érbio e que as curvas apresentam-se mais alargadas.

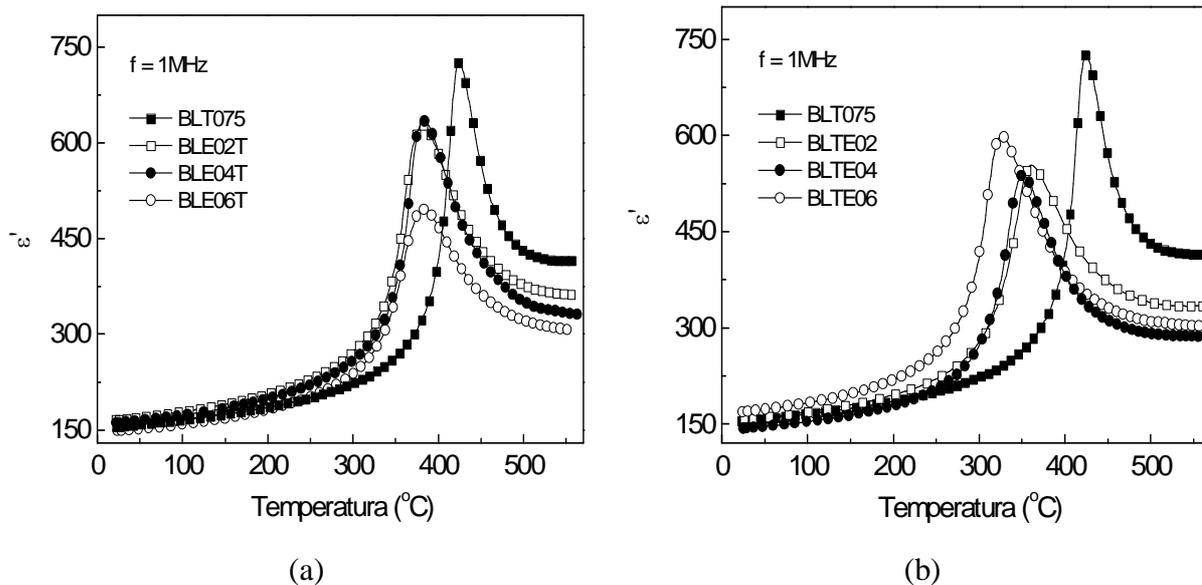


Figura 4.41 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para medidas realizadas a 1 MHz das amostras sinterizadas à 1115°C/2hs: (a) BLExT e (b) BLTEx. Como comentado anteriormente, a amostra de referência BLT075 foi sinterizada à 1195°C/2h

A Tabela 4.17 apresenta os valores da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m). Para uma melhor visualização do efeito de substituição, a Figura 4.42 apresenta o comportamento de T_m em função da quantidade de érbio.

Tabela 4.17 – Temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) das amostras sinterizadas à 1115°C/2h BLExT e BLTEx medidas a 1 MHz.

Amostras	T_m (°C)
BLT075*	424
BLExT	
BLE02T	382
BLE04T	383
BLE06T	383
BLTEx	
BLTE02	360
BLTE04	351
BLTE06	326

*amostra sinterizada a 1195°C por 2 horas.

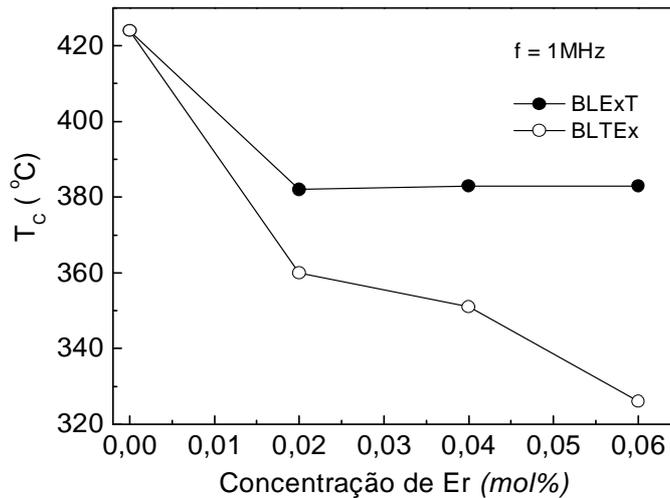


Figura 4.42 – Dependência da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_m) das amostras sinterizadas à 1115°C/2h BLExT e BLTEEx em função da quantidade de Er^{3+} .

Iremos discutir inicialmente o comportamento observado quando da substituição nominal no sítio do lantânio (amostras BLExT). A diminuição no valor de T_m após a adição de 0,02 mol% de érbio mostra que realmente ocorreu a inserção do íon érbio na rede cristalina da fase BLT075. Um aumento da quantidade de érbio para 0,04 e 0,06 mol% não leva a mudanças significativas no valor de T_m , indicando que a partir da composição BLE04T não estaria mais ocorrendo uma inserção dos íons érbio na rede da fase BLT075. Entretanto, os resultados de DRX destas amostras não mostram a presença de fases secundárias onde estes íons érbio estariam então inseridos, provavelmente devido à baixa concentração do érbio e, portanto, destas possíveis segundas fases no material, em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento. Em outras palavras, é possível deduzir a partir das medidas dielétricas (através da variação de T_m) que o limite de solubilidade (x_L) do Er^{3+} substituindo o La^{3+} no sistema BLExT é $x_L \cong 0,02$ mol%.

No que tange as amostras BLTEEx (substituição nominal no sítio do titânio), observa-se que T_m diminui para todas as composições, notando-se que, embora contínua, esta diminuição não é linear. Acredita-se que este comportamento está em parte relacionado a alguns efeitos observados durante a preparação destes materiais. Assim, por exemplo, observou-se que, ao final do processo de calcinação, as amostras na forma de pó apresentavam uma cor cinza escuro que estaria associada a um processo de separação de fases que, foi atribuída à presença de uma fase rica em bismuto. De fato, para as composições BLTE04 e BLTE06, os

difratogramas mostraram presença das fases Bi_2O_3 e La_2TiO_5 após calcinação (Fig. 4.28 (b)) e sinterização (Fig. 4.35 (b)). Desta forma, embora o íon érbio esteja substituindo nominalmente o sítio do Ti^{4+} , seria possível que o íon érbio esteja substituindo também os íons bismuto e lantânio, além do titânio, fazendo com que T_m diminua para todas as composições, mas não linearmente.

A introdução do Er^{3+} na rede cristalina do sistema BLT075, no caso da substituição nominal no sítio do titânio, comparada com as variações de T_m está em bom acordo com observação de uma alteração mais efetiva da estrutura a longa distância da fase cristalina do padrão de DRX.

4.2.2.5 Estudo da estrutura eletrônica e a curta distância das amostras cerâmicas de composição BLExT e BLTEx através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X

A Figura 4.43 apresenta o espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras BLExT e BLTEx.

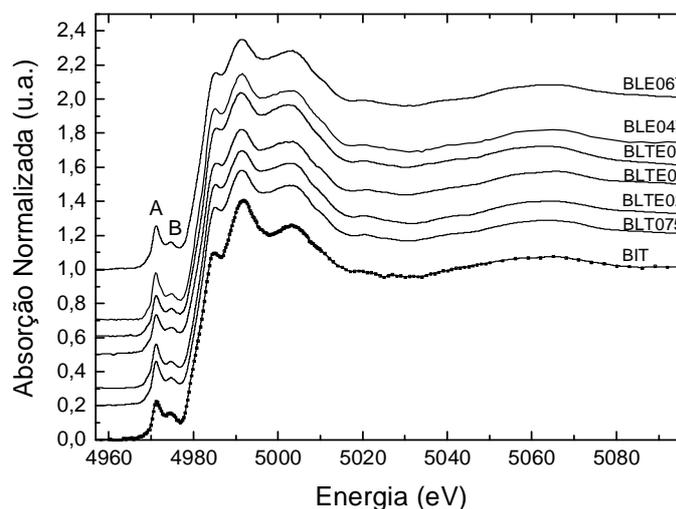


Figura 4.43 – Espectro XANES na borda K do átomo de titânio das amostras BLExT e BLTEx em comparação com o espectro da amostra BIT e BLT075.

A origem das transições na região da pré-borda denominadas de A e B foi discutida quando da apresentação dos dados de XANES das amostras BLTx.

Conforme pode ser observado na Figura 4.43, tanto na região de pré-borda que está diretamente relacionada à simetria local ao redor dos átomos de titânio quanto na região após a borda de absorção, não são observadas mudanças significativas à medida que ocorre a inserção do íon érbio no sítio do lantânio ou do titânio. O estado de oxidação do íon titânio foi identificado como sendo Ti^{4+} e que não é afetado pela adição de érbio.

A Figura 4.44 apresenta o espectro XANES das amostras BLExT e BLTE_x na borda L_{III} do átomo de érbio. É possível observar uma diferença entre o espectro XANES das amostras estudadas e da amostra padrão Er_2O_3 . Esta diferença deve-se ao fato de que a estrutura a curta e a média distância entre as amostras estudadas e o composto Er_2O_3 serem muito diferentes. Entretanto, entre as amostras contendo érbio, além de um pequeno deslocamento do pico *C* nas amostras onde o érbio substitui o titânio, não foi observada nenhuma variação significativa nos espectros. O estado de oxidação do íon érbio foi identificado como sendo Er^{3+} e que não é afetado pela mudança de composição.

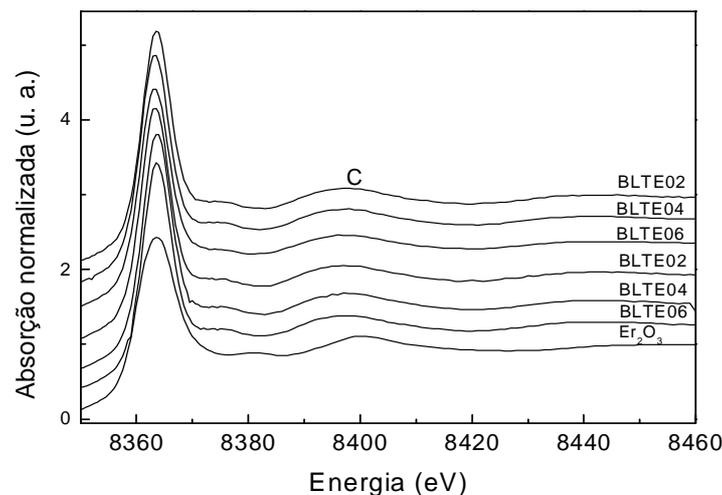


Figura 4.44 – Espectro XANES das amostras BLExT e BLTE_x em comparação com o espectro da amostra Er_2O_3 .

Com a finalidade de obter informações complementares quanto à substituição do érbio, medidas do espectro EXAFS também foram realizadas. A Figura 4.45 mostra o espectro EXAFS das amostras BLExT e BLTE_x.

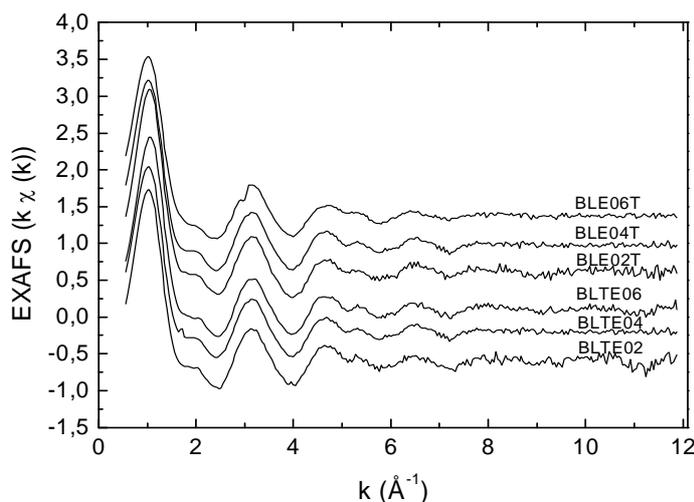


Figura 4.45 – Espectro EXAFS na borda L_{III} do átomo de érbio das amostras BLExT e BLTEx.

É possível observar que a substituição do íon lantânio e titânio pelo érbio levou a pequenas modificações na amplitude de algumas das oscilações EXAFS. A Figura 4.46 apresenta as transformadas de Fourier (TF) dos espectros EXAFS apresentados na Figura 4.45. A TF do composto Er_2O_3 também é apresentada.

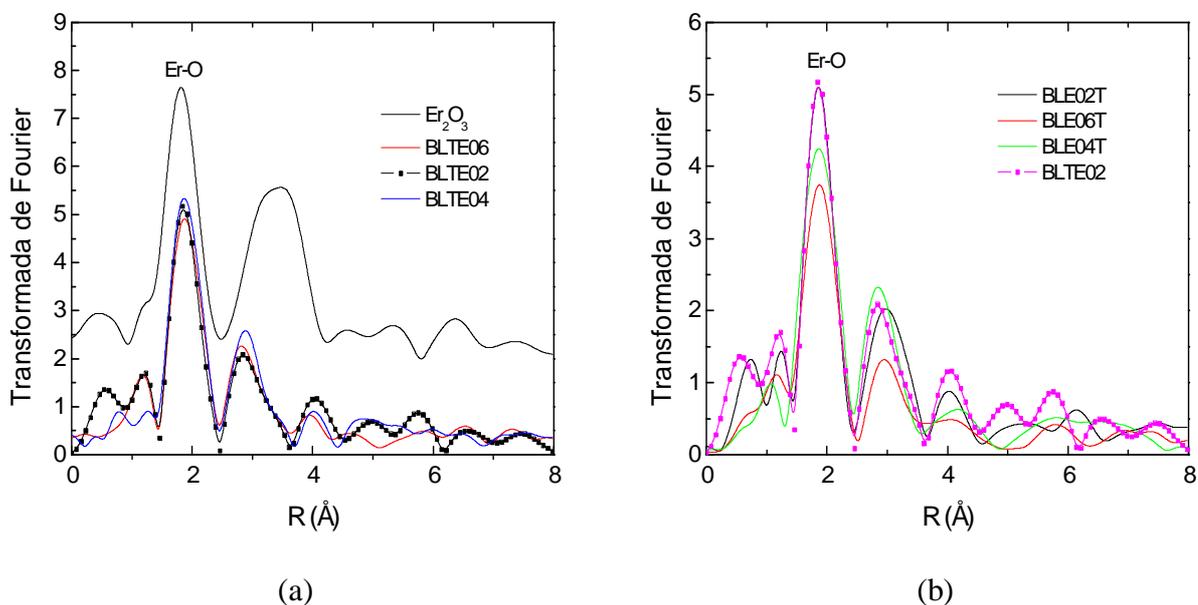


Figura 4.46 – Transformada de Fourier dos espectros EXAFS das amostras BLTEx (a) e BLExT (b) apresentadas na figura 4.45.

Em ambos os casos, observa-se que a distância média Er-O é semelhante a distância média Er-O no composto Er_2O_3 . No que tange a amplitude do pico relacionado às ligações

Er-O, dois comportamentos diferentes são observados. Nas amostras BLTEx, o fato da amplitude do pico relacionado às ligações Er-O não variar, indica que a estrutura local de primeiros vizinhos ao redor do átomo de érbio é a mesma em todas as composições. No caso das amostras BLExT, observa-se que a intensidade do pico relacionado às ligações Er-O diminui à medida que a quantidade de érbio aumenta. Esta diminuição de intensidade estaria indicando que o grau de desordem local está aumentando.

Os resultados de DRX das amostras BLTEx mostraram uma alteração mais efetiva da estrutura a longa distância da fase cristalina. Esta mudança poderia estar ocorrendo também à curta distância e estar assim afetando de forma mais significativa os dados de EXAFS das amostras BLTEx como mostram as figuras 4.45 e 4.46. A observação de fases secundárias nestas amostras também dificulta esta análise.

Capítulo 5

[Conclusões]

5.1 Conclusão Geral

De maneira geral, pode-se considerar que os objetivos propostos da realização de um estudo sistemático das condições de síntese das amostras cerâmicas ferroelétricas $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopada com Er^{3+} foram alcançados com sucesso. As melhores condições de temperatura e tempo de calcinação e sinterização de cada uma das composições estudadas foram determinadas.

A análise dos resultados relativos ao processo de pré-calcinação e calcinação das amostras $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLTx) não mostraram uma correlação direta entre a morfologia dos grãos, seu tamanho e a quantidade de lantânio com as mudanças microestruturas observadas nas amostras BLTx após o processo de sinterização.

Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram após o processo de sinterização a formação de uma solução sólida para todas as composições, exceto para a composição contendo 2 mol% de lantânio, na qual foi detectada a presença de fases secundárias. Assim, os resultados de DRX mostraram que o limite de solubilidade do La^{3+} na estrutura da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ é inferior ao valor relatado na literatura (2,8 mol%).

Em relação à microestrutura das amostras cerâmicas sinterizadas, foi observado que a substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} causa mudanças mais significativas na morfologia e no tamanho dos grãos, principalmente nas amostras contendo 0,5 mol% de La (BLT050) e 0,75 mol % de La (BLT075), passando de grãos na forma de placas para grãos apresentando uma forma mais “esférica”. A diminuição gradativa do tamanho médio dos grãos pode estar associada a um processo de “pinning”. O aumento do tamanho do grão para a composição BLT200 foi atribuído à presença de fase líquida durante o processo de sinterização desta amostra. As cerâmicas BLTx apresentaram densidades relativas acima de 94%.

Quanto às propriedades dielétricas das amostras BLTx, verificou-se que a temperatura (T_m) de máximo da permissividade dielétrica relativa diminui de uma forma aproximadamente linear com o aumento da concentração de La^{3+} até $x=1,5$ mol%. Acima desta concentração, a variação no valor de T_m torna-se pouco significativa indicando que o limite de solubilidade encontra-se entre as composições $1,5 < x < 2,0$ mol%, em bom acordo com os resultados observados por DRX. As cerâmicas BLTx com $0 \leq x \leq 1$ mol% apresentam uma curva de permissividade dielétrica típica de um ferroelétrico normal, enquanto que as

amostras com $x \geq 1$ mol% apresentam um comportamento difuso. Uma pequena dependência do valor T_m com a frequência foi observada nas amostras BLT150 e BLT200 podendo desta forma caracterizá-las como apresentando um caráter ligeiramente ferroelétrico relaxor.

A caracterização estrutural por espectroscopia Raman sugere que os íons La^{3+} tendem a ocupar preferencialmente o sítio do Bi^{3+} das camadas perovskitas, enquanto que para $x > 1,0$ mol %, o processo de incorporação ocorre também no sítio do Bi^{3+} nas camadas de Bi_2O_2 . Por outro lado, a análise dos espectros XANES coletados na borda K do átomo de titânio e na borda L_{III} dos átomos de bismuto e lantânio, não mostram mudanças significativas com o aumento da quantidade de lantânio, mostrando que a ordem local e o estado de oxidação (Ti^{4+} , Bi^{3+} e La^{3+}) destes átomos é pouco afetada pela adição do La^{3+} . Através dos dados de XANES, não foi possível inferir sobre qual sítio estaria ocorrendo à substituição do íon lantânio.

Os espectros de XPS confirmam que não ocorreu uma mudança significativa na estrutura eletrônica das amostras em função da substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} . Em bom acordo com os dados de XANES, os íons Bi, La e Ti foram caracterizados como apresentando respectivamente o estado de oxidação 3+, 3+ e 4+. A não observação de picos satélites indica que não ocorreu uma redução de qualquer um dos elementos e que se o lantânio está entrando em dois sítios diferentes de bismuto, como indicam as medidas de espectroscopia Raman, do ponto de vista das medidas de XPS, estes sítios são equivalentes.

Em relação às amostras do sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopada com Er^{3+} , uma maior influência da adição do íon de érbio foi observada desde a etapa de calcinação nas amostras onde ocorreu à substituição nominal no sítio do Ti^{4+} (amostras BLTEx). Nestas amostras foi observada a formação de aglomerados das partículas e mudança de cor de cinza claro para cinza escuro, a qual foi atribuída à fusão do composto Bi_2O_3 . Este processo teve certa influência no processo de sinterização, microestrutura e propriedades elétricas das amostras BLTEx.

De acordo com os resultados de DRX, tanto nas amostras calcinadas quanto nas cerâmicas sinterizadas, a formação de uma solução sólida livre de fases secundárias ocorreu para todas as composições do sistema BLEXT (substituição nominal no sítio do La^{3+}). Em relação às amostras do sistema BLEXT (substituição nominal no sítio do Ti^{4+}), quando $x > 0,02$ mol%, foi observado à presença fases secundárias provavelmente devido à diferença entre o raio iônico e o estado de oxidação dos íons Er^{3+} e Ti^{4+} . Neste caso, não pode ser

descartada a possibilidade de também estar ocorrendo à substituição do átomo de érbio nos sítios do lantânio e bismuto.

A adição do érbio em ambos os casos, levou a uma redução da temperatura de sinterização (1115°C) em relação à amostra não dopada BLT075 (1195°C). A introdução do Er^{3+} na composição BLT075 provoca mudanças na morfologia e no tamanho dos grãos, com diminuição do tamanho médio dos grãos para o sistema BLExT e o aumento do tamanho médio para o sistema BLTEx. Este efeito de crescimento de grão foi atribuído à fusão de Bi_2O_3 que promove a sinterização do material com a participação de fase líquida.

Em relação às propriedades dielétricas, foi observado em ambos os casos uma diminuição na temperatura de máximo da permissividade dielétrica relativa (T_m) em comparação à amostra de referência BLT075. Para as amostras com substituição nominal no sítio do La^{3+} (BLExT), acima de $x > 0,02$ mol%, a não variação de T_m indica que não estaria mais ocorrendo uma inserção dos íons érbio na rede da fase BLT075, sugerindo que o limite de solubilidade do Er^{3+} substituindo o La^{3+} no sistema BLExT é $x_L \cong 0,02$ mol%, ainda que resultados de DRX destas amostras não mostram a presença de fases secundárias. Para as amostras com substituição nominal no sítio do titânio (BLTEx), observa-se uma diminuição não linear de T_m , que pode estar relacionada ao processo de calcinação em que ocorre separação de fases com a presença de uma fase rica em bismuto. Assim, seria possível que o íon érbio esteja substituindo também os íons bismuto e lantânio, além do titânio, fazendo com que T_m diminua de uma forma não linear.

A análise dos espectros XANES não mostrou uma alteração significativa na na ordem local e no estado de oxidação (Ti^{4+} e Er^{3+}) dos átomos de titânio e érbio tanto para a substituição do titânio como do bismuto pelo átomo de érbio.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como complemento a este trabalho, propõe-se:

- ❖ Identificar através de modelos de refinamento estrutural as possibilidades quanto à substituição do La^{3+} na estrutura cristalina $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.
- ❖ Para a composição BLT150, identificar a existência de uma mudança estrutural em função da temperatura.
- ❖ Realização de medidas de histerese ferroelétrica, a fim de verificar o comportamento quanto à fadiga, induzida pela substituição do Bi^{3+} pelo La^{3+} no sistema BLTx, e substituição do La^{3+} e Ti^{4+} pelo Er^{3+} no sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.
- ❖ Obter os parâmetros de rede para as composições do sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com Er^{3+} , através de refinamento estrutural Rietveld.
- ❖ Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência das amostras $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopadas com érbio.

Referências

Referências

1. CENTRO MULTIDISCIPLINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS. **Novo material**. 2003. Disponível em: <http://www.liec.iq.unesp.br/noticias/visualiza_noticia.php?id=97>. Acesso em: 21 Maio 2009.
2. DAGLISH, M.; KEMMITT, P. Ferroelectric thin films – research, development and commercialization. **IPENZ Transactions**, v. 27, n.1/Gen, p. 21-24, 2000.
3. KINGON, A. Memories are made of...**Nature**, v. 401, n. 6754, p. 658-659, 1999.
4. SCOTT, J. F.; PAZ DE ARAUJO, C. A. Ferroelectric memories. **Science**, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, 1989.
5. PARK, B. H. Lanthanum substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. **Nature**, v. 401, n. 6754, p. 682-684, 1999.
6. PAZ DE ARAUJO, C. A. et al. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. **Nature**, v. 374, n. 6523, p. 627-629, 1995.
7. CHEN, H. D. et al. Electrical properties maxima in thin films of the lead zirconate– lead titanate solid solution system. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 23, p. 3411-3413, 1995.
8. KEIJSER, M.; DORMANS, G. J. M. Chemical vapor deposition of electroceramic thin films. **MRS Bulletin**, v. 21 n. 6, p. 37 - 43, 1996.
9. GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; KUMTO, H. T. Nanoscale investigation of fatigue effects in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 21, p. 3191-3193, 1996.
10. HERBERT, J. M. **Ferroelectric transducers and sensors**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982. 437 p.

11. XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. New York: Elsevier Science Publishers, 1991. 391 p.
12. FOUSKOVA, A.; CROSS, L. E. Dielectric properties of Bismuth titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 7, p. 2834-2838, 1970.
13. PATWARDHAN, J. S.; RAHAMAN, M. N. Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 133-139, 2004.
14. CHEN, M. et al. Ferroelectric properties of Pr₆O₁₁-doped Bi₄Ti₃O₁₂. **Solid State Communications**, v. 130, n. 11, p. 735-739, 2004.
15. TANG, Q.-Y. et al. Effect of vanadium doping on fabrication and property of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2075-2080, 2006.
16. KOJIMA, T. et al. Large remanent polarization of (Bi, Nd)₄Ti₃O₁₂ epitaxial thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 15, p. 2746-2748, 2002.
17. UCHIDA, H. et al. Fabrication of M⁺³-substituted and M⁺³/V⁺⁵ – cosubstituted Bismuth Titanate thin films [M=lanthanoid] by chemical solution deposition technique. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 11B, pt. 1, p. 6820-6824, 2002.
18. NOGUCHI, Y. et al. Defect control for large remanent polarization in Bismuth titanate ferroelectrics-doping effect of higher-valent cations. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 12B, pt. 2, p. L1259-L1262, 2000.
19. SONG, C. H. et al. Ferroelectric properties of Bi_{3.25-x/3}La_{0.75}Ti_{3-x}Nb_xO₁₂ films prepared by pulsed laser deposition. **Solid State Communications**, v. 129, n. 12, p. 775-780, 2004.
20. WATANABE, T. et al. Effect of cosubstitution of La and V in Bi₄Ti₃O₁₂ thin films on the low-temperature deposition. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 1, p. 100-102, 2002.
21. TAKENAKA, T.; SAKATA, K. Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. **Ferroelectrics**, v. 38, n. 1, p. 769-772, 1981.

22. CHEN, X.-B. et al. Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 10, p. 5697-5700, 2004.
23. WOLFE, R. W.; NEWNHAM, R. E. Rare earth bismuth titanates. **Journal of the Electrochemical Society: solid state science**, v. 116, n. 6, p. 832-835, 1969.
24. ARMSTRONG, R. A.; NEWNHAM, R. E. Bismuth titanate solid solutions. **Materials Research Bulletin**, v. 7, n. 10, p. 1025-1034, 1972.
25. SHIMAZU, M. et al. Phase transition in the family $\text{La}_x\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: in relation to lattice symmetry and distortion. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 402-406, 1980.
26. CHU, M.-W. et al. Evidence for a monoclinic distortion in the ferroelectric Aurivillius phase $\text{Bi}_3\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, n. 2, p. 389-395, 2003.
27. CHU, M.-W. et al. X-ray photoelectron spectroscopy and high resolution electron microscopy studies of Aurivillius compounds: $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5,$ and 2.0). **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 5, p. 3178-3187, 2002.
28. HERVOCHES, C. H.; LIGHTFOOT, P. Cation disorder in three-layer Aurivillius phases: structural studies of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{2+x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0,8$) and $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=1$ and 2). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 153, n. 1, p. 66-73, 2000.
29. JEON, M. K. et al. Combined structural refinement of $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ using neutron and X-ray powder diffraction data. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 2, p. 968-972, 2005.
30. JEON, M. K. et al. Cation disorder study of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by neutron powder diffraction and Raman spectroscopy. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 37, n. 18, p. 2588-2592, 2004.
31. HYATT, N. C. et al. Cation disorder in $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Aurivillius phases ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd}$ and Sm). **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 5, p. 837-846, 2003.
32. OSADA, M. et al. Cation distribution and structural instability in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 9B, pt. 1, p. 5572-5575, 2001.

33. BERNARD, J. **Piezoelectric ceramics**. New York: Academic Press Inc, 1971. 317 p.
34. PÃES, C. **Transições de fases estruturais do sistema PZT estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista UNESP, Ilha Solteira, 2006.
35. ZAMBRANO, M. V. **Obtenção, propriedades e fenomenologia de materiais ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. 2007. 131 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
36. BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 1, p. 31- 52, 2006.
37. SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 15, n. 9, p. R367 - R411, 2003.
38. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics: condensed matter**, v.13, n. 50, p. 11733 - 11740, 2001.
39. VIEHLAND, D. et al. Dipolar-glass model for lead magnesium niobate. **Physical Review B**, v. 43, n.10, p. 8316 - 8320, 1991.
40. COLLA, E. V. et al. Long-time relaxation of the dielectric response in lead magnoniobate. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 9, p. 1681 - 1684, 1995.
41. WESTPHAL, V.; KLEEMANN, W.; GLINCHUK, M. D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 6, p. 847 - 850, 1992.
42. SMOLENSKII, G. A. et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. **Soviet Physics-solid state**, v. 2, n. 11, p. 2584 – 2594, 1961.
43. NEVES, P. P. **Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ por espectroscopia de absorção de raios X e difração de raios**

- X. 2006. 148 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
44. SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models - I. densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16 - 21, 1989.
45. CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA. **Sinterização**. Minas Gerais: Centro Tecnológico de Minas Geras – CETEC / Laboratório de Material Didático-LMDM. Cap. 17. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/>>. Acesso em: 21 Maio 2009.
46. MAZALI, I. O. **Cálculo da variação da densidade em função da temperatura a partir de dados de termodilatometria** Campinas: UNICAMP / Laboratório de Química do Estado Sólido-LQES. (Vivência LQES). Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_temperatura.pdf>. Acesso em: 21 Maio 2009.
47. HWANG, M. K. **Desenvolvimento, caracterização microestrutural e mecânica de cerâmicas de SiC aditivadas com alumina e óxidos de terras raras**. 2006. 124 f. Tese (Doutorado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.
48. CUMMINGS, S. E.; CROSS, L. E. Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 5, p. 2268- 2274, 1968.
49. HERVOCHES, C. H.; LIGHTFOOT, P. A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3359 – 3364, 1999.
50. MACÊDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** . 2003. 177 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
51. RAE, A. D. et al. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate. **Acta Crystallographica**, v. 46, n. 4, p. 474 - 487, 1990.
52. SINGH, S. K.; ISHIWARA, H. Site engineering in chemical-solution-deposited

- $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using Ce, Zr, Mn and Si atoms. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v. 42, n. 3, p. 231 – 238, 2007.
53. RAE, A. D. et al. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate. **Acta Crystallographica**, v. 46, n. 4, p. 474 - 487, 1990.
54. SUBBARÃO, E. C. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions. **Physics Review**, v. 122, n. 3, p. 804 - 807, 1961.
55. PARK, J.-H. et al. Effect of Nb doping of ferroelectric properties $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ of ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 6, p. 064110-1 – 064110-4, 2005.
56. HOU, R. Z.; CHEN, X. M. Dielectric properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 10, n. 3, p. 203 - 207, 2003.
57. ZHOU, Z.-Y.; DONG, X.-L.; YAN, H.-X. Lanthanum distribution and dielectric properties of $\text{Bi}_{3-x}\text{La}_x\text{TiNbO}_9$ bismuth layer-structured ceramics. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 9, 791 - 794, 2006.
58. ZHU, J. et al. Raman scattering investigations on lanthanum-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ intergrowth ferroelectrics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 9, p. 2832 - 2837, 2005.
59. ZHU, J. et al. Raman and X-ray photoelectron scattering study of lanthanum-doped strontium bismuth titanate. **Acta Materialia**, v. 53, n. 11, p. 3155 - 3162, 2005.
60. YI, Z. G. et al. Lanthanum distribution and dielectric properties of intergrowth $\text{Bi}_{5-x}\text{La}_x\text{TiNbWO}_{15}$ ferroelectrics. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 20, p. 202901-1 - 202901-3, 2005.
61. MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. **SEDIGRAPH 5100**: operator's manual. USA: MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION, 1998.
62. RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Curso de Graduação em Engenharia de Materiais. Caracterização de Materiais III. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 10 Fev. 2009.

63. MALISKA, A. M. **Microscópica eletrônica de varredura**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Laboratório de Materiais. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Disponível em: < <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-PGMat/ApostilaMicroscopiaEletr.pdf>>. Acesso em: 12 Fev. 2009.
64. REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, 658 p.
65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Annual Book of ASTM Standards. **Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis**. v. 03.01, n. E1382, 1991.
66. MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 8, p.443 - 446, 1969.
67. MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.
68. SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996, 223 p.
69. NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 228, n. 1-2, p. 145 - 150, 2005.
70. CHEMKEYS. **Princípios básicos de XAS e XPS**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/artigo/27/283>>. Acesso em: 13 Fev. 2009.
71. MESQUITA, A. **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala nanométrica**. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
72. HASNAIN, S. S. Report on the international workshops on standards and criteria in XAFS. **X-ray absorption fine structure**. Chichester: Ellis Horwood, 1991.p.751-770.

73. MICHALOWICZ, A. EXAFS pour le MAC: a new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh. **Journal de Physique IV**, v. 7, n. C2, p. 235 - 236, 1997.
74. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65 - 71, 1969.
75. MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 1, p. 7 - 11, 1977.
76. YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 4, p. 262 - 269, 1977.
77. LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 3, p. 447 - 452, 1988.
78. RODRIGUEZ-CARAVAJAL, J. **FullProf Program: Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of X-Ray and/or neutron data (powder and/or single-crystal)** - version 2008. França: Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2008.
79. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2 ed. Reading, Mass: Addison-Wesley Publishing Company, 1978, 555 p.
80. ANTONELLI, E. **Preparação e estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$** . 2004. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
81. MASUDA, Y. et al. Crystal growth, dielectric and polarization reversal properties of single crystal. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 9B, pt 1, p. 3108 - 3112, 1992.
82. SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica B**, v. 25, n. 5, p. 925 - 946, 1969.

83. KAN, Y. et al. Lanthanum modified bismuth titanate prepared by a hydrolysis method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 24, p. 3566 – 3570, 2004.
84. SU, W.-F.; LU, Y.-T. Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol-gel derived $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 632 – 637, 2003.
85. KIM, Y.-I.; JEON, M. K. Structural study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ using neutron diffraction study. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, n. 23, p. 1655 - 1657, 2003.
86. Aurivillius, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices: II. structure of type of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Arkiv for Kemi**, v. 1, n. 6, p. 499 - 512, 1949.
87. YASUSHI, I. et al. Relation between the crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) ferroelectric material by changing the substitution content. **Material Technology (Japan)**, v. 23, n. 2, p. 123 - 125, 2005.
88. IDEMOTO, Y. et al. Relation between the crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{4-x+y}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12-d}$ ($x = 0.50, y = 0; x = 0.75, y = 0; x = 0.75, y = 0.15$) ferroelectric material by heat treatment. **Material Technology (Japan)**, v. 23, n. 3, p. 182 - 190, 2005.
89. LIN, T.-F.; HU, C.-T.; LIN, I.-N. Influence of stoichiometry on the microstructure and positive temperature coefficient of resistivity of semiconducting barium titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 3, p. 531-536, 1990.
90. LEE, H.-Y.; FREER, R. The mechanism of abnormal grain growth in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 1, p. 376-382, 1997.
91. JIMÉNEZ, B. et al. Dielectric and mechanoelastic relaxations due to point defects in layered bismuth titanate ceramics. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 13, n. 33, p. 7315 - 7326, 2001.
92. KIM, S. K.; MIYAYAMA, M.; YANAGIDA, H. Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystal. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 1, p. 121 - 131, 1996.

93. M'PEKO, J.-C. et al. Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 6, p. 1633-1637, 1998.
94. ANTONELLI, E.; M'PEKO, J.-C.; HERNANDES, A. C. Grain boundary-modified dielectric spectra of electroceramics: the occurrence of 'unexpected' thermal dielectric loss peaks. **Physica Status Solidi B**, v. 244, n. 9, p. 3390-3397, 2007.
95. WU, D. et al. Raman scattering study of La-, Nd- and Sm- substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Applied Physics A – materials science & processing**, v. 80, n. 3, p. 607 - 610, 2005.
96. YACOBY, Y. et al. Order and disorder in structural phase transitions. **Physica B: condensed matter**, v. 208-209, p. 259 - 262, 1995.
97. RAVEL, B.; STERN, E. A. Local disorder and near edge structure in titanate perovskites. **Physica B: condensed matter**, v. 208-209, p. 316 - 318, 1995.
98. VEDRINSKII, R. V. et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 10, n. 42, p. 9561 - 9580, 1998.
99. Neves, P. P. et al. Xas and XDR structural characterization of lanthanum-modified PbTiO_3 ceramic materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 14840 - 14849, 2004.
100. MASTELARO, V. R. et al. Short-range structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ ceramic compounds probed by XAS and Raman scattering techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 3, p. 033508-1 - 033508-6, 2009.
101. PARMIGIANI, F. et al. X-ray photoelectron study of the relaxor lead magnesium niobate. **Solid State Communications**, v. 100, n. 11, p. 801 - 805, 1996.
102. MASTELARO, V. R. et al. X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, p. 476 - 481, 2007.
103. SAMSONOV, G. V. **The oxide handbook**. New York: IFI/Plenum, 1973. 524 p.

Anexo

*Anexo**Anexo A – Refinamento pelo método de Rietveld.*

Nas Figuras A1, A2 e A3 são apresentados os resultados dos refinamentos dos dados de difração de raios X obtidos à temperatura ambiente pelo método Rietveld das amostras BLTx com $x = 0,75, 1,00$ e $1,50$ mol %. Nas Figuras, os DRX estão representados como: difratograma observado (linha pontilhada), difratograma calculado (linha contínua) e linha, a diferença entre o difratograma observado e calculado. As pequenas linhas verticais acima da linha-diferença são os picos das reflexões de Bragg.

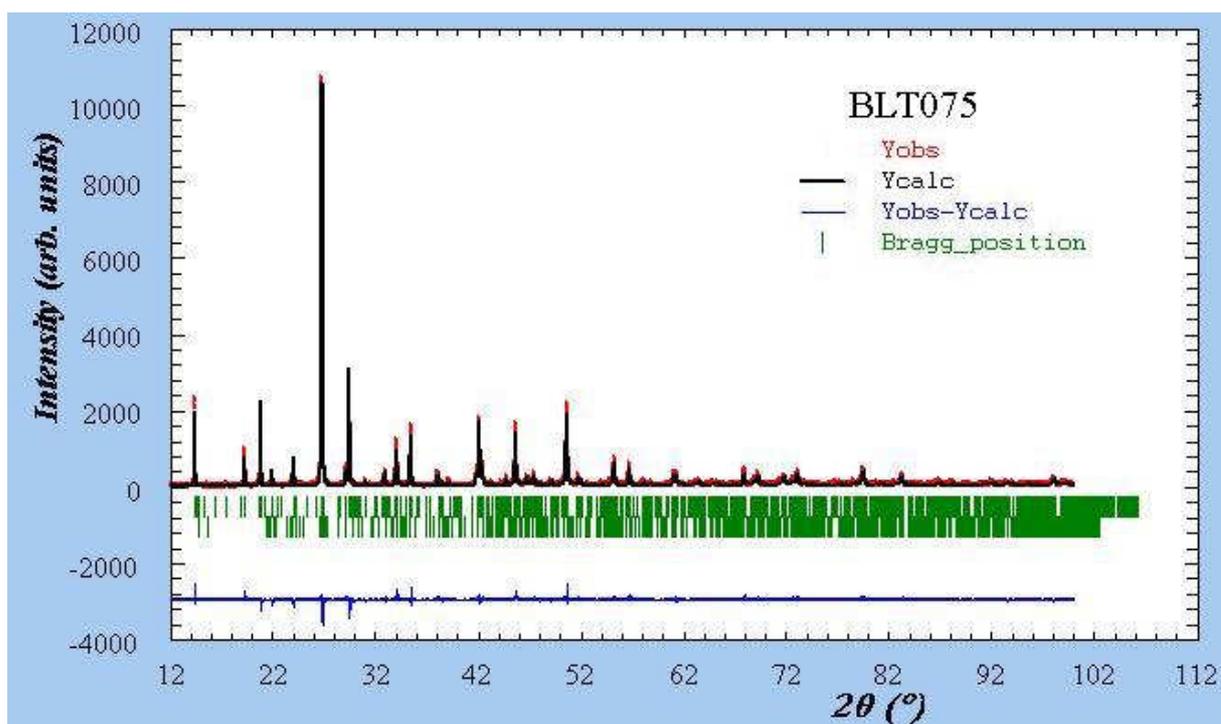


Figura A1 – Difratogramas de DRX por refinamento Rietveld para amostra BLT075.

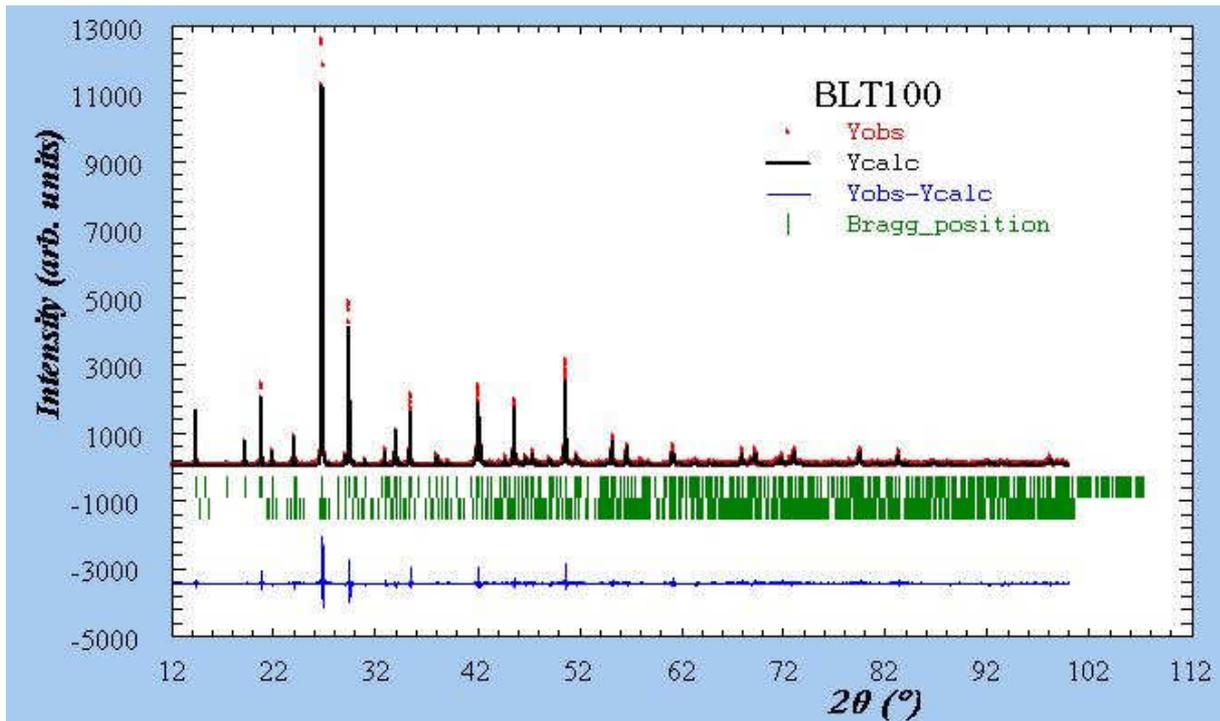


Figura A2 – Difratogramas de DRX por refinamento Rietveld para amostra BLT100.

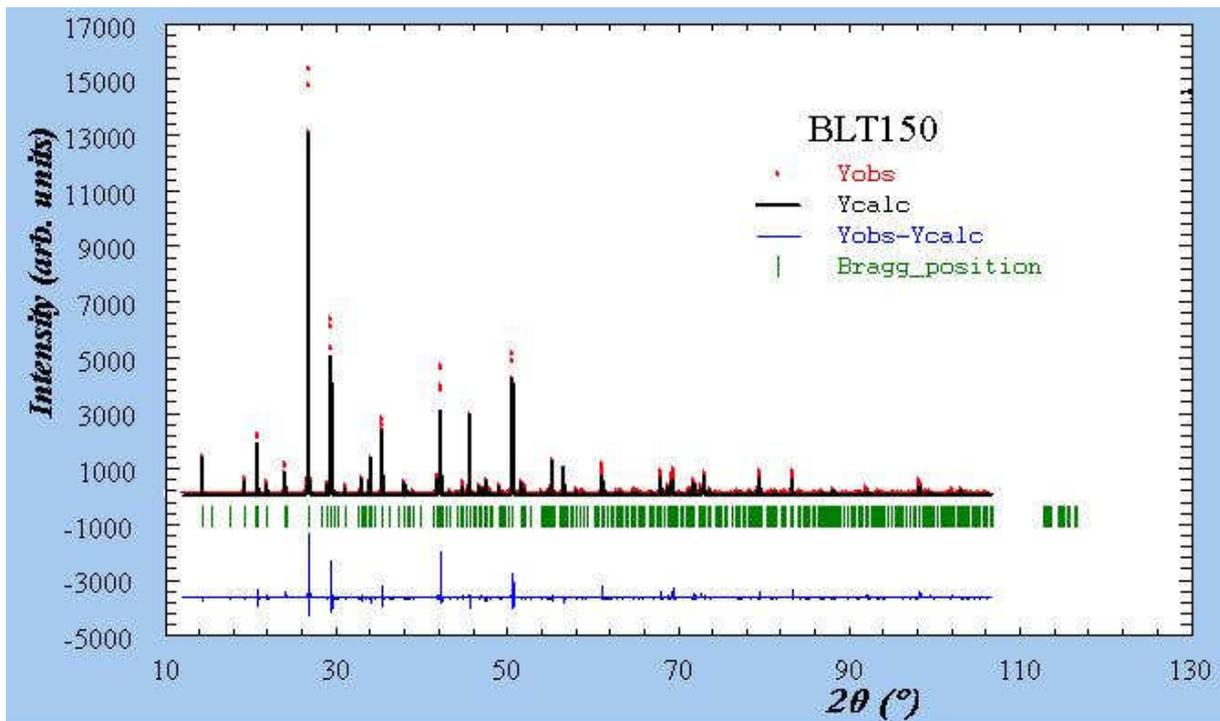


Figura A3 – Difratogramas de DRX por refinamento Rietveld para amostra BLT150.

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](#)