

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

HIGOR ROGERIO FAVARIM

Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas
de composição $\text{Ba}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (R=Ca, Sr).

São Carlos

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

HIGOR ROGERIO FAVARIM

Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R=Ca, Sr).

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo - Brasil e a Université Paris Est, Créteil - França para obtenção da Dupla Titulação de doutor em Ciência.

Área de concentração: Física Aplicada.

Orientadores:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Prof. Dr. Alain Michalowicz

São Carlos

2010

Autorizo a reprodução e a 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

Favarim, Higor Rogerio.

Síntese, Caracterização Elétrica e Estrutural de Cerâmicas Ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R=Ca, Sr). / Higor Rogerio Favarim; orientadores Valmor Roberto Mastelaro; Alain Michalowicz. São Carlos, 2010.

210 p.

Tese (Doutorado com Dupla Titulação em Ciência – Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo - Brasil e Université Paris Est, Créteil – França.

1. Cerâmicas ferroelétricas. 2. Difração de raios X. 3. Absorção de raios X. 4. Espectroscopia de Impedância. 5. Síntese por precursores poliméricos. I. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

Higor Rogerio Favarim

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

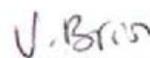
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 20.10.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Valérie Briois

Instituição: Synchrotron Soleil Assinatura



Prof(a). Dr(a). Jean-Pierre Pereira Ramos

Instituição: ICMPE

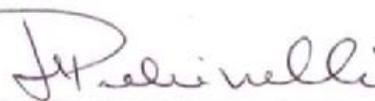
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Sandra Helena Pulcinelli

Instituição: UNESP

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Alain Michalowicz

Instituição: UPEC

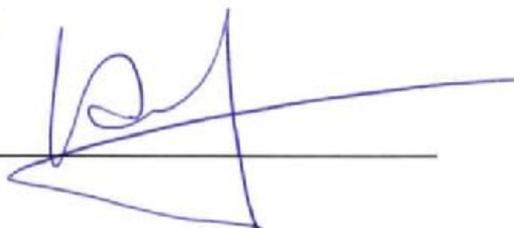
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



DEDICATÓRIA

Ao meu grande amor, Cristina.
Aos meus pais João Carlos e Enessis, e a
minha irmã Karen

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, por chegar até aqui, e por poder continuar.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e ao Prof. Dr. Alain Michalowicz por terem me acolhido em seus laboratórios de pesquisa, pela dedicação, paciência e presteza em indicar os caminhos para atingir as metas necessárias à conclusão deste trabalho. O meu muito obrigado a vocês.

À Prof. Dra. Karine Provost, Prof. Dra. Diane Muller e ao Prof. Dr. Jacques Moscovici, pesquisadores do Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est (ICMPE-CNRS-Thiais, França) equipe SAX, pela acolhida e por tudo que fizeram para que meu estágio fosse o mais agradável e proveitoso possível.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko, Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez do Instituto de Física de São Carlos pelas discussões e acolhida no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC.

Ao Prof. Dr Paulo S. Pisani do Departamento de Física da UFSCar pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Claude Godart e Dr. Benjamin Villeroy do Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est (ICMPE-CNRS-Thiais, França) por permitirem a utilização do equipamento Spark Plasma Sintering bem como pelo auxílio durante a preparação das amostras.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela disponibilidade das linhas de luz XAS e XPD, assim como seus funcionários pelo apoio prestado durante todas as medidas realizadas

Ao laboratório de luz síncrotron francês SOLEIL pela disponibilidade da linha de absorção de raios X (Samba) e à Dra. Valerie Briois pelo apoio prestado durante a realização das medidas.

À Dra. Valérie P. Boncour, Prof. Dr. Lotfi Bessais, Prof. Dr. Jean-Pierre P. Ramos, Dra. Rita H. Baddour, Prof. Dra. Monique Margulies pesquisadores do Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est (ICMPE-CNRS-Thiais, França). Ao Dr. Emiliano Fonda e a Dra. Stéphanie Belin pelas discussões, esclarecimentos e sugestões.

Aos técnicos do Instituto de Física de São Carlos/USP Dra. Maria Inês B. Bernardi, Geraldo J. M. Frigo, Manoel R. Roncon, Elderson Cássio Domenicucci, Érica R. F. Signini, Luís C. Caraschi, José Augusto L Rocha, Nelson J. H. Gallo e aos técnicos do laboratório de Eletroquímica e Cerâmica – Dept. de Química da UFSCar Rorivaldo Camargo e Ricardo Tranquilin pela amizade e auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos de república Luis Fernando Silva, Francisco Maia e Waldir Avansi, pela amizade e convivência. A todos os outros amigos como Alexandre Mesquita, Alan Gualberto, Alessandro Fernandes, Alexandre J. Souza, André Camilo, André Silva, Antonio F. Savi, Ariane Baffa, Angelo Perinotto, Danilo Vollet, Ederson M. Santos, Eduardo Antonelli, Elen Ap. Morales, Felipe Pavinatto, Jaime Caceres, Jéssica Oliveira, José Ezequiel, Lauro J. Maia, Maria Camilo, Nelson Camilo, Patrícia Brajato, Pedro Pelissari, Péron P. Neves, Regina Camilo, Seila Rojas, Sérgio Marcondes, Tatiana Veroneze, Thatyane M. Nobre, Thaís Milão, Vinicius Dantas.

À minha noiva Cristina, pela paciência e amor demonstrados principalmente nas horas mais difíceis.

Aos meus pais que sempre me incentivaram a estudar e nunca mediram esforços para fazê-lo. E a minha irmã Karen pelo amor que tem por mim.

Àqueles que não mencionei aqui e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho meu sincero agradecimento e um pedido de desculpas.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro indispensável na realização deste projeto de doutorado.

RESUMO

FAVARIM, Higor Rogerio. **Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R= Ca, Sr)**. 2010. 210p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades elétricas e estruturais das amostras cerâmicas pertencentes ao sistema $Ba_{1-x}R_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ (R=Ca,Sr). As amostras na forma de pó micro ou nanoestruturadas foram respectivamente obtidas através do método de mistura de óxidos e do método dos precursores poliméricos. Amostras cerâmicas apresentando grãos em uma escala micrométrica foram obtidas através do método tradicional de sinterização em alta temperatura enquanto amostras cerâmicas nanoestruturadas foram obtidas através da técnica de sinterização por plasma (Spark plasma Sintering ou SPS). Os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância mostraram que com o aumento da quantidade de Zr na matriz as amostras passam de um estado ferroelétrico normal para um estado ferroelétrico relaxor e que este efeito é mais pronunciado nas amostras contendo cálcio. A partir dos resultados da difração de raios X em alta resolução, foi possível determinar os processos de transição de fase em função da substituição dos átomos de Ti por Zr além de identificar um processo de transição de fase espontânea na amostra contendo cálcio e 18 mol % de zircônia. Através das medidas do espectro de absorção de raios X e do espectro Raman foi possível mostrar que, independente da composição e da estrutura a longa distancia, apresentam certo grau de desordem local e que esta desordem local está principalmente associada ao fato do átomo de titânio estar fora de sua posição centro simétrica no octaedro TiO_6 e que esta desordem é comparável a observada no composto $BaTiO_3$ tetragonal. A desordem química devido ao aumento da quantidade de átomos de Zr na matriz associada a esta desordem local levam ao aparecimento do estado relaxor. Finalmente, o estudo das amostras preparadas por SPS mostraram que é possível obter amostras de composição $BaTi_{0,80}Zr_{0,20}O_3$ apresentando uma alta densidade e tamanho de grão nanométrico. Os resultados da espectroscopia de impedância destas amostras mostraram devido ao pequeno deslocamento da temperatura de máximo e do alargamento da curva de permissividade com a diminuição do tamanho de grão, não foi possível classificar essa amostra como apresentando um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor.

Palavras Chave: Cerâmicas ferroelétricas, Difração de raios X, Espectroscopia de absorção de raios X, Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

FAVARIM, Higor Rogerio. **Synthesis, electric and structural characterization of $\text{Ba}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (R= Ca, Sr) ferroelectric ceramic system.** 2010. 210p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This work aimed to study the structural and electrical properties of ceramic samples belonging to the $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ (R = Ca, Sr) system. The powder samples presenting a micro or nanosize were respectively obtained by using a mixture of oxides and by the modified polymeric precursor methods. Micrometer scale ceramic samples were obtained through the traditional method of sintering at high temperature while nano-sized particles ceramics were obtained using the spark Plasma Sintering (SPS) technique. The results obtained using the technique of impedance spectroscopy showed that with an increasing amount of Zr in the matrix, samples change from a normal ferroelectric state to a relaxor ferroelectric state and that this effect is more pronounced in samples containing calcium. From the results of high resolution X-ray diffraction technique, it was possible to determine the phase transition processes due to the substitution of Ti atoms by Zr and, in addition, identify a process of spontaneous phase transition in the sample containing calcium and 18 mol% of zirconium. From the measurements of X-ray absorption Spectroscopy and Raman spectra it was possible to show that regardless of the composition and structure of long range order, the samples have some degree of local disorder and that this local disorder is primarily associated with the fact that the titanium atom being out of its symmetrical center position in the octahedron and is TiO_6 disordered. This is comparable to the distortion observed in tetragonal BaTiO_3 sample. The chemical disorder due to the increase of Zr atoms in the matrix associated with this disorder is responsible of the occurrence of relaxor state. Finally, the study of samples prepared by SPS showed that it is possible to obtain samples with $\text{BaTi}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_3$ composition with a high-density and nanometric grain size. The results of impedance spectroscopy on these samples show a small shift of the maximum temperature and a slight broadening of the permittivity curve with decreasing grain size. However, this result does not allowed to classify the samples as having a typical relaxor ferroelectric material behavior.

Keywords: Ferroelectric ceramics, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, Impedance spectroscopy.

RESUME

FAVARIM, Higor Rogerio. **Synthèse, caractérisation électrique et structurale de composés ferroélectriques de composition $Ba_{0,90}R_{0,10}Ti_{1-x}Zr_xO_3$ (R= Ca, Sr)**. 2010. 210p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Ce travail de thèse vise à étudier les propriétés structurales et diélectriques des échantillons céramiques appartenant au système $Ba_{1-x}R_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ (R = Ca, Sr). Les échantillons sous forme de poudres, micro ou nano structurées, ont été respectivement obtenus par la méthode des mélanges d'oxydes et la méthode du précurseur polymérique. Les échantillons sous forme de céramiques en poudres micrométriques ont été obtenus par la méthode traditionnelle de frittage à haute température alors que céramiques constituées de particules de taille nanométrique ont été obtenus en utilisant la technique de Frittage par Spark Plasma (ou Spark Plasma Sintering, SPS). Les résultats obtenus en utilisant la technique de spectroscopie d'impédance ont montré que lors de l'augmentation de la quantité de Zr, les échantillons passent d'un état ferroélectrique normal à un état ferroélectrique relaxeur, et que cet effet est plus prononcé dans les échantillons contenant du calcium. A partir des résultats de diffraction des rayons X à haute résolution, il a été possible de déterminer le processus de transition de phase due à la substitution d'atomes Ti par La Zr et par ailleurs, d'identifier un processus de transition de phase spontanée dans l'échantillon contenant du calcium et 18 mol% de zirconium. A partir des mesures du spectre d'absorption des rayons X et des spectres Raman, il a été possible de montrer que, quelle que soit la composition et la structure à longue distance, on observe un certain degré de désordre local et que ce désordre local est principalement lié au fait que l'atome de titane est hors sa position par rapport au centre de symétrie dans l'octaèdre TiO_6 . Ce degré de désordre est comparable à celui observé dans le composé $BaTiO_3$ tétragonal. Le désordre chimique dû à l'augmentation de la quantité d'atomes de Zr dans la matrice associée à ce désordre local est responsable de l'apparition de l'état relaxeur. Enfin, l'étude des échantillons préparés par SPS a montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons de composition $BaTi_{0,80}Zr_{0,20}O_3$ avec une haute densité et une taille des grains nanométrique. Les résultats de spectroscopie d'impédance montrent dans ces échantillons une légère variation de la température maximale et un élargissement de la courbe de la permittivité en fonction de la diminution de la taille des grains. Cependant, il n'a pas été possible de classer l'échantillon comme ayant un comportement typique d'un matériau ferroélectrique relaxeur.

Mot-clé: Céramiques ferroélectriques, Diffraction des rayons X, Spectroscopie d'absorption des rayons X, Spectroscopie d'impédance.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Ciclo de histerese em um material ferroelétrico normal. (27, 28).....38
- Figura 2 – 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. (30)39
- Figura 3 – Exemplo de uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 . (27).....40
- Figura 4 – Parte real da permissividade dielétrica de uma amostra cerâmica de $BaTiO_3$ dopada com 20 mol % de Zr em função da temperatura em diferentes freqüências. O gráfico inserido na Figura mostra o inverso da curva de permissividade para a frequência de 1 KHz. (36)42
- Figura 5 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para diversas freqüências. O gráfico em anexo mostra o inverso da curva de permissividade em função da temperatura para a frequência de 1 KHz destacando a temperatura de máximo T_m e a temperatura de Burns (T_B). (36).....43
- Figura 6 – Ciclo de histerese ferroelétrica em (a) materiais ferroelétricos normais e (b) ferroelétricos relaxores (b). (27, 28).....45
- Figura 7 – Modelo esquemático da estrutura do composto BT em função de sua estrutura. Os íons de Ba estão localizados nos vértices, os íons de Ti no centro da cela e os íons de Oxigênio centrados na face. As setas mostram as direções da polarização. (42).....46
- Figura 8 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura: a) amostra de BT; b) amostras contendo 5 mol % e 8 mol % de Zr substituindo os átomos de Ti na matriz do BT. (45-47).....48
- Figura 9 – Diagrama de fase do sistema $Ba_{0,90}Ca_{0,10}(Ti_{1-0,90x}Zr_{0,90x})O_3$ em função da composição e das temperaturas de transição. (2, 52).....49

| | |
|---|----|
| Figura 10 – Representação esquemática do processo de polimerização do método Pechini. (80) | 56 |
| Figura 11 – Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras na forma de pó utilizada na preparação das cerâmicas dos sistemas BCZT, BSZT e BZT. | 58 |
| Figura 12 – Esquema do processo de sinterização de um pó compactado. (95)..... | 59 |
| Figura 13 – Representação esquemática da técnica de SPS. (21) | 62 |
| Figura 14 – Fotografia do sistema antes de ser iniciado o processo de sinterização via SPS..... | 63 |
| Figura 15 – Foto do sistema (pastilhador + pistão) durante o processo de sinterização em uma temperatura superior a 1000 °C. | 63 |
| Figura 16 – Diagrama com o programa de temperatura utilizado nas amostras obtidas pela técnica de SPS..... | 64 |
| Figura 17 – Gráfico da derivada da dilatação e temperatura pelo tempo de uma amostra durante o processo de sinterização via SPS. | 65 |
| Figura 18 - Espectro de absorção de raios X na borda K do cobre metálico..... | 69 |
| Figura 19 – Fotografia de uma das amostras obtidas durante as diferentes etapas do processo de preparação. Da esquerda para a direita tem-se a amostra obtida no processo de queima da resina a 300°C, amostra obtida após o processo de calcinação a 1000 °C, amostra na forma de pastilha prensada (a verde) e a amostra na forma de pastilha após sinterização a 1200 °C. | 78 |
| Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras BCZT calcinadas a 1000 °C. | 78 |
| Figura 21 – Difratograma de raios X de algumas das amostras do sistema BCZT sinterizadas a 1200 °C por 12 horas..... | 79 |
| Figura 22 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras (a) BCZT00, (b) BCZT09, (c) BCZT18, (d) BCZT27. | 80 |
| Figura 23 – Inverso da curva de permissividade em função da temperatura para a amostra BCZT18 medida a 100 kHz. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida | |

| | |
|--|-----|
| corresponde a reta obtida a partir da equação que descreve a lei de Curie-Weiss. | 82 |
| Figura 24 – Gráfico de $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ vs $\ln(T-T_{\max})$ para a amostra BCZT18. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida a simulação utilizando a equação 2.2. Que se refere a Equação de Curie Weiss modificada | 83 |
| Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras BCZT coletados em diferentes temperaturas: a) BCZT00, b) BCZT09, c) BCZT18 e d) BCZT27..... | 87 |
| Figura 26 – Difratogramas de raios X experimental (+) e calculado (linha sólida) das amostras BCZT00 e BCZT27 coletados a diferentes temperaturas. A diferença entre os dois padrões é apresentada na parte de baixo da figura. | 91 |
| Figura 27 – Padrão de raios X da amostra BCZT0 no intervalo de 35,6 a 36,6 em função da temperatura. Cub= cúbico, tetra= tetragonal, orto= ortorrômbico e romb= romboédrico..... | 93 |
| Figura 28 – Evolução da reflexão (222) com a da temperatura para as amostras (a) BCZT18 e (b) BCZT22. Cub= cúbico e romb= romboédrico..... | 94 |
| Figura 29 – Comportamento frente ao caráter ferroelétrico e ao processo de transição de fase estrutural nas amostras $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Zr_xTi_{1-x}O_3$ | 95 |
| Figura 30 – Micrografias da superfície fraturada do sistema BCZT após o processo de sinterização. (a) BCZT00, (b) BCZT09, (c) BCZT18 e (d) BCZT27. | 98 |
| Figura 31 – (a) Espectro XANES das amostras do sistema BCZT na borda K do átomo de titânio. (b) Comparação dos espectros XANES das amostras BCZT com da amostra $BaTiO_3$ | 99 |
| Figura 32 – Espectros XANES da amostra BCZT00 na borda K do Ti em função da temperatura..... | 101 |
| Figura 33 – Espectro XANES na borda K do bário da amostra $BaZrO_3$ e das amostras BCZT09, BCZT18, BCZT22, BCZT27 medidos a 300 K. ... | 103 |
| Figura 34 – Espectro XANES na borda K do bário das amostras BCZT10, BCZT20, BCZT25, BCZT30 e da amostra de referência BZ na temperatura de 30 K. | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 35 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (b) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS apresentados na Figura 35a. Medidas realizadas a 300 K..... | 105 |
| Figura 36 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (b) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BZ, (c) espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (d) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BCZT09, (e) espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (f) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BCZT27. As temperaturas de medida são indicadas nas figuras..... | 107 |
| Figura 37 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental medido a 30 K e seu espectro teórico da amostra BaZrO ₃ . (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 37a. | 110 |
| Figura 38 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental medido a 300 K e seu espectro teórico para a amostra BZ. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 38a..... | 111 |
| Figura 39 – Amostra BCZT09: (a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura obtido. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura..... | 114 |
| Figura 40 – Amostra BCZT18: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura..... | 115 |
| Figura 41 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental da amostra BCZT22 medido a 30 K e seu espectro teórico. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 41a..... | 116 |
| Figura 42 – Comparação do espectro EXAFS experimental da amostra BCZT22 medido a 300 K e seu espectro teórico. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 42a..... | 117 |

| | |
|---|-----|
| Figura 43 – Amostra BCZT22: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura. | 118 |
| Figura 44 – Amostra BCZT27: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura. | 120 |
| Figura 45 – Evolução da distância média das ligações Ba-O, Ba-Ti em função da quantidade de Zr e da temperatura (a) 30 K e (b) 300 K. | 120 |
| Figura 46 – Espectros Raman das amostras BCZT medidos a 300 K | 122 |
| Figura 47 – Espectros Raman das amostras BCZT medidos a 10K..... | 124 |
| Figura 48 – Espectro Raman da amostra BCZT05 em função da temperatura. ... | 125 |
| Figura 49 – Espectros Raman da amostra BCZT22 em função da temperatura..... | 126 |
| Figura 50 – Intensidade integrada do modo TO em 525 cm^{-1} das amostras BCZT relaxoras em função da temperatura..... | 127 |
| Figura 51 – Difratogramas de raios X das amostras BSZT na forma de pó calcinadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas..... | 131 |
| Figura 52 – Parte real da permissividade dielétrica medida em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras (a) BSZT00, (b) BSZT09, (c) BSZT18, (d) BSZT20, (e) BSZT22, (f) BSZT24 e (g) BSZT27..... | 132 |
| Figura 53 – Inverso da curva de permissividade em função da temperatura da amostra BSZT09 medida a 1 MHz..... | 134 |
| Figura 54 – Gráfico de $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ vs $\ln(T-T_{\max})$ para a amostra BSZT24. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida ao “fitting” utilizando a equação 2.2. | 135 |
| Figura 55 – Difratogramas de raios X das amostras BSZT coletados em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição de fase (T_{\max})..... | 138 |
| Figura 56 – Difratogramas observados (Y Obs) e os difratogramas calculados (Y Calc) e a diferença entre os dois (Y Obs – Y Calc) das amostras (a) BSZT00 a 300 K e (e) BSZT18 a 120 K..... | 139 |
| Figura 57 – Evolução da reflexão (200) com temperatura para a amostra BSZT00, passando de cúbica em 420 K para romboédrica em 120 | |

| | | |
|-------------|---|-----|
| | K. Cub= cúbico, tetra= tetragonal, orto= ortorrômbico e romb= romboédrico. | 141 |
| Figura 58 – | Micrografias da fratura das amostras BSZT após o processo de sinterização. (a) BSZT00, (b) BSZT09, (c) BSZT18 e (d) BSZT27.... | 144 |
| Figura 59 – | Espectros XANES normalizados das amostras do sistema BSZT medidos na borda K do titânio a temperatura ambiente..... | 146 |
| Figura 60 – | Espectros XANES normalizados da borda K do titânio a 300 K das amostras BCZT09, BSZT27 e BT..... | 146 |
| Figura 61 – | Espectros XANES normalizados da amostra BSZT27 medidos na borda K do titânio em diferentes temperaturas de medida..... | 147 |
| Figura 62 – | Micrografia da amostra BZTMO na forma de pó obtida através do método de mistura de óxidos. | 149 |
| Figura 63 – | Micrografia da amostra BZTMAE na forma de pó obtida através do método de mistura de óxidos e submetida a um processo de moagem. | 149 |
| Figura 64 – | Micrografia da amostra BZTPC na forma de pó obtida a partir do método Pechini..... | 150 |
| Figura 65 – | Micrografia da amostra BZTPC <i>Ni</i> preparada através do método Pechini e submetida a uma calcinação em uma atmosfera rica em nitrogênio seguido de um tratamento em uma atmosfera rica em oxigênio..... | 151 |
| Figura 66 – | Difratogramas de raios X das amostras BZT calcinadas em diferentes atmosferas e temperaturas obtidas através do método de mistura de óxidos e Pechini..... | 151 |
| Figura 67 – | Fotografia das amostras sinterizadas por SPS. (a) amostra como obtida após o processo de sinterização (b) amostra após o tratamento em uma atmosfera de oxigênio | 152 |
| Figura 68 – | Difratogramas de raios X das amostras BZTPC, BZTPC <i>Ni</i> , BZTMO e BZTMAE preparadas através da técnica de SPS e medidos a temperatura ambiente..... | 154 |
| Figura 69 – | Micrografia da fratura da amostra BZTMAE após o processo de sinterização SPS..... | 155 |
| Figura 70 – | Micrografia da fratura da amostra BZTMO após o processo de sinterização SPS..... | 155 |

| | |
|---|-----|
| Figura 71 – Micrografia da fratura da amostra BZTPC após o processo de sinterização SPS..... | 156 |
| Figura 72 – Micrografia da fratura da amostra BZTPCNI após o processo de sinterização SPS e tratamento térmico em um forno elétrico. | 157 |
| Figura 73 – Micrografia da fratura da amostra BZTNMAE obtida através de um processo de sinterização convencional..... | 157 |
| Figura 74 – Micrografia da fratura da amostra BZTNMO obtida através de um processo de sinterização convencional. | 158 |
| Figura 75 - Micrografia da fratura da amostra BZTNPC obtida através de um processo de sinterização convencional..... | 159 |
| Figura 76 – Micrografia da fratura da amostra BZTNPCNI obtida através de um processo de sinterização convencional..... | 159 |
| Figura 77 – Difractogramas das amostras BZTNPC, BZTNPCNi, BZTNMO e BZTNMAE, medidos em temperatura ambiente. | 160 |
| Figura 78 – Permissividade dielétrica das amostras BZT sinterizadas através da técnica de SPS em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz..... | 162 |
| Figura 79 – Permissividade dielétrica das amostras BZT sinterizadas em forno convencional em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz..... | 164 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Materiais precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas. | 55 |
| Tabela 2 – Temperatura dos patamares durante o processo de sinterização convencional das amostras cerâmicas. MO – pó preparado por mistura de óxidos, MAE – pó preparado por mistura de óxidos e submetido a um moinho de alta energia, PC – pós obtidos através do método Pechini, PCNi – pós obtidos através do método Pechini e tratados termicamente em uma atmosfera rica em nitrogênio a 600 °C e posteriormente em uma atmosfera rica em oxigênio a 600 °C. (81)..... | 60 |
| Tabela 3 – Intervalos em energia e o passo utilizado durante as medidas de absorção de raios X. | 71 |
| Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir das curvas de permissividade dielétrica e a partir do ajuste linear das curvas da permissividade dielétrica pela lei de Curie-Weiss modificada: Temperatura de máximo da constante dielétrica (T_{max}), comportamento da relaxação (ΔT_{relax}), grau de difusividade (ΔT_{dif}) e o parâmetro crítico γ para as composições do sistema BCZT..... | 84 |
| Tabela 5 – Simetrias utilizadas como ponto de partida nos refinamentos do método de Rietveld. | 88 |
| Tabela 6 – Parâmetros estruturais e de qualidade obtidos a partir do refinamento dos padrões de raios X através do método de Rietveld. T(K) refere-se à temperatura de medida. | 89 |
| Tabela 7 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra de referência BaZrO ₃ . T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor (Ba) e os átomos localizados nas camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste..... | 111 |
| Tabela 8 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS para a amostra BCZT09. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, σ_m^2 é a média do fator | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e as camadas adjacentes R_m é o raio médio e QF é o fator de qualidade do ajuste..... | 113 |
| Tabela 9 – | Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT18. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, σ_m^2 é a média do fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e as camadas adjacentes R_m é o raio médio e QF é o fator de qualidade do ajuste. | 115 |
| Tabela 10 – | Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT22. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e os átomos pertencentes as camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste..... | 118 |
| Tabela 11 – | Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT27. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e os átomos pertencentes as camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste..... | 119 |
| Tabela 12 – | Parâmetros obtidos a partir das medidas elétricas: Temperatura de máximo da constante dielétrica (T_{max}), comportamento da relaxação (ΔT_{relax}), grau de difusividade (ΔT_{dif}) e o parâmetro crítico γ para as composições do sistema BSZT medidas na frequência de 1 MHz..... | 133 |
| Tabela 13 – | Resumo dos parâmetros obtidos pelo método de Rietveld: grupo espacial, fatores de qualidade e parâmetros de rede. | 140 |
| Tabela 14 – | Valores da densidade das amostras BZT sinterizadas através da técnica SPS e em um forno elétrico convencional..... | 153 |
| Tabela 15 – | Tamanho de grão das amostras do sistema BZT preparadas por SPS e por sinterização convencional..... | 160 |
| Tabela 16 – | Propriedades dielétricas das amostras da série BZT preparadas através da técnica de SPS e em de forma convencional..... | 164 |

LISTA DE SÍMBOLOS

- BT – BaTiO₃
T_C – Temperatura de Curie
ε' – Constante dielétrica
C – Constante de Curie
T₀ – Temperatura de Curie Weiss
TDF – Transição de fase difusa
T_m – Temperatura de máximo da curva de permissividade nos relaxores
ε_{max} – máximo valor da permissividade dielétrica
T_{max} – Temperatura em ε_{max}
γ – Grau de difusividade da transição de fase
P_R – Polarização remanescente
BZT – BaTi_{1-x}Zr_xO₃
BCT – Ba_{1-x}Ca_xTiO₃
PLT – Pb_{1-x}La_xTiO₃
PLZT – Pb_{1-x}La_xZr_yTi_{1-y}O₃
BST – Ba_{1-x}Sr_xTiO₃
DRAM – Memória com acesso randômico
DRX – Difração de raios X
SPS – Spark Plasma Sintering – Sinterização via plasma
°C – Graus Celsius
K – Kelvin
A – Ampère
CMTR – Chimie Métallurgique des Terres Rares
ICMPE – Institute de Chimie et des Materiaux Paris-Est
MPa – Mega Pascal
mm – Milímetro
V – Volts
Kα – radiação característica de uma transição da camada L para a K
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
D10B-XPD – Linha de luz do LNLS dedicada à difração de pó
Å – Angstrom
GSAS – General Structure Analysis System
CIF – Crystallographic Information File

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database

EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure

XANES – X-Ray Absorption Near Edge Structure

D04B-XAS1 – Linha de luz do LNLS dedicada à absorção de raios X

MAX – Multiplatform Applications for EXAFS

eV – Elétron Volt

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

FEG – Microscópio de varredura por emissão de campo

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 33 |
| 1.1 | ORGANIZAÇÃO DA TESE | 35 |
| 2 | CONSIDERAÇÕES GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 37 |
| 2.1 | MATERIAIS FERROELÉTRICOS..... | 37 |
| 2.2 | MATERIAIS FERROELÉTRICOS COM ESTRUTURA PEROVSKITA | 39 |
| 2.3 | MATERIAIS FERROELÉTRICOS: CLASSIFICAÇÃO | 41 |
| 2.4 | COMPOSTOS FERROELÉTRICOS BASEADOS NO $BaTiO_3$ | 45 |
| 2.4.1 | <i>Substituição no sítio no sitio B (Ti) no composto $BaTiO_3$</i> | 47 |
| 2.4.2 | <i>Substituição no sítio A (Ba) e/ou no sítio B (Ti) do $BaTiO_3$</i> | 48 |
| 2.5 | ESTUDO ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS BASEADOS NO COMPOSTO $BaTiO_3$ | 51 |
| 2.6 | INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAS E ELÉTRICAS DE MATÉRIAS CERÂMICAS FERROELÉTRICOS..... | 52 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 55 |
| 3.1 | PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS NA FORMA DE PÓ | 55 |
| 3.2 | COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS CERÂMICAS SINTERIZADAS DE FORMA CONVENCIONAL..... | 58 |
| 3.3 | OBTENÇÃO DE AMOSTRAS CERÂMICAS SINTERIZADAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE SPARK PLASMA SINTERING (SPS) | 61 |
| 3.4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS | 65 |
| 3.4.1 | <i>Difração de raios X</i> | 65 |
| 3.4.2 | <i>Espectroscopia de absorção de raios X</i> | 68 |
| 3.4.3 | <i>Espectroscopia de impedância</i> | 72 |
| 3.4.4 | <i>Espectroscopia Raman</i> | 74 |
| 3.4.5 | <i>Análise microestrutural</i> | 75 |
| 4 | RESULTADOS..... | 77 |
| 4.1 | ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ESTRUTURAS E MICROESTRUTURAS | 77 |
| 4.1.1 | <i>Amostras cerâmicas do sistema $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas através do método convencional</i> | 77 |
| 4.1.1.1 | Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional | 79 |
| 4.1.1.2 | Análise por DRX das cerâmicas $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional | 84 |
| 4.1.1.3 | Análise da microestrutura das amostras cerâmicas $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional | 96 |
| 4.1.1.4 | Efeito da composição na estrutura local das amostras cerâmicas $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas através do método convencional | 98 |

| | | |
|-----------------|---|------------|
| 4.1.1.4.1 | Análise dos espectros XANES na borda K do titânio | 98 |
| 4.1.1.5 | Medidas do espectro XANES e EXAFS das amostras BCZT na borda K do átomo de bário | 102 |
| 4.1.1.6 | Análise dos espectros EXAFS das amostras BCZT na borda K do átomo de bário | 104 |
| 4.1.1.7 | Análise dos espectros Raman das amostras $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional | 121 |
| 4.1.1.8 | Relação entre estrutura e propriedades elétricas nas cerâmicas BCZT relaxoras | 127 |
| 4.1.2 | <i>Amostras cerâmicas do sistema $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional.....</i> | <i>130</i> |
| 4.1.2.1 | Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BSZT) sinterizadas de forma convencional | 131 |
| 4.1.2.2 | Análise dos difratogramas de raios X em função da temperatura das amostras cerâmicas $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_{3-x}$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional | 136 |
| 4.1.3 | <i>Análise microestrutural das amostras cerâmicas do sistema $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_{3-x}$ (BSZT) através do método convencional.....</i> | <i>143</i> |
| 4.1.3.1 | Análise da estrutura local das amostras cerâmicas do sistema $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_{1-x}Ti_xO_3$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional | 145 |
| 4.1.3.1.1 | Análise dos espectros Xanes | 145 |
| 4.2 | EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MICROESTRUTURAS DE AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $BaZr_{0,20}Ti_{0,80}O_3$ (BZT)..... | 147 |
| 4.2.1 | <i>Síntese da amostra $BaZr_{0,20}Ti_{0,80}O_3$ (BZT) nanoestruturada na forma de pó.....</i> | <i>148</i> |
| 4.2.2 | <i>Amostra $BaZr_{0,20}Ti_{0,80}O_3$ (BZT) sinterizada através da técnica de Spark Plasma Sintering (SPS).....</i> | <i>152</i> |
| 4.2.3 | <i>Análise microestrutural das amostras cerâmicas do sistema $BaZr_{0,20}Ti_{0,80}O_3$ (BZT) sinterizadas por SPS e através do método convencional.....</i> | <i>154</i> |
| 4.2.3.1 | Amostras sinterizadas por SPS | 154 |
| 4.2.3.2 | Amostras sinterizadas de forma convencional em forno elétrico | 157 |
| 4.2.4 | <i>Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas do sistema $BaZr_{0,20}Ti_{0,80}O_3$ (BZT) sinterizadas por SPS e através do método convencional.....</i> | <i>161</i> |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 167 |
| | REFERÊNCIAS..... | 171 |
| | APÊNDICE A..... | 185 |
| A1 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (1, 2)..... | 185 |
| A1.1 | ABSORÇÃO DE FÓTONS PELA MATÉRIA..... | 185 |
| A1.2 | A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X..... | 187 |
| A1.2.1 | OSCILAÇÕES EXAFS..... | 189 |
| A1.2.1.1 | ORIGEM DO SINAL EXAFS..... | 189 |
| A1.2.1.2 | A EQUAÇÃO DE EXAFS..... | 191 |
| A1.2.13 | ANÁLISE PADRÃO DAS OSCILAÇÕES EXAFS..... | 194 |

| | |
|--|------------|
| A1.2.1.4 EFEITO DO INTERVALO EM K DO SINAL EXAFS..... | 199 |
| A1.2.2 ANÁLISE DOS ESPECTROS XANES..... | 199 |
| APÊNDICE B | 202 |
| B1 MEDIDAS DA PERMISSIVIDADE DIELÉTRICA DO SISTEMA BCZT | 202 |
| APÊNDICE C..... | 204 |
| C1 REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS DO SISTEMA BCZT | 204 |
| APÊNDICE D | 208 |
| D1 REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS DO SISTEMA BSZT | 208 |

1 Introdução

Desde a descoberta da ferroeletricidade em 1921 com o sal de Rochelle e sua extensão para as cerâmicas cristalinas, o estudo das cerâmicas ferroelétricas tem levado a um constante desenvolvimento de novos materiais onde a ferroeletricidade é o principal fenômeno envolvido. Dentre os inúmeros sistemas ferroelétricos já reportados na literatura na forma de cerâmicas ou filmes finos, os mais estudados e utilizados são à base de chumbo, entretanto, nas últimas décadas, a pesquisa esteve voltada para um melhor entendimento das propriedades destes materiais e no desenvolvimento de materiais que não contenham chumbo ou metais pesados em sua composição (1-4).

Dentro dessa classe de novos materiais ferroelétricos não contendo chumbo; o titanato de bário (BaTiO_3 ou BT), descoberto em 1940, tem se destacado por apresentar uma alta permissividade dielétrica e a facilidade de incorporação de diferentes dopantes nos sítios A (Ba) e/ou B (Ti) de sua estrutura perovskita ABO_3 . Tem sido mostrado que a incorporação de outros átomos nos sítios A e/ou leva a importantes alterações nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais do composto BT proporcionando o desenvolvimento de novos dispositivos de alto desempenho. Dentre estes dispositivos destacam-se os capacitores cerâmicos de alta constante dielétrica, atuadores, memórias ferroelétricas (FRAM), dispositivos para comunicações, entre outros (5).

Outro ponto importante relativo à adição de outros átomos nos sítios A e B no composto BaTiO_3 é o fato de em certas composições ocorre a modificação do

comportamento ferroelétrico do material passando de um ferroelétrico clássico a um ferroelétrico relaxor (6). Os ferroelétricos relaxores são caracterizados por apresentar uma forte dependência do máximo da permissividade dielétrica com a frequência e pelo fato da transição de fase não ocorrer em uma temperatura definida, mas em uma faixa de temperatura, sendo denominada transição de fase difusa (TFD) (1). Os materiais ferroelétricos caracterizados como relaxores tem sido aplicados, por exemplo, como atuadores e sensores piezelétricos.

No caso do composto BT, por exemplo, o comportamento relaxor pode ser obtido pela substituição de átomos Ti por Zr formando o sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, onde o caráter ferroelétrico relaxor foi observado em composições acima de 25% (7). Outra forma de aumentar o efeito relaxor é substituindo simultaneamente o átomo do sítio A. A substituição dos átomos dos sítios A e B podem levar assim a variações na temperatura de máximo da permissividade dielétrica e causar reduções significativas no valor absoluto da permissividade dielétrica.

Muito tem sido discutido sobre a origem do caráter relaxor em cerâmicas ferroelétricas, no entanto, ainda não existe um consenso sobre o assunto (8-10). A primeira explicação sugere que a origem deste fenômeno está correlacionada à flutuação composicional, ou seja, a substituição de átomos da rede por dopantes nos sítios A e/ou B. Foi também proposto que a existência de nanoregiões polares imersas em uma matriz não polar estaria relacionada a este efeito relaxor (11, 12).

Dentre as inúmeras técnicas experimentais utilizadas para a elucidação do caráter relaxor, as que envolvem o estudo estrutural destes materiais tem levado a obtenção de resultados interessantes e contribuído na elucidação da origem deste efeito (1, 7, 9, 13-19). Estudos de espectroscopia Raman têm mostrado que o composto relaxor apresenta certa desordem local que seria responsável pelo surgimento dos campos elétricos aleatórios relacionados ao estado relaxor (1, 13-17). Através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X, diferentes autores mostraram que somente a existência de um certo grau de desordem local não é suficiente para explicar o caráter relaxor em amostras cerâmicas ferroelétricas visto que, o mesmo tipo de desordem, foi observado em amostras ferroelétricas normais (7, 9, 18, 19).

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

- contribuir para uma melhor compreensão dos efeitos nas propriedades elétricas, microestruturais e estruturais quando da substituição dos átomos de Ba e/ou Ti no composto BaTiO₃. Para atingir este objetivo, foram preparadas amostras com a substituição do átomo de Ba⁺² (sítio A) pelo átomo de Ca⁺² ou Sr⁺² e simultaneamente, pela substituição do Ti⁺⁴ pelo átomo de Zr⁺⁴ (sítio B).
- Verificar a existência de uma correlação entre a ordem local e a média distância com as propriedades estruturais de longa distância e com as propriedades elétricas das amostras em função da composição e da temperatura.
- Verificar o efeito da diminuição de tamanho de grão nas propriedades estruturais e elétricas da amostra de composição BaTi_{0,80}Zr_{0,20}O₃.

1.1 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 à base deste trabalho.

O procedimento experimental para a preparação, obtenção e caracterização das amostras cerâmicas estudadas, assim como conceitos básicos sobre as principais técnicas empregadas na 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.

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

Finalmente, as referências utilizadas durante a realização deste trabalho estão listadas no item **Referências**. Na seqüência, em **Anexo**, são apresentados os gráficos referentes à análise dos dados de DRX através do método de refinamento Rietveld, um resumo sobre a teoria e a técnica adotada para o tratamento dos

espectros de absorção de raios X, além dos gráficos referentes à espectroscopia de impedância de todas as amostras da série BSZT.

2 Considerações gerais e revisão bibliográfica

2.1 Materiais ferroelétricos

O termo ferroelétrico é designado aos materiais isolantes que apresentem uma polarização espontânea reversível pela ação de um campo elétrico externo.

O fenômeno da ferroeletricidade foi observado e descrito inicialmente por Valasek após seus estudos sobre o sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$) por volta de 1920 (20). Entretanto, o estudo dos materiais ferroelétricos permaneceu latente até a descoberta do composto titanato de bário (BaTiO_3 , BT) em meados de 1940 quando então ocorreu um grande avanço na compreensão das propriedades físicas fundamentais desta classe de materiais e a possibilidade de aplicações tecnológicas.

Nas últimas décadas, o composto BaTiO_3 foi extensivamente estudado pelo fato de não conter metais pesados, importante para a questão ambiental, e por possibilitar a inserção de uma grande variedade de dopantes em substituição ao átomo de bário e/ou titânio. Devido a essas características, o composto BaTiO_3 e as inúmeras soluções sólidas baseadas nesta matriz vem sendo estudadas por um grande número de pesquisadores com objetivo de melhor compreender as propriedades físicas causadas pela mudança de composição, estrutura, morfologia e tamanho dos grãos e pela possibilidade de aplicação tecnológica destes compostos

(21). A formação das diferentes soluções sólidas a partir do composto BaTiO_3 pode ocorrer através da substituição dos átomos do sítio A (Ba) ou B (Ti) por átomos homo- ou heterovalentes, podendo gerar importantes alterações nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas do material (6, 22-26).

O estado ferroelétrico é caracterizado principalmente pela existência do fenômeno denominado por ciclo de histerese ferroelétrica. Em uma curva típica da histerese ferroelétrica como a apresentada na Figura 1, três importantes parâmetros são considerados:

A polarização de saturação (P_s), que é a máxima polarização atingida pelo material.

A polarização remanescente (P_R), que permanece no material após a remoção do campo elétrico E , ($E=0$) (22).

O campo coercivo (E_c), que é o campo necessário para anular a polarização remanescente.

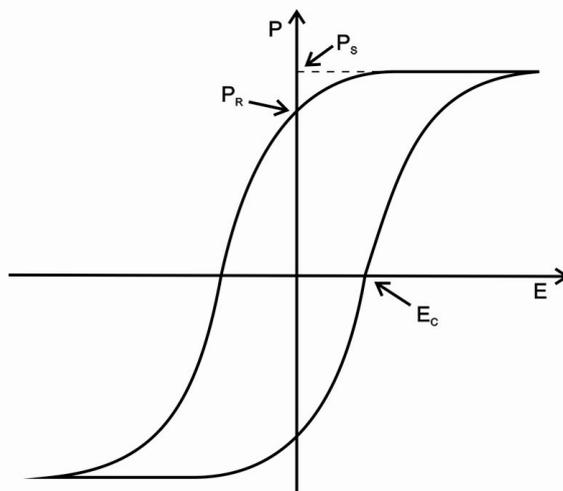


Figura 1 – Ciclo de histerese em um material ferroelétrico normal (27, 28).

Um material ferroelétrico é composto por regiões que apresentam um alinhamento uniforme dos dipolos elétricos, denominados de domínios ferroelétricos e a interface entre dois domínios é denominada de parede do domínio (29). A Figura 2 mostra uma ilustração da estrutura de domínios em um material ferroelétrico.

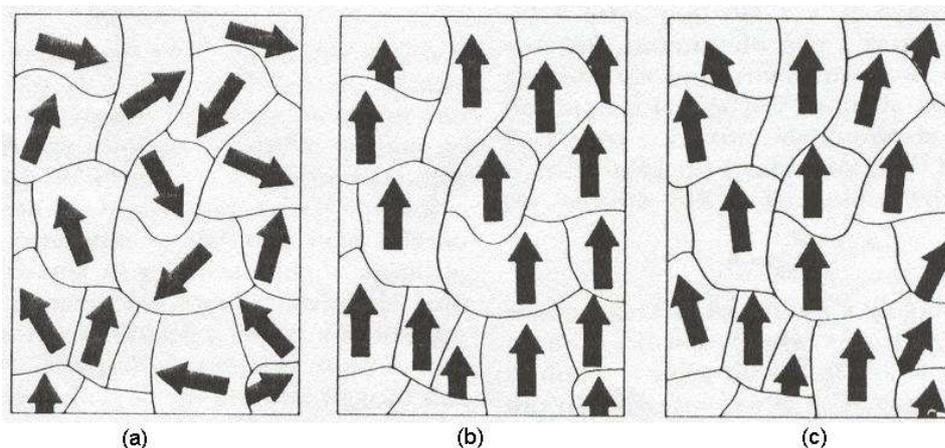


Figura 2 – Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: (a) orientação aleatória na ausência de um campo elétrico externo; (b) orientação na mesma direção do campo elétrico externo aplicado; (c) dipolos permanecem orientados após a retirada do campo elétrico (30).

Inicialmente, em um material ferroelétrico não polarizado, a distribuição dos domínios ferroelétricos ocorre de forma aleatória (Figura 2 (a)). Com a aplicação de um campo elétrico externo, os domínios tendem a se orientar na mesma direção (Figura 2 (b)). Após a remoção do campo elétrico externo, uma grande parte dos domínios permanece orientado apresentando um efeito de memória (Figura 2 (c)).

2.2 Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

Boa parte dos materiais ferroelétricos apresentam uma cela unitária com estrutura tipo perovskita, nome inicialmente dado ao mineral CaTiO_3 (31). Em particular, os materiais ferroelétricos da família do BT fazem parte desta classe. A estrutura de uma perovskita perfeita é relativamente simples, com fórmula geral ABO_3 , onde A é um metal mono ou bi-valente e B outro metal, tetra ou penta-valente.

A representação de uma estrutura perovskita (ABO_3) ideal é ilustrada na Figura 3. Trata-se de uma estrutura com uma cela cúbica simples na fase paraelétrica, grupo espacial $Pm\bar{3}m$, com o cátion A ocupando o vértice do cubo e no centro do cubo está localizado o cátion B de menor raio atômico. Os átomos de oxigênios por sua vez estão centrados nas faces do cubo formando um octaedro ao

redor do átomo do sítio B. Na fase ferroelétrica, a estrutura pode apresentar, por exemplo, as simetrias tetragonal, ortorrômbica e romboédrica (21).

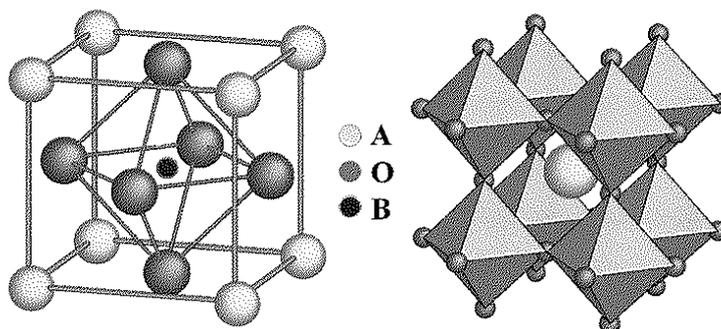


Figura 3 – Exemplo de uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 (27).

As estruturas que apresentam algum tipo de modificação em relação à estrutura cúbica ideal também fazem parte da família das perovskitas. Esta modificação pode estar relacionada à rotação do octaedro de oxigênio ou a ausência de algum dos átomos da rede ou ainda pelo deslocamento do cátion em relação ao centro de simetria do octaedro de oxigênio. Neste último caso, o deslocamento leva o aparecimento de dipolos permanentes na cela unitária que está diretamente relacionado à ferroeletricidade nestes materiais.

Devido a sua relativa simplicidade e a possibilidade da inserção de diferentes cátions nos diferentes sítios da rede cristalina, os materiais ferroelétricos de estrutura perovskita tem sido extensivamente estudados com o objetivo de melhor compreender os aspectos fundamentais relacionados a esta propriedade bem como buscando desenvolver novas aplicações tecnológicas desta classe de materiais. A possibilidade de inserção simultânea de diferentes cátions nos sítios A e B da rede têm levado a obtenção de materiais com estrutura mais complexas apresentando propriedades inovadoras podendo assim ser aplicados como, por exemplo, a capacitores em multicamadas, atuadores e moduladores (8, 32, 33).

2.3 Materiais ferroelétricos: classificação

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados como normais ou relaxores. Os materiais ferroelétricos normais ou clássicos apresentam uma transição de fase que ocorre em uma temperatura bem definida denominada de temperatura de Curie, T_C (27, 29, 34). Nos materiais ferroelétricos normais, em temperaturas abaixo de T_C , o material 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 uma maior simetria cristalina.

Em uma temperatura próxima a transição de fase, o material ferroelétrico normal apresenta um ponto de máximo da permissividade dielétrica relativa ou constante dielétrica uma vez que passa de um estado polarizado em temperaturas abaixo de T_C para um estado não polarizado em temperaturas acima de T_C . Na fase paraelétrica (acima de T_C), a constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura e pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss (29).

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

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 (34).

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, a transição é considerada de primeira ordem e, neste caso, T_0 é menor que T_C (34). 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).

Um exemplo típico de uma curva de permissividade de um material ferroelétrico normal é apresentado na Figura 4 (36). Observa-se que a permissividade dielétrica apresenta um máximo bem definido em T_C , característico de um processo de transição de fase ferroelétrica para paraelétrico. A figura inserida na Figura 4 mostra que em temperaturas acima de T_C a lei de Curie-Weiss é realmente satisfeita por apresentar um comportamento linear com a temperatura.

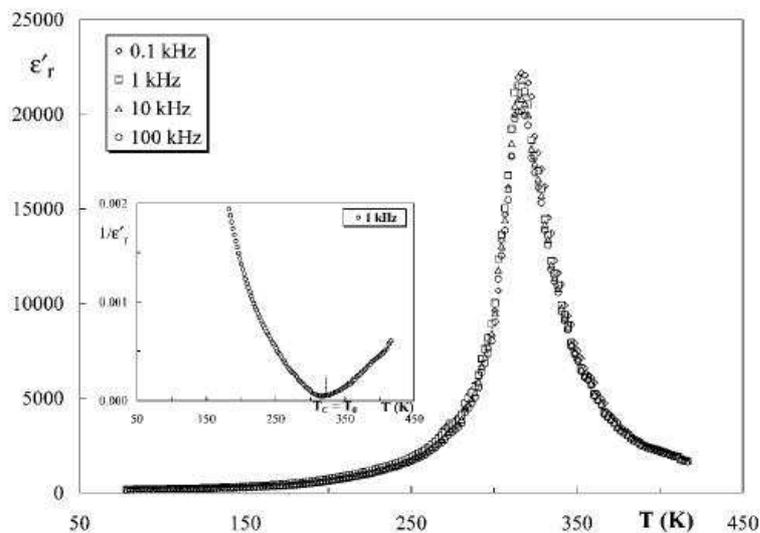


Figura 4 – Parte real da permissividade dielétrica de uma amostra cerâmica de BaTiO_3 dopada com 20 mol % de Zr em função da temperatura em diferentes frequências. O gráfico inserido na Figura mostra o inverso da curva de permissividade para a frequência de 1 KHz (36).

Outra classe importante de materiais ferroelétricos são os materiais ferroelétricos relaxores. Os materiais ferroelétricos 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 permissividade (8). Como mostra a Figura 5, a principal característica dos materiais ferroelétricos relaxores é a dependência da curva de constante dielétrica com a frequência (28). 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 (temperatura de máximo da permissividade) aumentam.

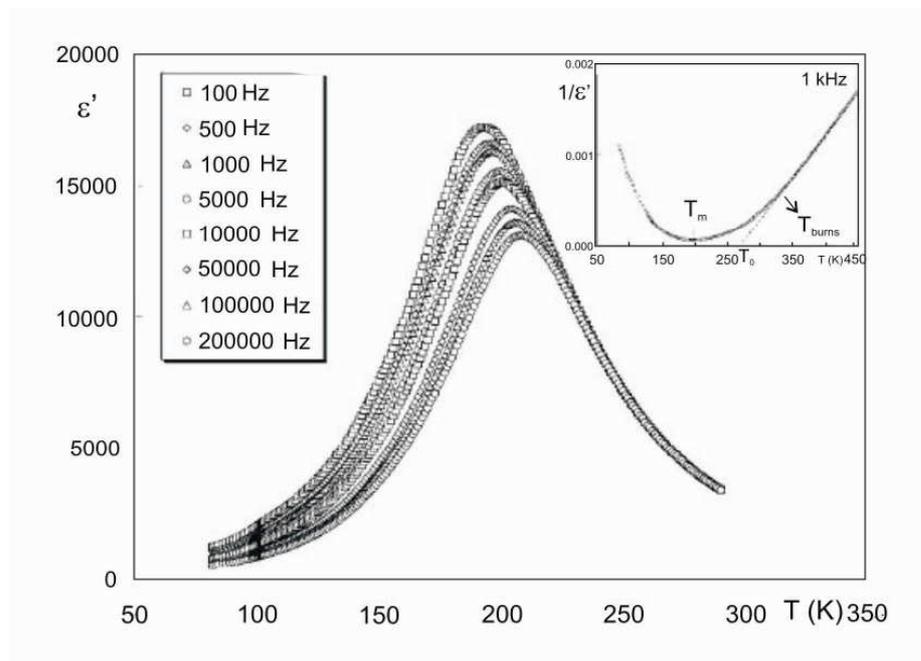


Figura 5 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para diversas frequências. O gráfico em anexo mostra o inverso da curva de permissividade em função da temperatura para a frequência de 1 KHz destacando a temperatura de máximo T_m e a temperatura de Burns (T_B) (36).

Por outro lado, os ferroelétricos relaxores não seguem a lei de Curie-Weiss, exceto em altas temperaturas, onde é observado um desvio nesse comportamento de algumas dezenas de graus acima da temperatura de permissividade máxima (T_m), como ilustrado na figura inserida na Figura 5. No entanto, a permissividade dielétrica para temperaturas acima de T_m nos ferroelétricos relaxores pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss modificada (21):

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\max}} = \frac{(T - T_{\max})^\gamma}{C_1} \quad ; \quad (T > T_{\max}) \quad (2.2)$$

onde ε_{\max} é o máximo do valor da permissividade dielétrica, C_1 é a constante de Curie para os ferroelétricos relaxores, T é a temperatura, T_{\max} é a temperatura em ε_{\max} e γ é dado como o grau de difusividade da transição. Para γ igual a 1 a equação 2.2 aplica-se a um material ferroelétrico normal, já no outro extremo, para γ igual a 2 tem-se uma transição completamente difusa. Para sistemas apresentando γ entre 1 e 2 tem-se um grau intermediário de difusividade correspondente à maioria dos relaxores.

O comportamento difuso apresentado pelos materiais ferroelétricos relaxores em materiais com estrutura perovskita foi atribuído à flutuação composicional no material, que levaria a descontinuidades nas interações de longo alcance que são responsáveis pelo estado ferroelétrico (11, 37). A presença de dopantes com diferentes raios iônicos, valências e polarizabilidades podem levar o material a apresentar diferentes regiões com diferentes temperaturas de transição o que explicaria o comportamento difuso das curvas. Este fato também propicia a formação de nanoregiões polares (nanodomínios) uma vez que estes dopantes podem induzir dipolos em celas unitárias vizinhas. No entanto, esta condição da flutuação composicional é necessária, mas não suficiente para que o composto apresente a transição de fase difusa (11, 12).

Estudos de difração de raios X em amostras relaxoras mostraram que o máximo da permissividade não corresponde a uma transição de fase estrutural uma vez que a estrutura cristalina não se modifica com a temperatura (8, 10). Por outro lado, boa parte dos materiais ferroelétricos relaxores tem sido caracterizados por apresentar estruturas cristalinas com grupos pontuais centrossimétricos, incompatível com a observação da polarização macroscópica observada em medidas dielétricas (21). Contudo, diferentes trabalhos mostraram que existe uma região de tamanho limitado nos relaxores onde o vetor de polarização não é nulo. Estes momentos dipolares locais, evidenciados por Burns e Dacol (21), apresentam de certa forma um grau de correlação abrangendo algumas celas unitárias abaixo de certa temperatura definida como T_B , a temperatura de Burns (anexo da Figura 5). Para temperaturas abaixo de T_B , um material ferroelétrico, antes em um estado paraelétrico, começa a apresentar nanoregiões polares responsáveis pelo comportamento relaxor (38).

Pelo fato destas regiões nanopolares presentes nos materiais relaxores serem extremamente pequenas (alguns nanômetros) e apresentarem polarização orientada aleatoriamente, medidas de difração de raios X indicam a presença de uma estrutura de longa distância centrossimétrica. A análise dos picos de Bragg em um experimento de difração de raios X é baseada em uma estrutura periódica infinita, assim, em um material relaxor, os deslocamentos locais dentro das regiões nanopolares que dão origem a regiões com uma estrutura não centro simétrica, não

são detectados uma vez que não possuem uma correlação suficientemente de longa distancia (8, 10).

A Figura 6 apresenta o ciclo de histerese de composto ferroelétrico relaxor em comparação com um ferroelétrico normal. Como pode ser visto na Figura 6b, a curva de permissividade de um material relaxor apresenta de forma bastante estreita e para campos suficientemente elevados, os nanodomínios polares do material relaxor podem ser orientados de modo a produzir uma grande polarização, no entanto, quando o campo é removido, a maioria desses nanodomínios readquire seu estado de orientação aleatório, resultando em um pequeno valor da polarização remanescente (P_R) (10).

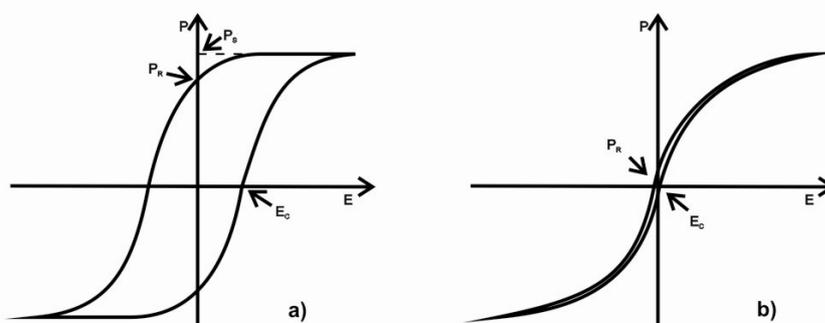


Figura 6 – Ciclo de histerese ferroelétrica em (a) materiais ferroelétricos normais e (b) ferroelétricos relaxores (b) (27, 28).

2.4 Compostos ferroelétricos baseados no BaTiO_3

Após sua descoberta na década de 1940 através dos trabalhos de *Wanier* nos Estados Unidos, *Wull* na antiga União Soviética e *Ogawa* no Japão, as propriedades estruturais e elétricas do composto titanato de Bário (BaTiO_3 , BT) foram objeto de inúmeros estudos devido ao seu potencial para aplicações tecnológicas (5, 39).

O BT, que foi o primeiro material cerâmico a ser identificado com a estrutura perovskita, apresenta diferentes estruturas dependendo da temperatura: fase cúbica ($Pm\bar{3}m$), tetragonal ($P4mm$), ortorrômbica ($Amm2$) e romboédrica ($R3m$) (29). O composto cerâmico BT policristalino apresenta sua transição de fase ferro-

paraelétrica em $T_C=120\text{ }^\circ\text{C}$. Na fase paraelétrica ($T > T_C$, acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$), o BT apresenta uma estrutura cúbica ideal. O BT apresenta outras três estruturas em temperaturas abaixo de T_C devido aos pequenos deslocamentos dos íons da rede em relação à estrutura ideal. Abaixo de $-90\text{ }^\circ\text{C}$ o material encontra-se na simetria romboédrica. Para temperaturas entre $-90\text{ }^\circ\text{C}$ e $0\text{ }^\circ\text{C}$, torna-se estável uma fase com simetria ortorrômbica e entre 0 e $120\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal (29, 40, 41).

Estas transições de fase estão relacionadas à alongação da cela unitária cúbica e, no caso da simetria tetragonal essa alongação é dada na direção $[001]$. Este deslocamento se reorienta através de dois eixos para a fase ortorrômbica, resultando em uma alongação na diagonal da face $[011]$. Como pode ser visualizado na Figura 7, no caso da fase romboédrica, o deslocamento é reorientado sobre três eixos, ou seja, se dá na direção da diagonal do corpo (direção $[111]$). Estas distorções resultam em um deslocamento dos cátions em relação ao octaedro de oxigênio resultando em uma polarização espontânea (29, 40, 42).

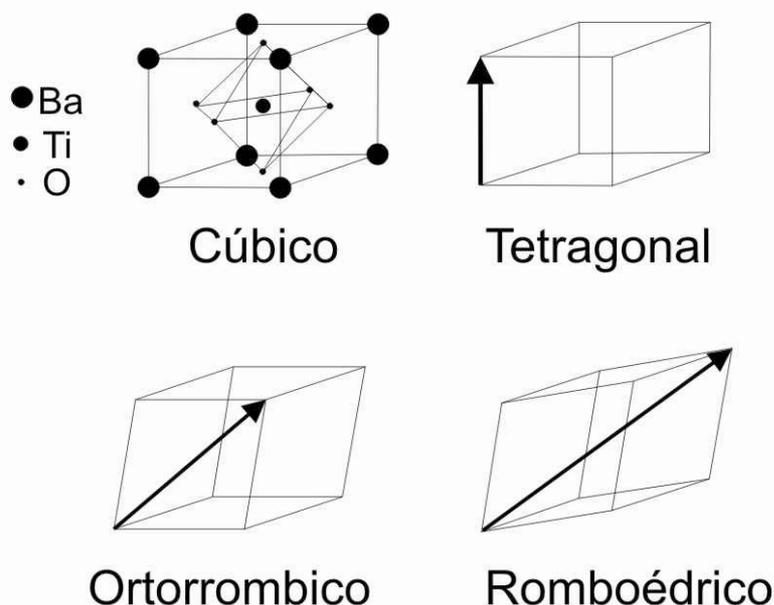


Figura 7 – Modelo esquemático da estrutura do composto BT em função de sua estrutura. Os íons de Ba estão localizados nos vértices, os íons de Ti no centro da cela e os íons de Oxigênio centrados na face. As setas mostram as direções da polarização (42).

Devido principalmente a sua alta constante dielétrica e suas propriedades piezoelétricas, o composto titanato de Bário e sistemas mais complexos baseados nesta matriz vem sendo utilizados como capacitores cerâmicos, transdutores e tem

grande potencial para aplicações tecnológicas como memórias ferroelétricas de acesso randômico (FRAM) (5, 34, 43).

Uma das grandes dificuldades no processamento de cerâmicas de BT está no fato das propriedades dielétricas serem muito sensíveis as variáveis de processamento, assim como o tamanho de grão (21). As propriedades dielétricas exibem uma forte dependência com pequenas variações da estequiometria da amostra e pequenas distorções na rede (44). Desta forma, a substituição no sítio A e/ou B na estrutura do BT pode levar a mudanças em sua propriedade dielétrica, ótica e estrutural.

2.4.1 Substituição no sítio no sítio B (Ti) no composto BaTiO_3

É bem estabelecido que a substituição do átomo de Ti por átomos de Zr no BT formando o sistema cerâmico $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BZT) leva a modificações significativas nas propriedades estruturais e elétricas do composto BT e assim, permite a preparação de materiais apresentando diferentes propriedades (5, 7, 34).

Conforme pode ser observado na Figura 8a, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura da amostra BT apresenta três máximos que estão relacionados aos processos de transição de fase anteriormente mencionados (45). Como mostra a Figura 8b, a adição de Zr no sítio B em substituição ao átomo de Ti diminui a temperatura de transição da fase ferro-paraelétrica e aumenta a temperatura de transição da fase estrutural ortorrômbica para tetragonal (46, 47).

Embora os primeiros estudos sobre o sistema $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ tenham sido realizados por volta de 1950, a maioria dos trabalhos tiveram como objetivo o estudo do processo de transição de fase através da dependência da constante dielétrica com a temperatura em amostras contendo uma baixa concentração de zircônia. Somente em trabalhos mais recentes é que estes efeitos foram estudados em amostras contendo altas concentrações de zircônia (1).

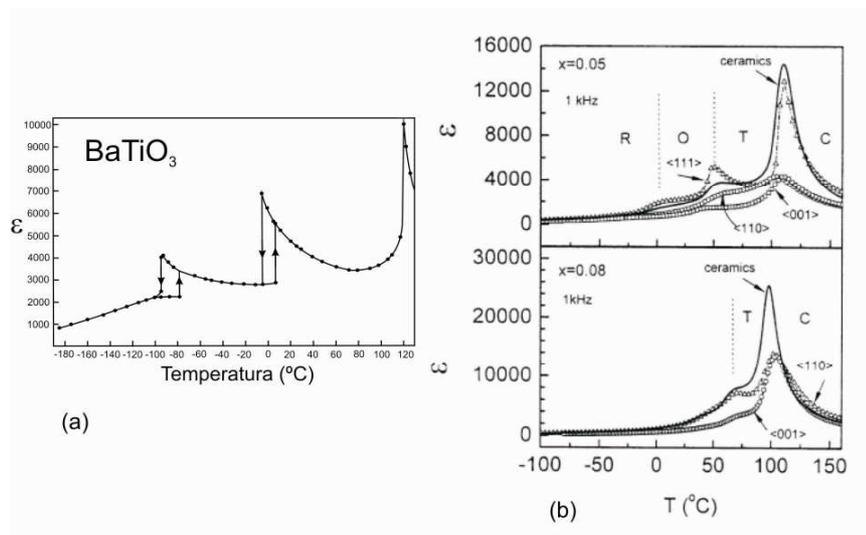


Figura 8 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura: a) amostra de BT; b) amostras contendo 5 mol % e 8 mol % de Zr substituindo os átomos de Ti na matriz do BT (45-47).

É bem estabelecido na literatura que amostras contendo de 15 a 25 mol % de átomos de Zr apresentam curvas de permissividade com apenas um máximo em T_c e que estas amostras apresentam o comportamento característico de um material ferroelétrico normal (21). Por outro lado, o aumento da concentração de Zr^{+4} para valores entre 25 e 50 mol % leva ao aparecimento de um comportamento relaxor (21).

2.4.2 Substituição no sítio A (Ba) e/ou no sítio B (Ti) do $BaTiO_3$

Outra possibilidade para promover alterações significativas nas propriedades estruturais e dielétricas do composto BT consiste em fazer a substituição no sítio A concomitante ou não com a substituição no sítio B (21). Diferentes estudos têm mostrado que a obtenção de materiais ferroelétricos relaxores está associada, de forma mais direta, à substituições realizadas no sítio B, ou seja, o caráter difuso da curva de permissividade é mais facilmente observado quando a substituição ocorre no sítio B (24, 48).

A inserção de diferentes dopantes no sítio A do BT tem sido estudada por um grande número de pesquisadores (17, 49). A substituição do Ba^{+2} por cátions como

Ca^{+2} , La^{+3} , Bi^{+3} e Sr^{+2} entre outros, pode levar o sistema a apresentar propriedades interessantes como a obtenção de materiais relaxores (6, 22-26).

Foi observado que a adição de cálcio na estrutura do BT ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ - BCT) aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal (50, 51) e que a formação de solução sólida ocorre até 24 mol % de Ca^{+2} (33).

O efeito da substituição em ambos os sítios do BT tem sido estudado por diversos pesquisadores (3, 24, 26, 52, 53). Ravez e colaboradores ao estudar o sistema $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y(\text{Ti}_{1-0.90x}\text{Zr}_{0.90x})\text{O}_3$ propuseram a existência de 3 diferentes regiões apresentando diferentes comportamentos em suas propriedades dielétricas, dependendo da temperatura e da composição da amostra (2, 26). A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático proposto por Ravez e colaboradores para este sistema. Os autores mostraram que o sistema apresenta diversos processos de transição de fase para baixas percentagens de zircônia, partindo de um estado ferroelétrico com simetria romboédrica até um estado paraelétrico de simetria cúbica, passando pela simetria ortorrômbica e tetragonal em temperaturas intermediárias. Para valores acima de $x=0,22$, o sistema apresenta o comportamento típico de um ferroelétrico relaxor apresentando simetria cúbica tanto no estado ferroelétrico como no estado paraelétrico (2, 26, 52).

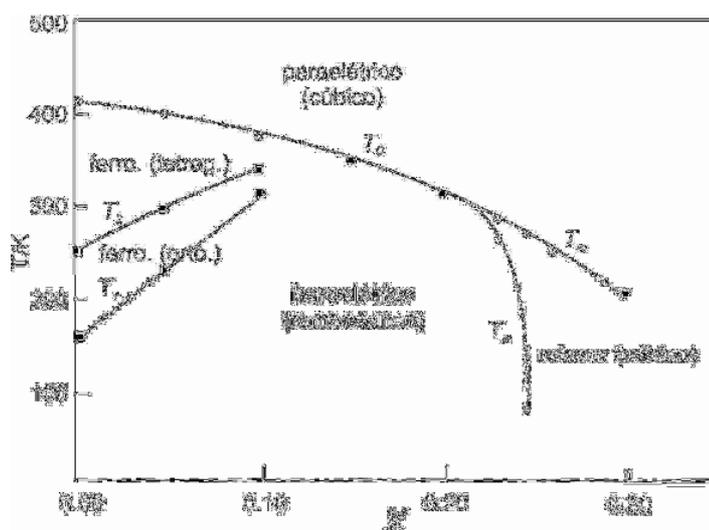


Figura 9 – Diagrama de fase do sistema $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}(\text{Ti}_{1-0,90x}\text{Zr}_{0,90x})\text{O}_3$ em função da composição e das temperaturas de transição (2, 52).

O trabalho apresentado por Ravez e colaboradores mostra, em particular, um comportamento diferenciado para amostras de composição $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}(\text{Ti}_{1-$

$0.90x\text{Zr}_{0.90x}\text{O}_3$ com x variando entre 0,22 e 0,25. Através de medidas de difração de raios X em temperaturas acima e abaixo da transição de fase dielétrica do material, foi observado que a amostra contendo 25 mol % de zircônia apresentava o comportamento típico de um material relaxor e que, a partir da diminuição na temperatura, apresenta uma transição de fase espontânea de um ferroelétrico relaxor (simetria cúbica) para um ferroelétrico normal (simetria romboédrica) em temperaturas abaixo da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (2, 52). Os autores observaram um desdobramento da reflexão (222) com a diminuição da temperatura, ou seja, a medida em alta temperatura mostrou a presença uma única reflexão e, em baixa temperatura a presença de duas reflexões característica de uma simetria romboédrica (2, 26, 52). Os mesmos autores também realizaram o estudo estrutural em amostras polarizadas por um intenso campo elétrico que favoreceu a visualização do desdobramento da reflexão para este tipo de processo de transição de fase espontânea (54).

O processo de transição de fase espontânea em materiais ferroelétricos foi inicialmente observado por Dai *et al.* em amostras pertencentes aos sistemas PLT e PLZT (55). Neste trabalho, o processo de transição de fase espontânea de um ferroelétrico relaxor para um ferroelétrico normal foi observado através de medidas elétricas e estruturais. Os autores propuseram que essa transição estaria relacionada à evolução dos domínios ferroelétricos na forma de nanodomínios polares para domínios apresentando uma escala microscópica. Devido à similaridade entre a fase ferroelétrica ordinária em materiais ferroelétricos normal e a fase ferroelétrica nos materiais relaxores, a transição foi inicialmente denominada espontânea, no entanto, trabalhos recentes mostraram que a fase ferroelétrica nos relaxores em baixa temperatura não é exatamente igual a fase ferroelétrica normal (8).

Recentemente, diferentes trabalhos sobre a substituição do bário pelo estrôncio nas matrizes de BT e BZT foram desenvolvidos (21). Foi observado que a substituição do bário pelo estrôncio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, BST), leva a obtenção de materiais com alta constante dielétrica e um baixo fator de dissipação, o que o torna essas amostras excelentes candidatas para a aplicação em memórias com acesso randômico (DRAM) (56-58). A substituição do átomo de titânio pelo átomo de

zircônia no sistema BST leva a obtenção de materiais apresentando novas propriedades (6, 26, 53, 59, 60).

2.5 Estudo estrutural dos compostos baseados no composto BaTiO₃

Medidas de espectroscopia Raman têm mostrado resultados interessantes com relação aos processos de transição de fase em uma grande variedade de sistemas baseados no composto BT (1, 14-17, 61-65). Estudos sobre o processo de transição do estado ferroelétrico normal para o estado relaxor foram realizados através da técnica de espectroscopia Raman (1, 14, 16, 62). Alguns trabalhos têm relacionado o aparecimento de certas bandas no espectro Raman ao processo de formação dos domínios nanopolares nos materiais relaxores (1, 14).

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido também utilizada na investigação do processo de transformação ferroelétrico normal para relaxor em sistemas a base de bário (66-69). Diferentemente da técnica de difração de raios X que fornece informação sobre o arranjo estrutural a longa distância, a espectroscopia de absorção de raios X fornece informação sobre a ordem local e a estrutura eletrônica do material (70-72).

Em um trabalho recente, C. Laulhé et al. utilizaram a técnica de espectroscopia de absorção de raios X para estudar a estrutura local em amostras do sistema BaTi_{1-x}Zr_xO₃ apresentando o caráter relaxor (9). Através de medidas do espectro de absorção na borda K do átomo de zircônia, os autores observaram inicialmente que a estrutura local ao redor dos átomos de zircônia difere da estrutura cúbica determinada através das medidas de difração de raios X. No que tange as ligações Zr-O pertencentes à primeira esfera de coordenação, foi observado que a distância média Zr-O não depende da substituição do titânio pela zircônia e é praticamente igual a distância Zr-O do composto BaZrO₃. Entretanto, os autores observaram que o parâmetro de rede da estrutura cúbica aumenta de forma linear com o aumento do valor de x. Baseados nestes resultados, os autores propuseram que os átomos de Zr tendem a segregar em regiões ricas em Zr e que o

comportamento relaxor neste sistema pode ser influenciado campos elásticos aleatórios gerados por estas regiões ricas em zircônia.

Uma explicação para os diferentes comportamentos observados entre amostras pertencentes ao sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, que apresenta um comportamento relaxor quando $x > 0,25$ e do sistema $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, onde para qualquer valor de x observa-se somente o comportamento ferroelétrico normal, pode estar relacionado então a formação destas regiões ricas em Zr (separação de fase local) que somente foram observadas em amostras do sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. A formação de campos elásticos aleatórios associados a esta separação de fase local levaria a formação de regiões nanopolares e assim a formação de campos elétricos aleatórios que causariam o efeito relaxor nas amostras do sistema BZT (9).

2.6 Influência do tamanho das partículas nas propriedades estruturais e elétricas de materiais cerâmicos ferroelétricos

O interesse no desenvolvimento de materiais cerâmicos nanoestruturados está relacionado ao fato de que a redução do tamanho das partículas que compõem um material podem levar a uma modificação significativa nas propriedades físicas e químicas do material bem como em certos casos, a obtenção de um material apresentando novas propriedades (21, 73-75).

No caso dos materiais ferroelétricos, a influência do tamanho de grão tem sido reportada desde a década de 1950 (76, 77). Entretanto, a variação de tamanho das partículas avaliada nestes trabalhos estava na faixa do micrometro devido à dificuldade em obter materiais na forma de pó com dimensão abaixo do micron bem como dos métodos de sinterização utilizados que invariavelmente levavam a um aumento do tamanho dos grãos após o processo de sinterização.

Mais recentemente, o uso de diferentes métodos de síntese de materiais nanoparticulados e de métodos de sinterização que não causam o aumento do tamanho das partículas durante o processo de sinterização permitiram a realização de diferentes estudos sobre o efeito desta diminuição de tamanho nas propriedades

estruturais e elétricas em um grande número de materiais ferroelétricos cerâmicos (21, 78-81).

Diferentes estudos em materiais cerâmicos têm mostrado que a redução de tamanho de grão causa mudanças na temperatura de Curie T_C e uma diminuição no valor de máximo da constante dielétrica bem como seu alargamento (10). Diferentes trabalhos tiveram como foco o estudo do tamanho mínimo de partículas no qual a propriedade ferroelétrica deixaria de ser observada (74, 82). Buscaglia e colaboradores mostraram que através da utilização da técnica de sinterização por spark plasma (spark plasma sintering, SPS) é possível preparar cerâmicas de composição $BaTiO_3$ com tamanho de grão nanométricos apresentando densidade relativa entre 66 e 99%. Nestas amostras, observou-se uma diminuição da temperatura de Curie além de um significativo alargamento da curva de permissividade dielétrica. Os autores concluíram que o tamanho mínimo para que a ferroeletricidade deixe de ser observada nas cerâmicas de BT é inferior a 50 nm (82). Entretanto, outros trabalhos mostraram que o fenômeno da ferroeletricidade ainda existe em amostras com nanopartículas de 20 nm (73, 83).

Maiwa realizou a síntese de amostras pertencentes ao sistema $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ a partir da técnica de SPS e mostrou ser possível a completa sinterização do material em temperaturas inferiores à sinterização convencional (84, 85). Além disso, observou também que, comparado ao método convencional, o uso de mais baixas temperaturas foi fundamental para a obtenção de amostras com menores tamanhos de grãos. No que tange às propriedades dielétricas, foi observado que, diferentemente dos fenômenos observados com o composto BT puro, o sistema BZT apresenta um grande alargamento na curva da permissividade dielétrica e diminuição de sua intensidade (84-87). Este efeito foi atribuído à natureza relaxora do sistema BZT que induz o alargamento da permissividade mesmo nas cerâmicas com maiores tamanhos de grãos.

A técnica de SPS foi também utilizada no estudo da substituição do íon Ba^{+2} pelo Sr^{+2} em amostras cerâmicas nanoestruturadas (88). Hungria e colaboradores mostraram ser possível obter cerâmicas de BST com densidade acima de 98% da densidade teórica com uma microestrutura homogênea em temperaturas 300 – 400 °C abaixo da temperatura de sinterização convencional e tamanho de grão na faixa de 100 a 200 nm. Os autores verificaram que a temperatura de transição destas

amostras apresentava valores 20 K abaixo da temperatura de transição observada para amostras sinterizadas por processos tradicionais, ou seja, a diminuição do tamanho de grão estaria levando a uma diminuição da temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (88, 89). Tal diminuição da temperatura de transição T_C , pode estar relacionada com a tensão interna da amostra uma vez que o rápido aquecimento da amostra provoca este efeito em amostras com grãos nanométricos (90, 91).

3 Materiais e métodos

3.1 Preparação dos materiais cerâmicos na forma de pó

A Tabela 1 apresenta os materiais precursores utilizados na síntese das amostras cerâmicas. A partir de reagentes com alto grau de pureza, três diferentes conjuntos de amostras foram preparados nas proporções estequiométricas de cada composição.

Tabela 1 – Materiais precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas.

| Nome | Fórmula química | Pureza (%) | Fabricante |
|--------------------------|---------------------|------------|------------|
| Ácido cítrico anidro | $C_6H_8O_7$ | 99,5 | Synth |
| Carbonato de Bário | $BaCO_3$ | 99,95 | Alfa Aesar |
| Carbonato de Cálcio | $CaCO_3$ | 99,95 | Alfa Aesar |
| Nitrato de Estrôncio | $Sr(NO_3)_2$ | 99 | Synth |
| Isopropóxido de Titânio | $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ | 97 | Aldrich |
| Isopropóxido de Zircônio | $Zr[OCH(CH_3)_2]_4$ | 99,9 | Aldrich |
| Etilenoglicol | $HOCH_2CH_2OH$ | 99,8 | Synth |
| Hidróxido de Amônio | NH_4OH | 28-30 | Chemis |

As amostras na forma de pó utilizadas na obtenção das amostras cerâmicas foram preparadas através do método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini (80). As vantagens da utilização do método Pechini na preparação de amostras na forma de pó advêm do fato deste proporcionar um bom controle da estequiometria, permitir a obtenção de materiais em temperaturas inferiores aos métodos convencionais (por exemplo, a mistura de óxidos), proporcionar um bom grau de homogeneidade química, levar a obtenção de pós nanométricos e pelo fato das amostras poderem ser obtidas em meio aquoso (78, 80).

O método Pechini consiste na complexação (quelação) em meio aquoso de cátions metálicos por um ácido carboxílico, em geral o ácido cítrico, formando um citrato metálico. Com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) no citrato metálico, ocorre a formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido e um poliálcool (92). Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante. Uma representação esquemática das etapas que ocorrem durante o processo Pechini é apresentada na Figura 10.

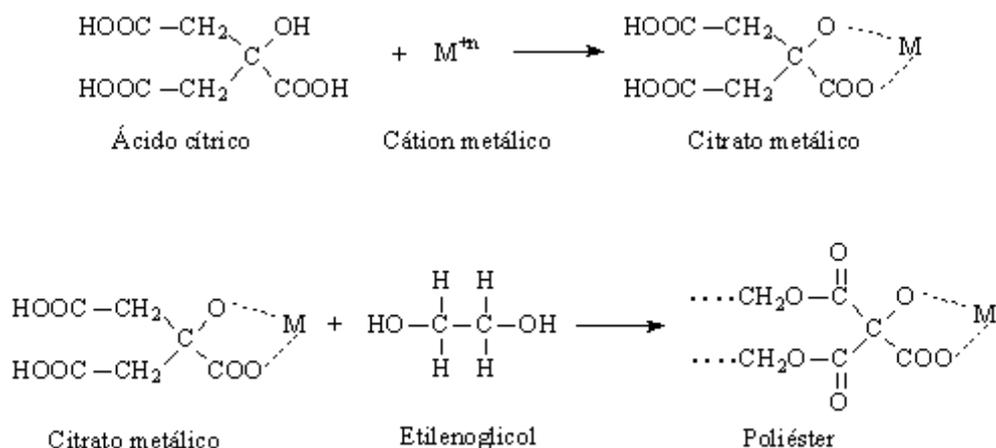


Figura 10 – Representação esquemática do processo de polimerização do método Pechini (80).

Após a evaporação do excesso de água a uma temperatura de 150 °C, o material é submetido a um tratamento térmico a 300 °C para a eliminação da água ainda presente bem como de uma parte importante do material orgânico. Um segundo processo de calcinação se faz necessário para a completa eliminação dos compostos orgânicos e para a obtenção da fase cristalina desejada, um tratamento

térmico em uma temperatura mais elevada, que varia de acordo com a composição da amostra, deve ser realizado (93).

A primeira etapa da síntese consiste na obtenção do citrato de titânio e de zircônio. A técnica utilizada na preparação do citrato de zircônio é similar a utilizada na preparação do citrato de titânio alterando-se apenas no tipo de precursor empregado. Na preparação do citrato de titânio e zircônio foram utilizados respectivamente o isopropóxido de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) e o isopropóxido de Zircônio ($Zr[OCH(CH_3)_2]_4$). Após o descanso da solução por 2 dias, foi realizado um ensaio de gravimetria nos citratos a fim de determinar a massa de TiO_2 ou ZrO_2 presente em cada grama de citrato.

O processo de obtenção da amostra na forma de pó a partir da solução previamente preparada está descrito através do fluxograma apresentado na Figura 11. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em água e aquecido a 70 °C sob constante agitação e em seguida, foi adicionado à solução proporções estequiométricas de citrato de zircônio e citrato de titânio. Após a completa dissolução, foram adicionados os reagentes $BaCO_3$, $CaCO_3$ ou $Sr(NO_3)_2$ dependendo da composição, pesados de acordo com a composição química da amostra e na razão molar de 1:3 (íon metálico: ácido cítrico). Aguardou-se que a solução ficasse translúcida, fez-se uma correção do pH da solução para 4 a fim de facilitar a dissolução dos elementos e adicionou-se a quantidade necessária de etilenoglicol para promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação (92). A temperatura da solução foi então elevada para 150 °C a fim de eliminar o excesso de água e formar o gel utilizado durante o primeiro tratamento térmico. Em seguida, a temperatura foi elevada para 300°C durante 3 horas onde ocorre a evaporação do restante da água e a eliminação parcial do material orgânico. O resultado final após este processo foi à obtenção de um pó muito fino de cor cinza escuro devido a presença de uma grande quantidade de material orgânico.

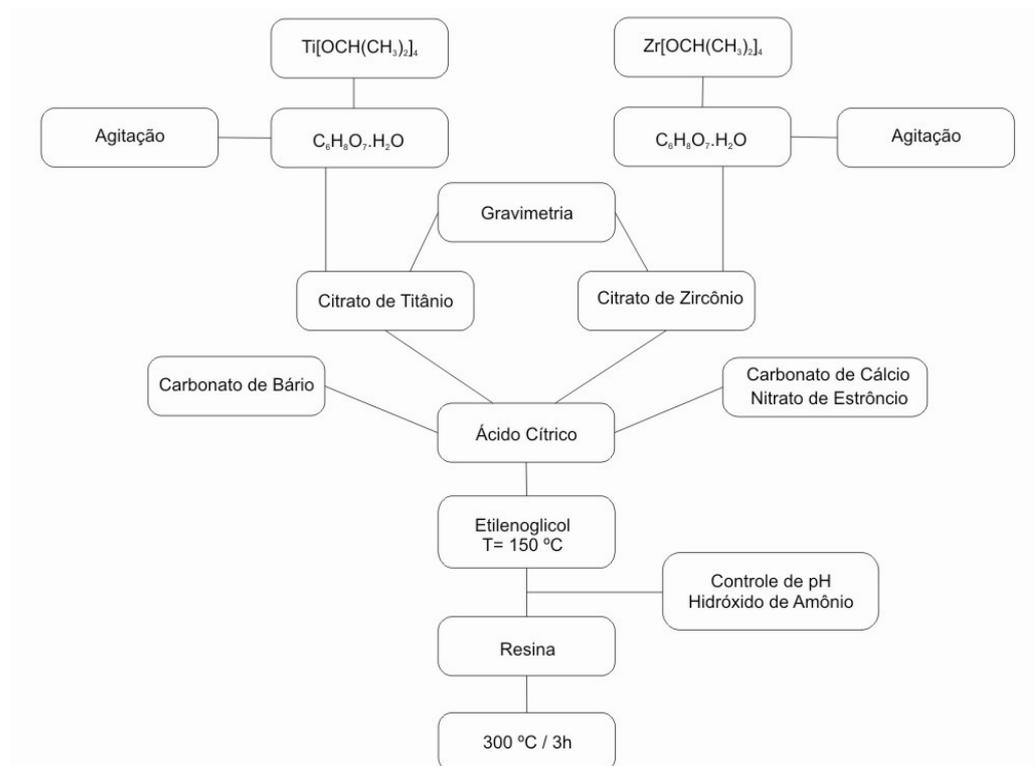


Figura 11 – Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras na forma de pó utilizada na preparação das cerâmicas dos sistemas BCZT, BSZT e BZT.

3.2 Composição e preparação das amostras cerâmicas sinterizadas de forma convencional

Três diferentes conjuntos de amostras foram preparadas através do método Pechini com o intuito de verificar o efeito da composição e do método de síntese sobre as propriedades estruturais e elétricas das cerâmicas ferroelétricas. Os sistemas cujas amostras foram preparadas foram:

- $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,5; 0,9; 0,18; 0,20; 0,22; 0,24; 0,27$) (BCZT100x),
- $\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0; 0,5; 0,9; 0,18; 0,20; 0,22; 0,24; 0,27$) (BSZT100x) e
- $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT20).

Amostras cerâmicas dos três sistemas foram preparadas através do processo de compactação do pó via pressão uniaxial seguida de sinterização em um forno convencional ou utilizando a técnica de SPS.

A sinterização convencional é descrita como um processo no qual um pó compactado é tratado termicamente de modo a formar um único sólido que apresente uma determinada resistência mecânica, principalmente medida através do valor da densidade após o processo de sinterização. Este processo é comumente denominado de sinterização no estado sólido (94).

Neste tipo de processo, as variáveis que podem ser alteradas foram:

- Temperatura final do processo e taxa de aquecimento.
- O tempo utilizado em cada etapa do processo.
- O tamanho e a distribuição das partículas do pó cerâmico.

Como mostra a Figura 12, o principal elemento do processo de sinterização convencional é a redução da energia livre superficial do sistema obtida através da redução da área superficial e das interfaces do pó compactado (crescimento de grão) ou, pela substituição da interface sólido/gás por uma de menor energia sólido/sólido (densificação). Desta forma, a combinação dos fatores como o crescimento de grão e a densificação geram mudanças estruturais que resultam na sinterização do material (95).

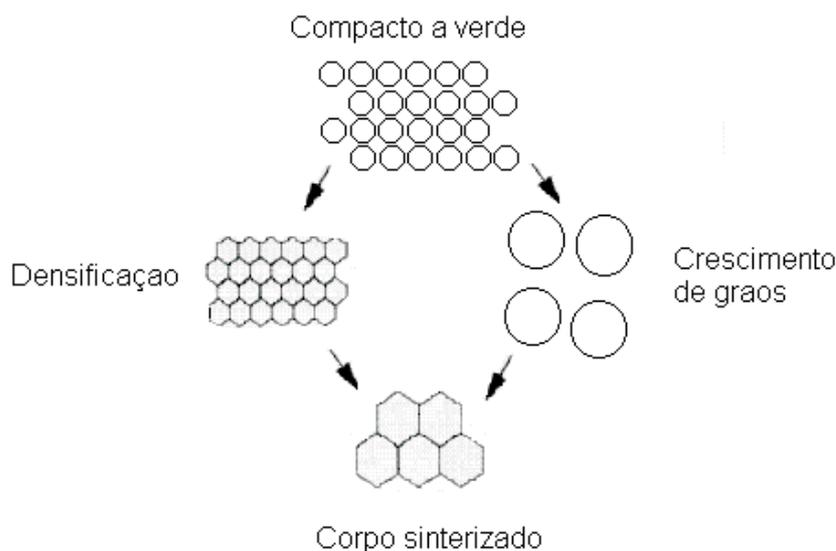


Figura 12 – Esquema do processo de sinterização de um pó compactado (95).

Utilizando este procedimento, foram preparadas amostras cerâmicas na forma de pastilhas de foram preparadas através da colocação da amostra na forma de pó

no interior de um pastilhador e iniciar o processo de pressão uniaxial com o auxílio de uma prensa de alto desempenho. A pressão aplicada para cada tipo de amostra depende do tipo de pastilhador, entretanto, é importante a obtenção de amostras com alta densidade a verde uma vez que, quanto maior esta densidade, menor é o volume de poros a ser eliminado durante o processo de sinterização e consequentemente, a amostra cerâmica obtida apresentará maior densidade final (96).

Dependendo das características do pó, do tamanho da pastilha e principalmente da espessura desejada, faz-se necessário misturar um ligante de álcool polivinílico ao pó a fim de conferir uma melhor resistência mecânica à pastilha. Este ligante é retirado antes do processo de sinterização através de um aquecimento lento até uma temperatura da ordem de 400 °C.

Neste trabalho, as amostras e sua maioria foram prensadas em pastilhadores de 6 mm de diâmetro tendo como resultado final um corpo cerâmico a verde (não sinterizado) de 6 mm de diâmetro e espessura variando entre 2 e 3 mm. A temperatura utilizada durante o processo de sinterização depende da composição de cada cerâmica. A Tabela 2 mostra os patamares de temperatura utilizados durante o processo de sinterização das diferentes amostras que foram preparadas. A taxa de aquecimento e resfriamento durante os processos de fabricação foi de 10 °C/min.

Tabela 2 – Temperatura dos patamares durante o processo de sinterização convencional das amostras cerâmicas. MO – pó preparado por mistura de óxidos, MAE – pó preparado por mistura de óxidos e submetido a um moinho de alta energia, PC – pós obtidos através do método Pechini, PCNi – pós obtidos através do método Pechini e tratados termicamente em uma atmosfera rica em nitrogênio a 600 °C e posteriormente em uma atmosfera rica em oxigênio a 600 °C (81).

| Amostra | Temperatura de sinterização (°C) |
|----------------------|----------------------------------|
| BCZT0 – 27 | 1200 |
| BSZT0 e BSZT09 | 1260 |
| BSZT18 | 1280 |
| BSZT20 | 1300 |
| BSZT22 – 27 | 1320 |
| BZT (MO-MAE-PC-PCNi) | 1300 |

As amostras na forma de pó utilizadas na preparação das amostras da série BZT foram preparadas de duas formas distintas; mistura de óxidos e método de Pechini.

Metade do pó resultante da mistura de óxidos teve o tamanho de grão diminuído por um moinho de alta energia sendo denominado BZTMAE e o restante, denominado, BZTMO, foi utilizado sem nenhum tratamento especial. Ambos os pós foram calcinados na temperatura de 1000 °C por 2 horas.

Metade da amostras na forma de pó, resultante do método dos Pechini, foi calcinada a 600 °C por 2 horas e foi denominado BZTPC. A outra metade da amostra foi submetida a um primeiro tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a 600 °C por 2 horas e um posterior tratamento a 400 °C por 2 horas em atmosfera de oxigênio a fim de não promover o crescimento excessivo do grão. Esta amostra foi denominada de BZTPC*Ni* (81).

3.3 Obtenção de amostras cerâmicas sinterizadas através da técnica de spark plasma sintering (SPS)

Recentemente, tem se procurado verificar qual a influência do tamanho de partículas sub-micrométricas nas propriedades estruturais e elétricas dos materiais cerâmicos bem como ter uma melhor compreensão a cerca dos fenômenos ainda controversos em relação aos efeitos observados nos contornos de grãos das amostras cerâmicas formadas por partículas nanométricas (21). A grande dificuldade na obtenção de amostras cerâmicas com tamanho de grãos nanométricos reside no fato de que, usando técnicas convencionais, é necessário empregar temperaturas relativamente baixas para não promover o crescimento do grão levando, entretanto, a obtenção de corpos cerâmicos com baixa densidade. Desta forma, amostras apresentando alta densidade e pequeno tamanho de grão dificilmente são obtidas através de métodos convencionais de sinterização.

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de contornar estes problemas, dentre elas pode-se destacar a técnica de sinterização por microonda (97, 98), alta pressão (99-101) e a sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering

– SPS) (79, 83- 84, 86, 102). Neste trabalho, amostras cerâmicas sinterizadas apresentando estrutura nanométrica pertencentes ao sistema BZT foram preparadas através técnica de SPS.

A técnica de SPS foi concebida em 1960, mas desenvolvida comercialmente a partir de 1990 (103, 104). Nesta técnica, uma amostra na forma de pó de baixa granulometria (pós nanométricos) é continuamente prensada em um pastilhador de carbono sob vácuo ou em atmosfera inerte, e aquecida através da passagem de um alto pulso de corrente elétrica pela amostra. Quando o pulso é aplicado nos eletrodos, descargas microscópicas entre as partículas sob pressão produzem plasma, levando a formação de amostras cerâmicas apresentando densidades relativas chegando a quase 100% do valor teórico. Um modelo esquemático da técnica de SPS é apresentado na Figura 13.

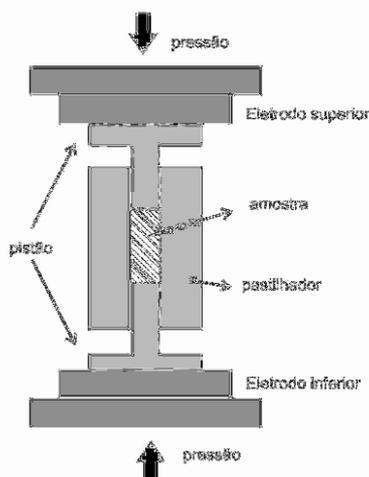


Figura 13 – Representação esquemática da técnica de SPS (21).

O equipamento utilizado na obtenção das amostras BZT foi um modelo SPS Syntex, modelo 1500A, podendo atingir uma corrente máxima de 1500 A. As amostras foram conformadas no laboratório do grupo de “Chimie Métallurgique des Terres Rares” (CMTR) do “Institute de Chimie et des Materiaux Paris-Est” (ICMPE) situado em Thiais, França. A Figura 14 mostra uma foto do sistema antes de iniciar o processo de sinterização. Neste sistema, o pó precursor é acomodado em um papel de carbono de alta pureza, posicionado em contato com as paredes do pastilhador e inicialmente compactado em uma prensa manual. Como mostra a Figura 14, este pastilhador é levado a ao equipamento de SPS onde é colocado sob a pressão de 50 MPa e mantido durante todo o procedimento. A pressão utilizada durante o

processo de sinterização é definida a partir do diâmetro do pastilhador utilizado, neste caso 8 mm.

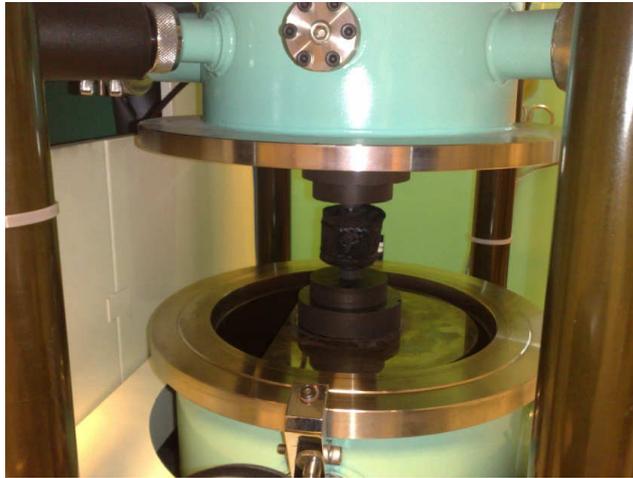


Figura 14 – Fotografia do sistema antes de ser iniciado o processo de sinterização via SPS.

A Figura 15 mostra o sistema durante o funcionamento. Para evitar uma maior degradação da máquina pela radiação gerada no processo de aquecimento, uma manta de carbono é colocada sobre o pastilhador evitando assim um maior aquecimento da câmara de vácuo.



Figura 15 – Foto do sistema (pastilhador + pistão) durante o processo de sinterização em uma temperatura superior a 1000 °C.

Pelo fato de utilizar a produção de plasma no processo de sinterização, a técnica de SPS permite a obtenção de amostras cerâmicas em um curto intervalo de tempo. Atingindo temperaturas superiores a 1400 °C em poucos minutos, uma amostra pode ser obtida em alguns minutos, tempo este muito inferior aquele utilizado no processo de sinterização convencional. O diagrama na Figura 16 ilustra

um programa típico de temperatura e tempo utilizado na obtenção das cerâmicas de composição BZT20.

Todo o processo é controlado via computador e no equipamento utilizado, a temperatura é medida de duas maneiras distintas. Em temperaturas abaixo de 1000 °C utiliza-se um termopar, enquanto para temperaturas superiores utiliza-se um pirômetro. Como pode ser verificado no diagrama da Figura 16, é necessário aquecer o sistema até 600 °C, faixa onde o pirômetro começa a atuar, e aguardar no mínimo 6 minutos para estabilização desta temperatura. Este procedimento garante o bom funcionamento do equipamento e a obtenção de valores mais corretos de temperatura.

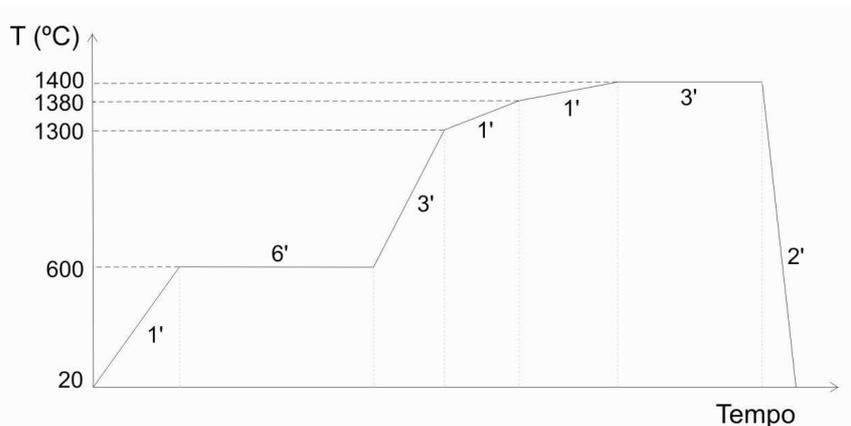


Figura 16 – Diagrama com o programa de temperatura utilizado nas amostras obtidas pela técnica de SPS.

Diversos parâmetros são coletados durante a execução do processo de sinterização, dentre eles, a voltagem, a corrente, a pressão, o vácuo, a temperatura, o valor da dilatação e a sua derivada. O controle do processo de sinterização é feito a partir da derivada da dilatação da amostra, assim, analisando este parâmetro, pode-se parar a máquina quando o processo de sinterização está concluído evitando um possível crescimento do grão. O gráfico ilustrado na Figura 17 mostra a derivada da dilatação e a curva de temperatura em função do tempo. Observa-se pelo gráfico que o processo de sinterização tem início com a retração do corpo (início do pico) e é finalizado quando o corpo para o processo de retração (final do pico), desta forma, é possível acompanhar o processo de sinterização da amostra e garantir a completa sinterização do material. Em relação à temperatura, pelo fato da máquina atingir altas temperaturas em intervalos bem curtos, faz-se necessário a diminuição

progressiva da potência aplicada a fim de não exceder a temperatura desejada durante o processo.

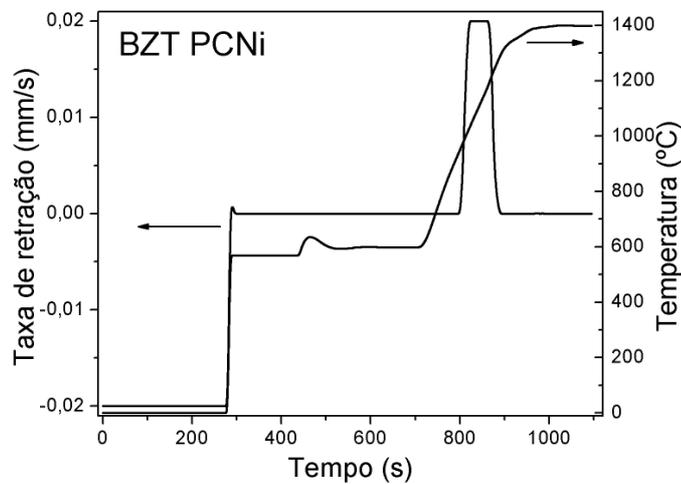


Figura 17 – Gráfico da derivada da dilatação e temperatura pelo tempo de uma amostra durante o processo de sinterização via SPS.

3.4 Técnicas de caracterização utilizadas

3.4.1 Difração de raios X

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

A fim de identificar as fases cristalinas nas amostras, os padrões de difração de raios-X de todas as amostras utilizadas durante o trabalho foram obtidos no difratômetro de raios-X de pó da Rigaku Denki do IFSC, na geometria θ - 2θ , tendo como fonte um anodo rotatório e detector de cintilação. As medidas usando a radiação K_{α} do Cu foram realizadas à temperatura ambiente com uma corrente de 100 mA e tensão de 50kV. As medidas foram realizadas no modo de varredura contínua em uma faixa angular de 20 a 90 ° em 2θ , com passos de 0,02 ° e tempo de integração de 2 segundos em amostras na forma de pó.

Medidas de difração de raios X em alta resolução foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando a linha dedicada para medidas de difração de pó (D10B-XPD). Pelo fato das medidas terem sido realizadas através da submissão de diferentes projetos de pesquisa, os comprimentos de onda de 1,23 Å e 1,37 Å foram utilizados. As medidas de alta resolução foram realizadas nas amostras na forma de pó de composição BCZT e nas amostras BSZT00, BSZT18, BSZT22 e BSZT27 do sistema BSZT. A linha XPD do LNLS permite através da utilização de um criostato a realização de medidas em temperaturas de 10 a 450 K. As temperaturas onde as medidas foram realizadas variaram de acordo com o comportamento observado das medidas elétricas em função da temperatura.

As amostras foram preparadas de modo a garantir uma distribuição homogênea de cristalitos. Assim, as amostras foram inicialmente moídas com um pistilo, misturadas em álcool isopropílico e peneiradas através de uma membrana polimérica de 5 microns. O pó peneirado foi depositado sobre o porta-amostra e pressionado por uma lâmina de vidro a fim de deixar a superfície plana.

As medidas foram realizadas com um passo em 2θ de 0,007° em um intervalo de 18 a 100° para praticamente todas as amostras. Padrões de difração nestas condições foram coletados a temperatura ambiente e em temperaturas acima e abaixo da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_{max}). Com a finalidade de estudar com maior detalhe o processo de transição de fase em algumas amostras, o difratograma de raios X foi coletado em um intervalo de ângulo 2θ onde o processo de transição de fase seria mais facilmente visualizado. Assim, foram escolhidos os intervalos de 35,7 a 36,5 ° (reflexão cúbica 200), 58,2 a 58,8 ° (reflexão cúbica 220) e 72,0 a 72,8 ° (reflexão cúbica 222).

Uma das formas de obtenção de informações quantitativas a partir de experimentos de difração de raios X é através do refinamento dos parâmetros estruturais através do método de Rietveld (105). O método consiste no refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons para obtenção de valores mais precisos dos parâmetros da estrutura cristalina. O método de Rietveld, que foi desenvolvido por H. M. Rietveld durante a década de 1960 baseia-se no cálculo dos mínimos quadrados em relação ao perfil da reflexão dos picos de Bragg (105). Inicialmente o método foi desenvolvido para a difração de nêutrons sendo posteriormente adaptado para a difração de raios X. Atualmente é um dos métodos mais utilizados no estudo da estrutura cristalina em materiais.

Uma das vantagens deste método é que ele permite refinar simultaneamente, e com grande precisão, as posições atômicas, os parâmetros de ocupação dos sítios, os parâmetros de rede, os parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), a quantidade de fase amorfa e o ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra (105). Durante o refinamento, são refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não estruturais (aqueles advindos de parâmetros instrumentais). Assim, o uso de um padrão com estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade faz-se necessário.

A partir do difratograma de raios X experimental, a estrutura é refinada de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma experimental. Isto pode ser acompanhado através de índices de qualidade denominados de, R_{exp} , R_{WP} e R_{Bragg} onde:

R_{exp} – corresponde a uma análise estatística dos dados e pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro R_{WP} .

R_{WP} – é descrito como função da media ponderada da intensidade calculada e experimental, este parâmetro indica a qualidade o refinamento.

R_{Bragg} – é descrito como função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo refinado, uma vez que a intensidade integrada está relacionada à estrutura.

Em geral, para um bom refinamento, os valores de R_{Bragg} , variam de 2 a 5 e a razão R_{WR}/R_{exp} é da ordem de 1 a 5 (105, 106).

Para fazer uso deste método, é necessário realizar uma coleta de dados de raios X de forma a se obter um difratograma com alta resolução e com alta

intensidade. Desta forma, para atingir estes objetivos, utiliza-se de coletas longas em um processo de varredura passo a passo com incrementos em 2θ tipicamente da ordem de $0,01^\circ$ ou menores.

Neste trabalho, o método de Rietveld foi realizado com o auxílio do programa GSAS (General Structure Analysis System) (107, 108). Foram utilizados como ponto de partida os arquivos cristalográficos (CIF – Crystallographic Information File) do composto BT em diferentes simetrias: Romboédrica (ICSD – 6102), ortorrômbica (ICSD – 31155), tetragonal (ICSD – 15453) e cúbica (ICSD – 27977).

3.4.2 Espectroscopia de absorção de raios X

Na espectroscopia de absorção de raios-X, um fóton de uma determinada energia atinge a amostra e é absorvido através do efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto como mostra a Figura 18. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos essa borda de absorção de **K**. A borda **L** corresponde à retirada de um elétron do nível $n = 2$ e a borda **M** corresponde ao nível $n = 3$ e assim por diante. Na verdade existem 3 bordas **L** pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}) e $2p_{3/2}$ (L_{III}). Analogamente existem 5 bordas **M**.

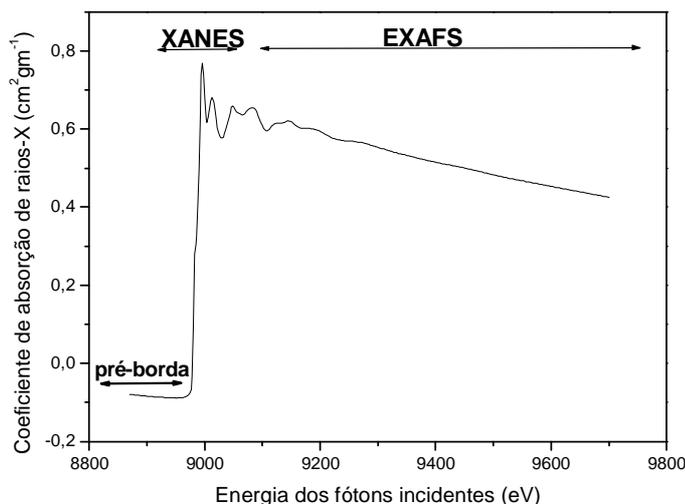


Figura 18 - Espectro de absorção de raios X na borda K do cobre metálico.

Para energias do fóton maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na Figura 18. Essas oscilações são chamadas de oscilações EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e fornecem informações sobre a estrutura atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem) em torno do átomo absorvedor.

Na Figura 18 pode ser observado as duas regiões principais do espectro: a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS. A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção. Para valores de energia logo acima da borda de absorção o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo, o espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. A análise dos dados de EXAFS segue, na maioria das vezes, um procedimento padrão e existem alguns programas dedicados a isso. Já no caso do espectro XANES, excluindo os casos de análise qualitativa ou semi-quantitativa por comparação com padrões, a análise dos espectros requer a realização de cálculos mais avançados.

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local e de médio alcance de átomos em fases condensadas. Em contraste com

métodos de difração de raios X, esta técnica não necessita de ordem a longo alcance no sistema em estudo. Através da escolha da borda de absorção adequada, essa técnica fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor, sendo possível o uso desta ferramenta nos mais variados sistemas, desde sólidos amorfos e sistemas dispersos assim como filmes finos e materiais cristalinos.

Uma descrição mais detalhada sobre a origem das oscilações EXAFS, do espectro XANES e da análise de dados são apresentadas no *Apêndice 1*.

As medidas na borda K do átomo de titânio foram realizadas na linha D04B-XAS1 no Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. A energia do anel é igual a 1,36 GeV e a corrente varia entre 150 e 240 mA. O monocromador utilizado durante os experimentos depende da energia da borda a ser analisada. Na borda do átomo de titânio foi utilizado um monocromador tipo channel-cut Si (111). As medidas foram realizadas no modo de transmissão utilizando-se câmaras de ionização como detectores. As amostras na forma de pó utilizadas nos experimentos de XAS foram obtidas a partir da moagem das pastilhas sintetizadas, O procedimento para a elaboração das membranas para a medida no modo de transmissão consiste em preparar uma suspensão do pó em álcool isopropílico e depositá-lo sobre as membranas com o auxílio de uma bomba a vácuo.

Os espectros XANES da borda K do átomo de Ti foram obtidos entre 4910 e 4960 eV com passo de 0,5 eV, entre 4960 e 5010 eV com passo de 0,3 eV e 5010 e 5200 eV com passo de 2 eV. Para garantir a reprodutibilidade dos espectros XANES, a energia do monocromador foi checada durante cada medida usando uma folha de titânio metálico.

Medidas do espectro de absorção de raios X na região de EXAFS foram realizadas na borda K do átomo de bário (~37 KeV) na linha SAMBA (Spectroscopies Applied Materials Based Absorption) do laboratório síncrotron francês SOLEIL (Source Optimisée de Lumière à Energie Intermédiaire du LURE). Devido à alta energia utilizada, as amostras foram inicialmente trituradas peneiradas em membranas de 5 micras. Em seguida, a amostra foi misturada com certa quantidade de nitreto de boro, 100 mg no total e colocada em um agitador por 10 minutos e prensada em uma prensa isostática utilizando uma pressão de 25 MPa.

Como as medidas do espectro XANES e EXAFS foram realizadas no mesmo espectro, pelo menos 2 aquisições com tempo de contagem de 2 segundos de integração nas seguintes faixas de energia foram realizada:

Tabela 3 – Intervalos em energia e o passo utilizado durante as medidas de absorção de raios X.

| Intervalo de Energia | Passo da medida (eV) |
|-----------------------------------|----------------------|
| 37000 a 37300 eV | 5 |
| 37300 a 37540 eV | 0,05 |
| 37540 eV – 38420 eV ⁻¹ | 2 |

Para realizar as comparações entre os diferentes espectros das diferentes amostras e diferentes temperaturas, os espectros XANES tiveram o *background* removido e normalizado utilizando, como unidade, o ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

A interpretação qualitativa e quantitativa dos espectros EXAFS obtidos da borda K do átomo de bário foi realizada utilizando-se os programas do pacote MAX (*Multiplatform Applications for XAFS*), desenvolvido por Michalowicz *et al.* (109) de acordo com procedimentos recomendados pelo “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*” (110). Após a remoção e normalização da absorção atômica, obteve-se a transformada de Fourier da oscilação EXAFS, sendo o sinal EXAFS $\chi(k)$ foi multiplicado por k^2 . O intervalo em k nas medidas da borda K do átomo de bário foi de 1,6 a 14 Å⁻¹. 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 das primeiras esferas de coordenação foram obtidas através da transformada inversa de Fourier no espaço de distâncias e então ajustadas utilizando a fase e amplitude de retroespalhamento teóricas obtidas a partir do programa FEFF 8.2 (111).

3.4.3 Espectroscopia de impedância

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 $Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$ (112). 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^* :

$$Z^* = Z' - iZ'' \quad (3.1)$$

onde Z' e Z'' representam a parte real e a parte imaginária, respectivamente. A admitância, Y^* :

$$Y^*(\omega) = 1/Z^*(\omega) \quad (3.2)$$

O módulo elétrico, M^* :

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (3.3)$$

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. E a permissividade, ε^* :

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega)/i\omega C_0 = 1/i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (3.4)$$

Da relação (3.4), a permissividade complexa $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{S}{d} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.5)$$

Separando a parte real e a parte imaginária na equação (3.5), obtêm-se as seguintes relações:

$$\varepsilon' = \frac{dZ''}{\omega\varepsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dZ'}{\omega\varepsilon_0 S |Z^*|^2} \quad (3.7)$$

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 μ m, sendo posteriormente limpas em ultra-som em banho de acetona. Após a limpeza, as mesmas foram secas a 100 °C em estufa. Os contatos elétricos foram pintados com tinta platina (Fabricante Heraeus Vectra) 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 entre 30 e 450 K utilizou-se um criostato com um controlador de temperatura 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.

As medidas foram realizadas utilizando uma tensão de 0,5 V nas amostras coletando a resposta nas frequências de 100, 1000, 10000, 100000 e 1000000 Hz, sendo que a temperatura variou de 30 a 450 K.

3.4.4 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 (113).

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 (espalhamento Rayleigh). Entretanto, alguns fótons, 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 (113). 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 do sistema BCZT foram realizadas 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. As amostras cerâmicas sinterizadas foram moídas para a realização de todas as medidas obtidas em função da temperatura que foram determinadas a partir das medidas das curvas de permissividade dielétrica e dos difratogramas de raios X. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e nas temperaturas de 250, 200, 150, 100, 50 e 10 K.

3.4.5 Análise microestrutural

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a microestrutura das amostras cerâmicas após o processo de sinterização. As imagens foram obtidas em um microscópio de varredura convencional (MEV – Zeiss DSM960) e um microscópio de varredura por emissão de campo (FEG-VP – Zeiss Supra 35).

As imagens foram obtidas a partir de cerâmicas fraturadas ou das amostras submetidas a um processo de polimento com lixa 2000 e pasta de diamante. As amostras cerâmicas polidas foram limpas em ultra-som e tratadas termicamente em temperaturas 50 °C abaixo da temperatura de sinterização por 15 minutos. O tamanho médio dos grãos foi estimado através do método dos interceptos de acordo com a norma da ASTM (114). Para utilizar esta metodologia, fez-se necessário a coleta de imagens de pelo menos três regiões distintas da amostra cujas informações foram utilizadas para montar um histograma da contagem versus o tamanho de grão, onde o máximo da curva em um ajuste gaussiano representa o tamanho médio de grãos e a largura a meia altura a distribuição de tamanho de grãos.

4 RESULTADOS

4.1 Estudo do efeito da composição e nas propriedades elétricas, estruturais e microestruturais

4.1.1 Amostras cerâmicas do sistema $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas através do método convencional

Como foi comentado anteriormente, nas amostras do sistema BCZT, a quantidade de bário e cálcio foi mantida constante enquanto a quantidade de titânio diminui devido à substituição do titânio pela zircônia de 0 a 27 mol %.

As amostras na forma de pó de cada uma das composições estudadas foram preparadas através do método dos precursores poliméricos. As amostras obtidas após a queima da resina a 330 °C por 8 horas foram posteriormente calcinadas a 1000 °C por 12 horas e então prensadas uniaxialmente na forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro e 2 a 3 mm de espessura. O processo de sinterização foi realizado a 1200 °C por 12 h a fim de promover uma boa densificação das amostras. A Figura 19 mostra a característica de uma das amostras desde o tratamento inicial a 300 °C até a sinterização a 1200 °C.



Figura 19 – Fotografia de uma das amostras obtidas durante as diferentes etapas do processo de preparação. Da esquerda para a direita tem-se a amostra obtida no processo de queima da resina a 300°C, amostra obtida após o processo de calcinação a 1000 °C, amostra na forma de pastilha prensada (a verde) e a amostra na forma de pastilha após sinterização a 1200 °C.

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas são apresentados na Figura 20. Observa-se que o tratamento nesta temperatura de calcinação não foi suficiente para promover um processo completo de cristalização das amostras devido a largura das reflexões do padrão de raios X e pela não observação de reflexões características das simetrias romboédrica e tetragonal em algumas das amostras. Apesar disso, é possível observar que as reflexões estão se deslocando para menores ângulos com o aumento da quantidade de Zr, indicando que o parâmetro de rede está aumentando devido ao fato do raio iônico do Zr ser maior que o raio iônico do Ti.

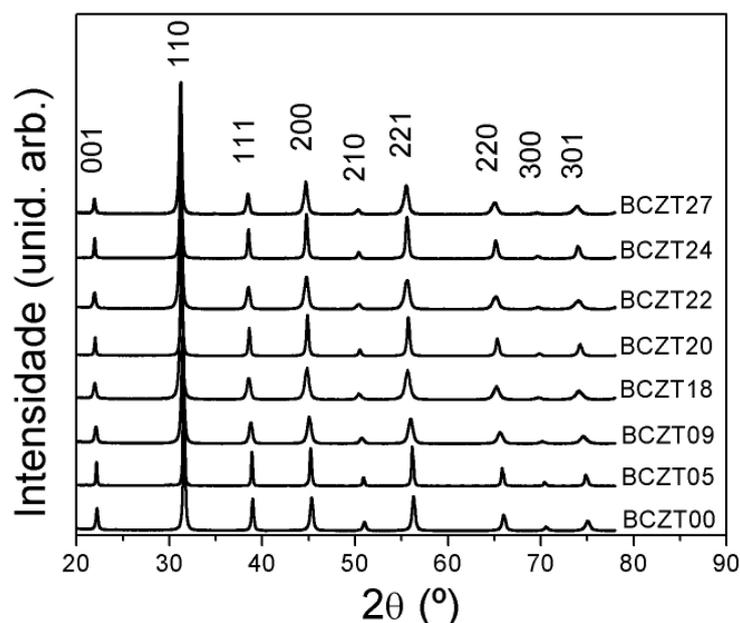


Figura 20 – Difratogramas de raios X das amostras BCZT calcinadas a 1000 °C.

A Figura 21 apresenta dos difratogramas de raios X das amostras após o processo de sinterização a 1200 °C por 12hs. Observa-se que após o processo de sinterização as amostras apresentam reflexões mais estreitas mostrando que o processo de sinterização levou a um aumento no grau de cristalização das amostras. Assim como observado na literatura, a temperatura ambiente, as amostras com $x=0,0$; 0,05 e 0,09 apresentam simetria tetragonal enquanto que as amostras com $x= 0,18$; 0,20; 0,22; 0,24 e 0,27 apresentam simetria cúbica (2, 18).

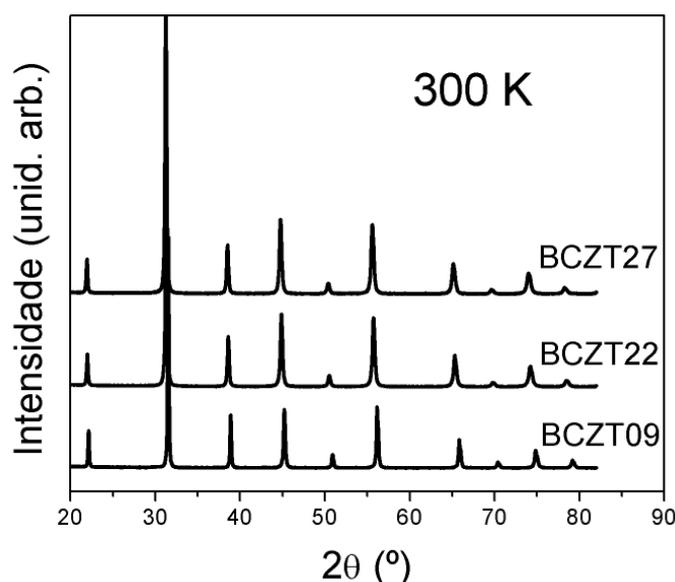


Figura 21 – Difratograma de raios X de algumas das amostras do sistema BCZT sinterizadas a 1200 °C por 12 horas.

4.1.1.1 Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional

A medida da curva de permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência pode fornecer importantes informações sobre o processo de transição de fase nos materiais ferroelétricos uma vez que todo processo de transição de fase é acompanhado de uma mudança significativa na curva de permissividade dielétrica da amostra. No caso dos materiais ferroelétricos normais, observa-se um ponto de máximo na curva de permissividade dielétrica do material quando este se aproxima da temperatura de uma transição de fase estrutural. No caso dos materiais

ferroelétricos relaxores, observa-se também um ponto de máximo que neste caso não corresponde a uma transição de fase estrutural, mas sim uma mudança no comportamento da dinâmica dos nanodomínios acima e abaixo T_m (10).

A Figura 22 apresenta as curvas da permissividade dielétrica de algumas das amostras do sistema BCZT selecionadas de modo à melhor exemplificar o comportamento observado em função da composição das amostras. As curvas de permissividade dielétrica em função da temperatura relativa às outras amostras são apresentadas no apêndice 2.

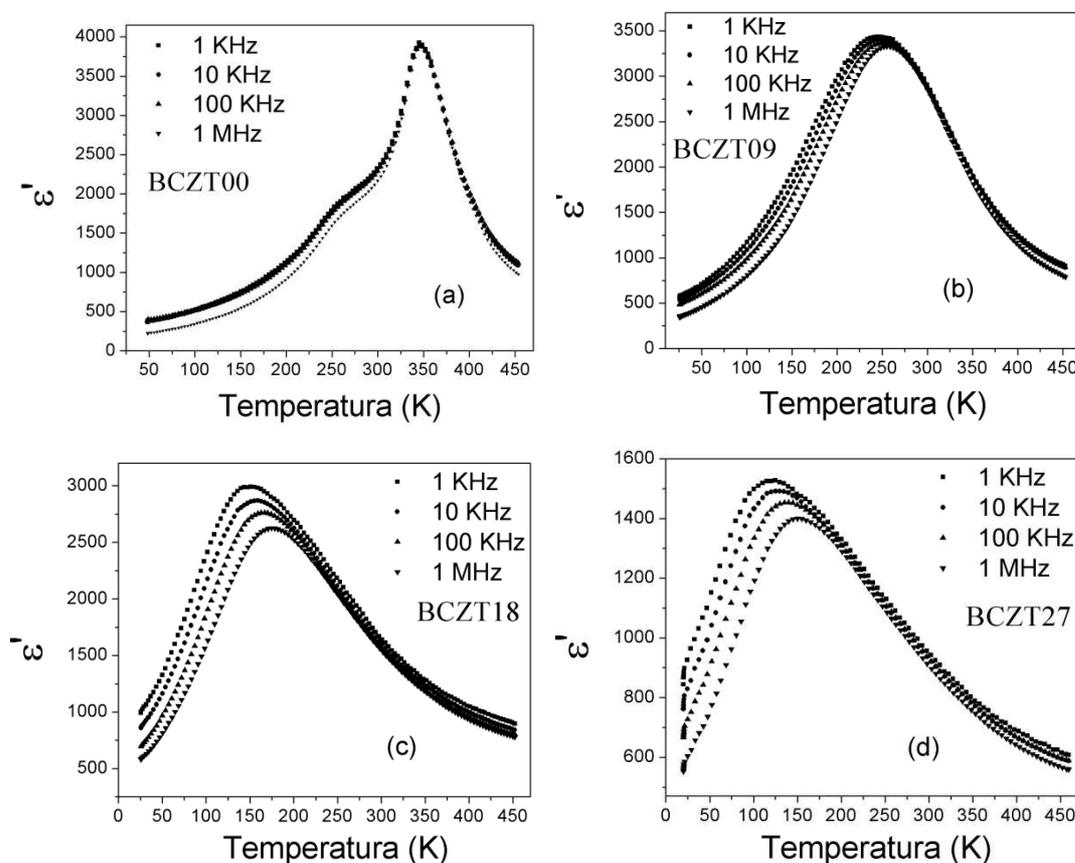


Figura 22 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura nas frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras (a) BCZT00, (b) BCZT09, (c) BCZT18, (d) BCZT27.

A curva de permissividade dielétrica da Figura 22(a) referente à amostra BCZT00 mostra a presença de dois máximos, um menos definido em 260 K e um mais bem definido em 345 K. O máximo em 260 K está relacionado à transição de fase de uma estrutura ortogonal para uma estrutura tetragonal enquanto o máximo localizado em 345 K está relacionado à transição de fase da estrutura tetragonal para a estrutura cúbica (29, 41).

Através da análise das curvas de permissividade apresentadas nas Figura 22 é possível constatar que com o aumento da quantidade de Zr, ocorre um deslocamento do máximo da permissividade dielétrica (T_{\max}) para menores temperaturas partindo de um valor de 345 K (BCZT00) para 137 K para a amostra BCZT27. De acordo com a literatura, a diminuição da temperatura de máximo com o aumento da substituição de zircônio está relacionada com a desordem composicional acarretada pela substituição do Ti^{+4} por Zr^{+4} na matriz e também pela contribuição da diferença entre os raios iônicos do Zr^{+4} e do Ti^{+4} (1, 7). A Tabela 4 apresenta o valor da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_{\max}) de todas as amostras caracterizadas.

É possível também observar que quando $x \geq 0,18$, a curva de permissividade em função da temperatura apresenta uma dependência com frequência (115, 116). À medida que a quantidade de zircônia aumenta, a curva torna-se mais difusa e ocorre uma dependência do máximo da permissividade com a frequência a medida que a temperatura aumenta. Este aumento da difusividade da curva de permissividade e a dependência com a frequência em função da temperatura é típico de materiais ferroelétricos relaxores e, segundo a literatura, ocorre devido a flutuação composicional da amostra levando ao surgimento de regiões com fases ferroelétricas de diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase. Quanto ao deslocamento da temperatura de máximo com a frequência (dispersão dielétrica), esta ocorre devido ao fato de que, quando aplicado um campo elétrico alternado, os dipolos elétricos têm que seguir a orientação deste campo aplicado. No entanto, nos relaxores, os dipolos elétricos não conseguem seguir instantaneamente o campo elétrico aplicado devido a efeitos inerciais, gerando uma diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do sistema. Este processo torna-se visível sob a forma de uma dispersão dielétrica (117).

Conforme foi apresentando no capítulo 2, os materiais denominados de ferroelétricos relaxores não seguem a lei de Curie Weiss para valores acima de T_{\max} , exceto para valores de temperatura acima de um valor denominado de temperatura de Burns, T_B . A título de exemplo, a Figura 23 apresenta o inverso da curva de permissividade em função da temperatura para a amostra BCZT18. É possível observar na Figura 5 que abaixo da temperatura de Burns (T_B), o comportamento

com a temperatura não pode ser descrito pela lei de Curie-Weiss. Para esta amostra, o valor de T_B é da ordem de 320 K.

Outro parâmetro importante utilizado na classificação dos materiais ferroelétricos relaxores é o valor da constante γ que pode ser obtido a partir do ajuste das curvas de permissividade através da equação de Curie-Weiss modificada apresentada no capítulo 2. Fazendo um gráfico de $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ vs $\ln(T-T_{\max})$ (Eq 2.2), onde ε' é a permissividade dielétrica, ε_{\max} é o máximo da permissividade dielétrica, T é a temperatura e T_{\max} é o temperatura em ε'_{\max} , é possível obter o valor de γ . A Figura 24 apresenta, a título de exemplo, esse ajuste para a amostra BCZT18. A análise dos valores de γ das demais amostras classificadas como relaxoras, apresentado na Tabela 4 indica claramente uma tendência do aumento no grau do caráter relaxor à medida que os íons de Zr^{4+} substituem os íons de Ti^{+4} .

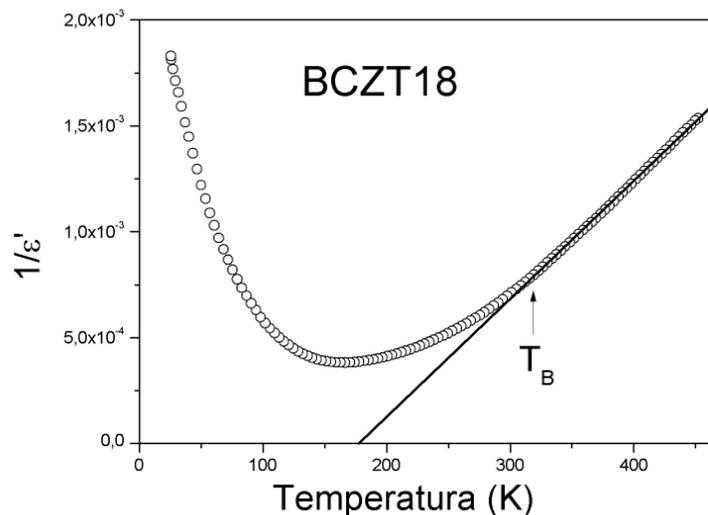


Figura 23 – Inverso da curva de permissividade em função da temperatura para a amostra BCZT18 medida a 100 kHz. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida corresponde a reta obtida a partir da equação que descreve a lei de Curie-Weiss.

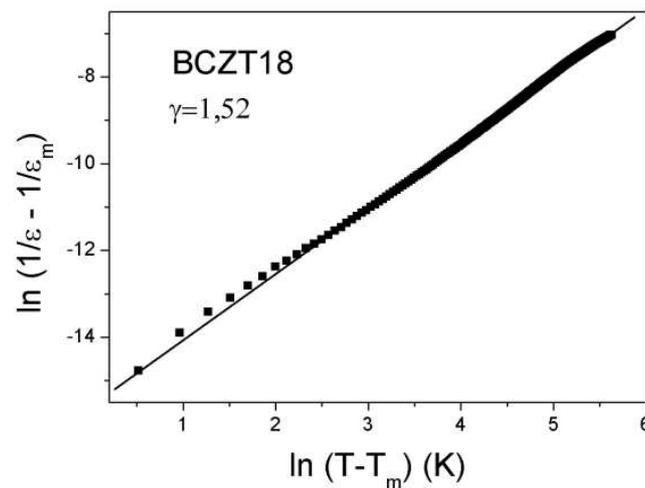


Figura 24 – Gráfico de $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max})$ vs $\ln(T-T_{\max})$ para a amostra BCZT18. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida a simulação utilizando a equação 2.2. Que se refere a Equação de Curie Weiss modificada

Outros parâmetros, como o grau de difusividade e o comportamento da relaxação podem também fornecer importantes informações sobre os materiais relaxores. O grau de difusividade de uma transição de fase pode ser descrita pelo parâmetro empírico (ΔT_{dif}) e o comportamento da relaxação pode ser caracterizado através do parâmetro (ΔT_{relax}), são definidos como:

$$\Delta T_{\text{dif}} = T_{0,9 \epsilon_m (100 \text{ kHz})} - T_{\epsilon_m (100 \text{ kHz})} \quad (4.1)$$

$$\Delta T_{\text{relax}} = T_{\epsilon_m (1 \text{ MHz})} - T_{\epsilon_m (1 \text{ kHz})} \quad (4.2)$$

onde $T_{0,9 \epsilon_m (100 \text{ kHz})}$ e $T_{\epsilon_m (100 \text{ kHz})}$ representam, respectivamente, a temperatura correspondendo a 90% do máximo da permissividade (ϵ_m) no lado direito da curva e T_{\max} para a medida a 100 kHz, enquanto que $T_{\epsilon_m (1 \text{ MHz})}$ e $T_{\epsilon_m (1 \text{ kHz})}$ correspondem às temperaturas de máximo (T_{\max}) obtidas respectivamente das curvas medidas em 1 MHz e 1 kHz. Os valores de ΔT_{dif} e ΔT_{relax} são também apresentados na Tabela 4 e indicam que o aumento da adição de Zr^{+4} na matriz do BT induz e aumenta tanto a difusividade quanto o grau do comportamento relaxor em bom acordo com os outros parâmetros determinados anteriores.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir das curvas de permissividade dielétrica e a partir do ajuste linear das curvas da permissividade dielétrica pela lei de Curie-Weiss modificada: Temperatura de máximo da constante dielétrica (T_{\max}), comportamento da relaxação (ΔT_{relax}), grau de difusividade (ΔT_{dif}) e o parâmetro crítico γ para as composições do sistema BCZT.

| Amostra | T_{\max} (K) | ΔT_{relax} (K) | ΔT_{dif} (K) | γ |
|---------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|----------|
| BCZT00 | 345 | | 17 | - |
| BCZT05 | 283 | | 29 | - |
| BCZT09 | 264 | | 30 | - |
| BCZT18 | 174 | 25,8 | 37 | 1,5 |
| BCZT20 | 172 | 28,5 | 59 | 1,6 |
| BCZT22 | 138 | 29,1 | 61 | 1,6 |
| BCZT24 | 141 | 31,2 | 62 | 1,7 |
| BCZT27 | 137 | 33,6 | 64 | 1,8 |

Os parâmetros apresentados na Tabela 4, grau de difusividade, comportamento da relaxação e o parâmetro crítico γ , mostram que o comportamento das propriedades elétricas das amostras do sistema BCZT apresenta-se de maneira similar aos encontrados na literatura em amostras apresentando composições similares. Entretanto, em amostras de mesma composição, os valores das temperaturas de máximo da permissividade dielétrica são inferiores aos encontrados na literatura (~ 50 °C) (2, 26, 52, 53, 75). É provável que esta diferença na temperatura de máximo possa estar relacionada a diferenças entre as composições e ao processo empregado na síntese dos materiais, neste caso, o método dos precursores poliméricos.

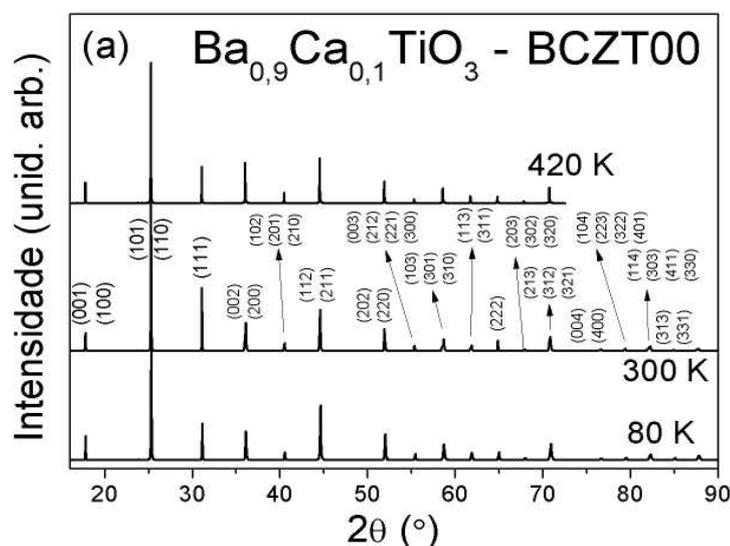
4.1.1.2 Análise por DRX das cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional

Com o objetivo de melhor identificar os processos de transição de fase estrutural em função da temperatura nas amostras BCZT e verificar se algumas das amostras caracterizadas como ferroelétricas relaxoras apresentam o processo de

transição de fase espontânea, medidas de difração de raios X em alta resolução foram realizadas em função da temperatura.

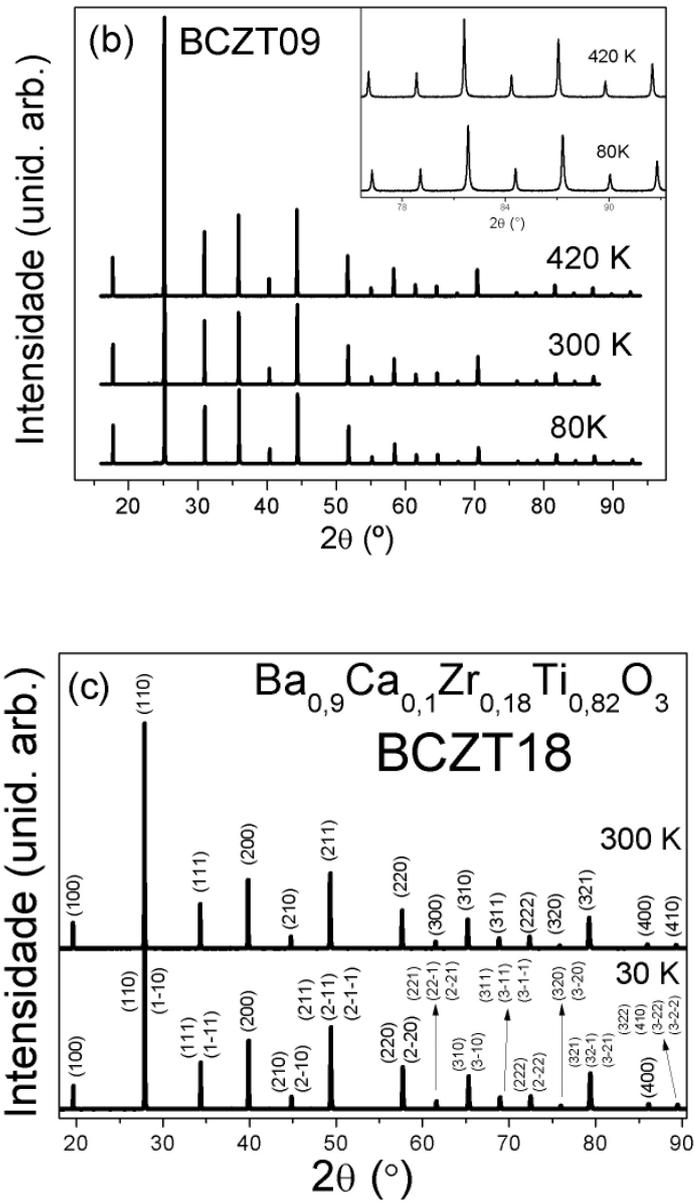
Pelo fato das medidas de difração de raios X serem em alta resolução, a coleta de cada difratograma foi realizada em 6,5 horas não permitindo a coleta de difratogramas completos em um grande número de temperaturas. Assim, optou-se por fazer a coleta de difratogramas completos em temperaturas acima e abaixo da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_{max}) e nos casos em que foi observada a existência de um processo de transição de fase, foram realizadas medidas em um menor intervalo do padrão de raios X de modo a obter informações mais detalhadas do processo de transição de fase. Para as amostras BCZT0, BCZT5 e BCZT09 foram coletados difratogramas de raios X completos (18 a 100 em 2θ) em 3 temperaturas (80 K, 300 K e 420 K) enquanto para as outras amostras (BCZT18 \rightarrow BCZT27) foram coletados dados completos de DRX em 30 K e 300 K. Foram realizadas medidas dos padrões de difração de raios-X entre 18 e 100° (2θ) com passo de 0,007°. As temperaturas onde os dados foram coletados foram selecionadas a partir das medidas de permissividade dielétrica.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras que apresentaram mudanças mais significativas em função da temperatura. Para facilitar a visualização, as reflexões foram indexadas somente em um dos difratogramas. O padrão de difração da amostra BCZT00 coletado a 300 K corresponde à fase tetragonal enquanto que o difratograma da amostra BCZT18 coletado em 30 e 300 K correspondem respectivamente à fase romboédrica e cúbica.



Continua...

Continuação...



Continua...

Continuação...

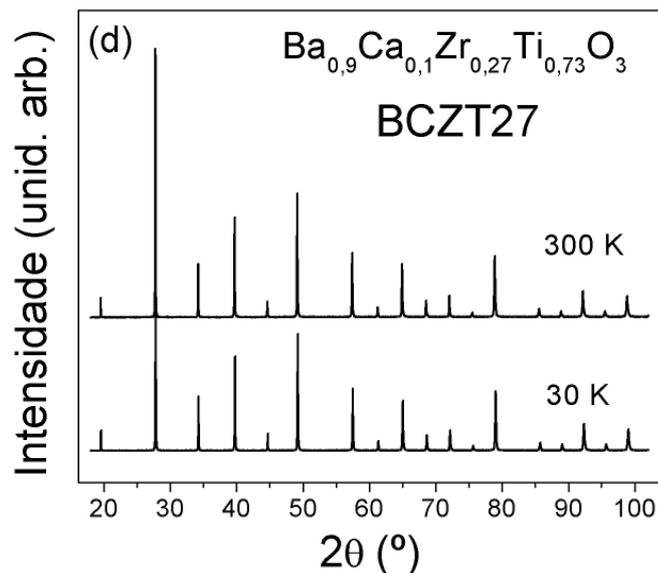


Figura 25 – Difratogramas de raios X das amostras BCZT coletados em diferentes temperaturas: a) BCZT00, b) BCZT09, c) BCZT18 e d) BCZT27.

É possível observar na Figura 25 que os difratogramas apresentam uma boa intensidade e que as reflexões estão bem definidas. Observa-se também através do anexo na Figura 25b que a diminuição da temperatura leva a um deslocamento dos picos de difração para altos ângulos pelo fato da cela unitária sofrer uma contração com a diminuição da temperatura.

Baseado nos dados da literatura e a partir da indexação dos picos de difração de raios X foi possível caracterizar os processos de transição de fase nas amostras BCZT0, BCZT5, BCZT09 e BCZT18. No caso da amostra BCZT00, nas três temperaturas em que foram medidos os difratogramas completos, observou-se três estruturas; a 80 K, a amostra apresentou a estrutura romboédrica grupo espacial R3m, a 300 K a amostra apresentou a estrutura tetragonal grupo espacial P4mm e em 420 K, a amostra apresentou a estrutura cúbica, grupo espacial Pm-3m. Tanto a amostra BCZT05 como BCZT09 apresentam duas estruturas distintas nas temperaturas medidas, em 80 K as amostras apresentaram uma estrutura romboédrica e a 300 K e 420 K ambas as amostras apresentaram uma estrutura cúbica. Este resultado mostra que a medida que a quantidade de zircônia aumenta, a temperatura de transição de fase de cúbica para tetragonal diminui enquanto que de tetragonal para ortorrômbica e de ortorrômbica para romboédrica aumentam fazendo com que em certas composições, somente um processo de transição de

fase seja observado. A amostra BCZT18 por sua vez apresentou um processo de transição de fase de uma estrutura romboédrica a 30 K para uma estrutura cúbica a 300 K.

O refinamento dos padrões de difração foi realizado com auxílio do programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS) (107, 108) utilizando como ponto de partida para o refinamento as informações cristalográficas obtidas a partir do banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Simetrias utilizadas como ponto de partida nos refinamentos do método de Rietveld.

| Simetria | Grupo Espacial | Número do ICSD | Referência |
|--------------|----------------|----------------|-----------------------------------|
| Cúbica | Pm-3m | 27977 | Wittels M.C., <i>et all</i> (118) |
| Tetragonal | P4mm | 15453 | Evans H.T.(119) |
| Ortorrômbica | Amm2 | 31155 | Shirane G., <i>et all</i> (120) |
| Romboédrica | R3m:r | 6102 | Hewat A.W. (121) |

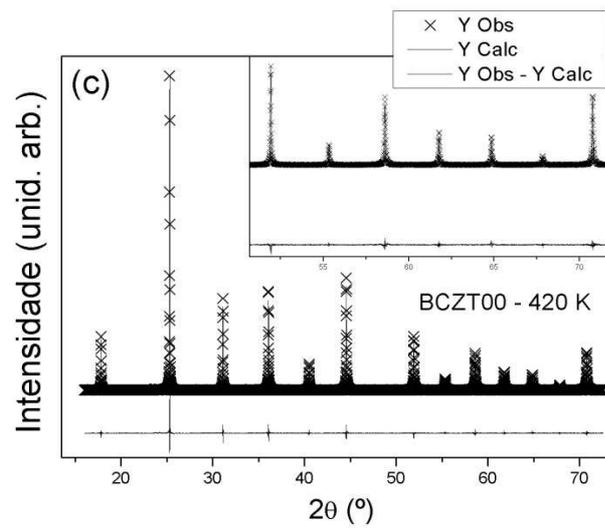
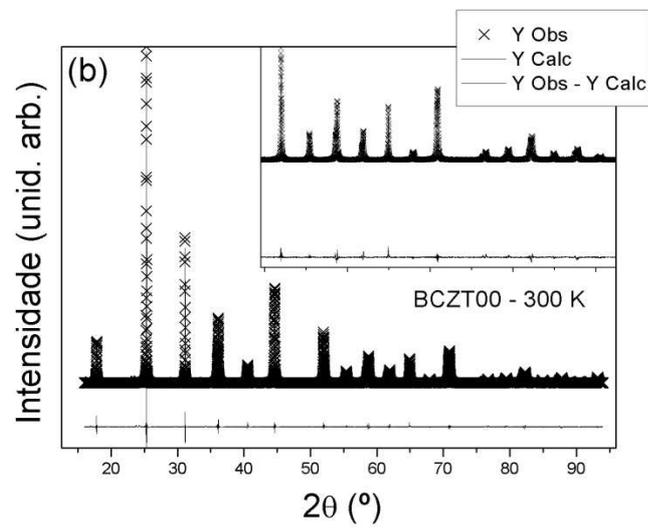
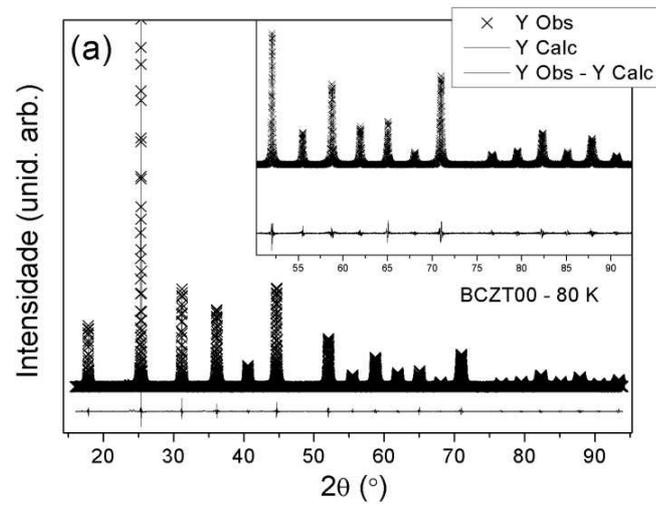
Para iniciar o refinamento foi necessário inserir um modelo estrutural no programa que serviu como ponto de partida para o ajuste das posições atômicas, da simetria e dos parâmetros de rede. Este modelo foi inserido a partir de um arquivo CIF (Crystallographic Information File) onde definiu-se a fase utilizada no início do refinamento, foram adicionados os parâmetros instrumentais e o difratograma da amostra foi refinado. Os parâmetros instrumentais foram obtidos a partir do refinamento de uma amostra padrão (normalmente silício ou LaB₆ coletados em alta-resolução) e fornece informações sobre equipamento e do feixe de raios X utilizado como o alargamento instrumental, polarização, comprimento de onda entre outros fatores. O próximo passo foi corrigir os fatores devido ao espalhamento anômalo dos elementos da amostra em relação ao comprimento de onda utilizado através do programa Fprime (122). O passo final consistiu em refinar os parâmetros de rede, as posições atômicas, os parâmetros térmicos e a orientação preferencial.

O resultado final do refinamento das amostras BCZT é apresentado na Tabela 6. Apesar de diferentes simetrias terem sido testadas, nesta tabela são apresentados somente os resultados que apresentaram os melhores coeficientes de confiabilidade, ou seja, aqueles refinamentos que apresentaram os melhores valores de R_{Bragg} e χ^2 que é igual a $(R_{\text{WP}}/R_{\text{exp}})$.

Tabela 6 – Parâmetros estruturais e de qualidade obtidos a partir do refinamento dos padrões de raios X através do método de Rietveld. T(K) refere-se à temperatura de medida.

| Amostra | Grupo Espacial | T (K) | R_{Bragg} | R_{exp} | $(R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$ | a (Å) | c (Å) | α (°) |
|---------|----------------|-------|--------------------|------------------|------------------------------------|----------|---------|--------------|
| BCZT00 | R3m:r | 80 | 4,0 | 11,5 | 3,25 | 3,99617 | - | 89,996 |
| | P4mm | 300 | 4,2 | 10,4 | 1,27 | 3,99862 | 4,01028 | - |
| | Pm-3m | 420 | 4,7 | 15,8 | 4,70 | 4,00500 | - | - |
| BCZT05 | R3m:r | 80 | 3,8 | 12,5 | 2,11 | 4,00668 | - | 89,975 |
| | Pm-3m | 300 | 1,7 | 8,1 | 1,23 | 4,01154 | - | - |
| | Pm-3m | 420 | 4,5 | 13,4 | 3,15 | 4,01604 | - | - |
| BCZT09 | R3m:r | 80 | 4,6 | 8,7 | 2,09 | 4,01545 | - | 89,991 |
| | Pm-3m | 300 | 2,7 | 9,1 | 3,03 | 4,02101 | - | - |
| | Pm-3m | 420 | 1,5 | 8,3 | 2,35 | 4,022589 | - | - |
| BCZT18 | R3m:r | 30 | 2,7 | 9,7 | 2,94 | 4,03620 | - | 89,992 |
| | Pm-3m | 300 | 3,1 | 11,1 | 2,68 | 4,04207 | - | - |
| BCZT20 | Pm-3m | 30 | 2,6 | 9,2 | 1,73 | 4,03565 | - | - |
| | Pm-3m | 300 | 2,4 | 9,10 | 1,80 | 4,04119 | - | - |
| BCZT22 | Pm-3m | 30 | 1,6 | 9,2 | 1,62 | 4,04211 | - | - |
| | Pm-3m | 300 | 1,0 | 9,7 | 1,46 | 4,04903 | - | - |
| BCZT24 | Pm-3m | 30 | 2,0 | 8,7 | 2,96 | 4,04595 | - | - |
| | Pm-3m | 300 | 1,7 | 10,0 | 3,27 | 4,05199 | - | - |
| BCZT27 | Pm-3m | 30 | 4,8 | 11,1 | 3,86 | 4,05179 | - | - |
| | Pm-3m | 300 | 4,2 | 11,0 | 3,64 | 4,05746 | - | - |

Uma comparação do padrão de raios X experimental e teórico das amostras BCZT0 e BCZT27 coletados em diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 26. Os gráficos referentes às outras amostras são apresentados no apêndice 3. Através da curva que foi gerada pela diferença entre o espectro experimental e teórico é possível observar que os refinamentos apresentam uma boa qualidade. De maneira geral, observou-se ao final do refinamento que os parâmetros de qualidade apresentam valores típicos de um bom refinamento, ou seja, R_{Bragg} menores que 5 %.



Continua...

Continuação...

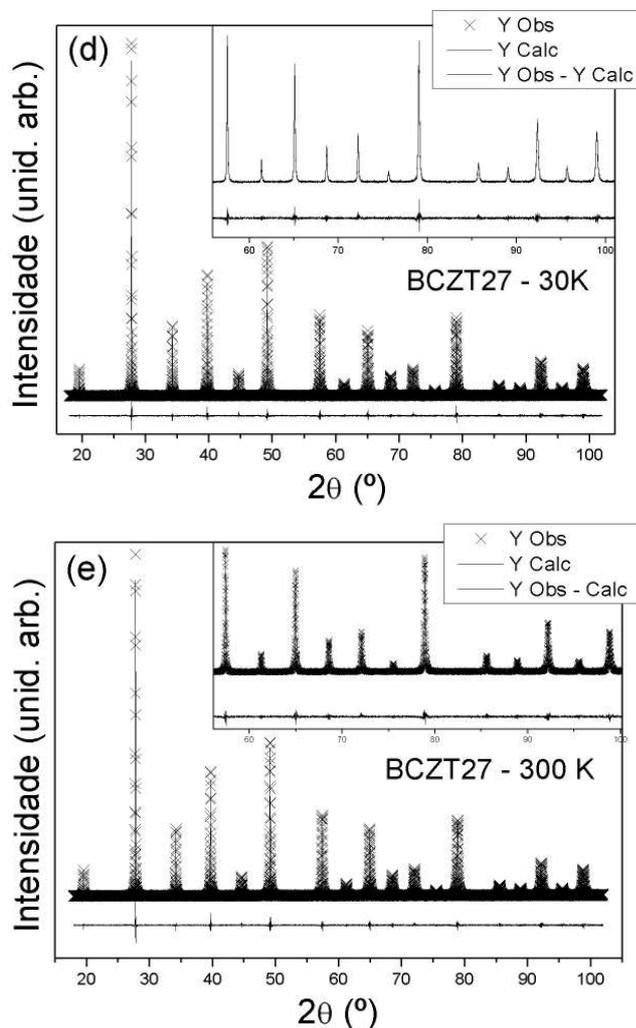


Figura 26 – Difratogramas de raios X experimental (+) e calculado (linha sólida) das amostras BCZT00 e BCZT27 coletados a diferentes temperaturas. A diferença entre os dois padrões é apresentada na parte de baixo da figura.

A presença de três processos transição de fase na amostra BCZT00 e de dois processos de transição de fase nas amostras BCZT05 e BCZT09 estão em bom acordo com os dados obtidos por Ravez e colaboradores quando do estudo do sistema BCZT (2, 26, 123). Em relação aos parâmetros de rede, observa-se um aumento em função da temperatura que pode ser explicado pela expansão da rede à medida que a temperatura aumenta e também devido a substituição do Ti^{+4} ($R_{\text{Ti}} = 1,76 \text{ \AA}$) pelo Zr^{+4} que apresenta um raio atômico maior ($R_{\text{Zr}} = 2,06 \text{ \AA}$).

No caso da amostra BCZT18, somente através da análise dos padrões de raios-X apresentados na Figura 25c não foi possível identificar a existência de um processo de transição de fase. Entretanto, o resultado do refinamento dos padrões

de raios X coletados a 300 e 30 K através do método de Rietveld mostrou que ocorre um processo de transição de fase da cúbica para a fase romboédrica com a diminuição da temperatura. Através das medidas elétricas foi observado que a amostra BCZT18 apresenta um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor e assim, não deveria apresentar um processo de transição de fase estrutural quando da passagem pela temperatura de máximo da curva de permissividade dielétrica.

A observação de um processo de transição de fase estrutural de um material no estado relaxor para um material ferroelétrico normal como neste caso tem sido atribuída a um processo de transição de fase espontâneo, ou seja, sem a presença de um campo elétrico externo (2, 52, 55). Daí e colaboradores atribuíram a observação de um processo semelhante em amostras de composição PLZT (La/Zr/Ti igual 12/40/60, 18/20/80 e 24/0/100) a uma evolução dos nanodomínios ferroelétricos para domínios em escala microscópica (55).

Ravez e colaboradores também observaram este processo de transição de fase espontânea no sistema BCZT (2, 26, 123). Entretanto, os autores observaram que o processo ocorre para uma composição contendo 22 mol % de zircônia enquanto em nosso caso isso, foi observado na amostra contendo 18 mol % de zircônia. Esta diferença, como foi salientado anteriormente, pode estar relacionada à diferença na composição das amostras ou na metodologia de síntese utilizada. A maior diferença em relação ao trabalho realizado por Ravez é que no nosso caso as medidas foram realizadas em alta resolução enquanto no trabalho de Ravez nenhuma informação foi fornecida.

A fim de determinar com uma maior precisão em qual temperatura estaria ocorrendo os processos de transição de fase observados nas amostras BCZT, medidas de raios X foram realizadas em intervalos de 2θ onde as mudanças de estrutura poderiam ser mais facilmente observadas. Assim, difratogramas de raios X foram coletados em intervalos de 20 a 40 K em um intervalo 2θ que continha as reflexões (002) e (200) características da estrutura tetragonal, reflexão (200) característica da estrutura romboédrica, reflexão (2-22) e (222) referentes à estrutura ortorombica e (222) referente a estrutura cubica.

A Figura 27 apresenta a variação do padrão de raios X da amostra BCZT00 em função da temperatura entre 35,6 e 36,6°. Com a diminuição da temperatura de

450 para 300 K, observa-se um desdobramento da reflexão cúbica (200) em duas reflexões, (002) e (200), características da estrutura tetragonal. A diminuição para 210 K leva ao aparecimento de duas reflexões superpostas e levemente deslocadas, (220) e (004), características da estrutura ortorrômbica. Finalmente, em temperaturas inferiores a 80 K, observou-se somente a reflexão (200), característica da estrutura romboédrica.

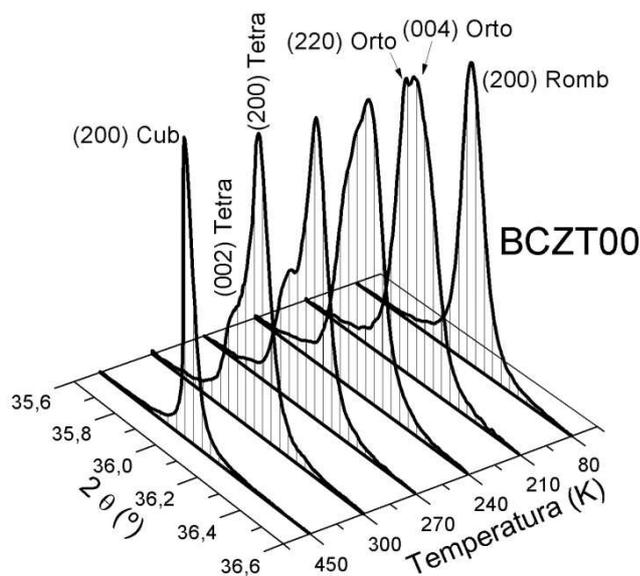


Figura 27 – Padrão de raios X da amostra BCZT0 no intervalo de 35,6 a 36,6 em função da temperatura. Cub= cúbico, tetra= tetragonal, orto= ortorrômbico e romb= romboédrico.

Procedimento semelhante foi adotado para as amostras do sistema BCZT. A título de exemplo, a Figura 28 apresenta o difratograma das amostras BCZT18 e BCZT22 no intervalo entre 72 e 72,8°. A escolha deste intervalo em 2θ deve-se ao fato que, conforme os resultados do refinamento, este intervalo de 2θ apresenta mudança significativa das reflexões quando de um processo de transição de fase de uma estrutura romboédrica para cúbica. O refinamento pelo método de Rietveld mostrou que a 30 K a amostra BCZT18 apresenta uma simetria romboédrica e assim, um desdobramento na reflexão (222) nesta temperatura é esperado. Apesar da escolha de um intervalo de 2θ mais adequado, como mostra a Figura 10a, o processo de transição de fase não foi observado. Em relação à amostra BCZT22 (Figura 28b), em bom acordo com o resultado do refinamento que mostrou que entre 300 e 30 K a estrutura permanece como sendo cúbica, não foi observada qualquer alteração na forma da reflexão (222) com a temperatura.

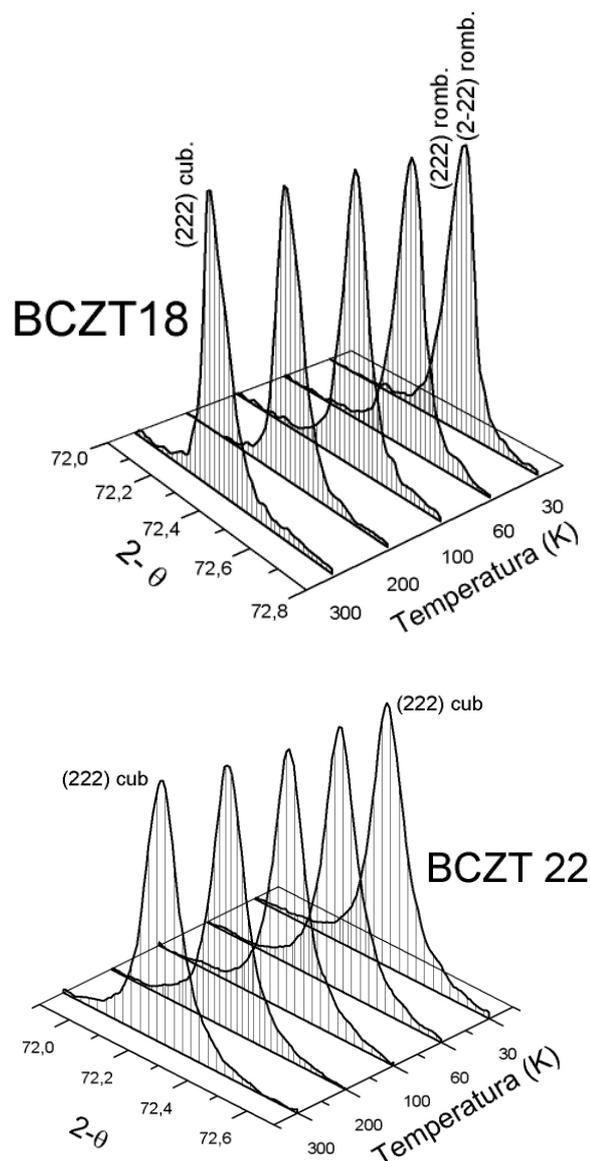


Figura 28 – Evolução da reflexão (222) com a da temperatura para as amostras (a) BCZT18 e (b) BCZT22. Cub= cúbico e romb= romboédrico.

A análise dos dados de difração de raios X possibilitou a determinação da estrutura de cada uma das amostras em função da temperatura e os resultados obtidos estão em bom acordo com as propriedades elétricas observadas nestas amostras. No que tange a amostra BCZT18, a medida elétrica mostrou que esta amostra apresenta um comportamento típico de uma amostra ferroelétrica relaxor e assim, nenhum processo de transição de fase estrutural deveria ser observado. Entretanto, apesar de que a análise qualitativa dos dados de DRX não permitirem a visualização de um processo de transição estrutural nesta amostra, a análise quantitativa através do refinamento de Rietveld mostrou uma mudança de fase de cúbica detectada acima de T_{\max} para romboédrica a 30 K. Assim, a presença deste

processo de transição de fase mostra a existência de um processo de transição de fase espontânea nesta amostra. No entanto, os resultados de DRX mostraram que o grau de distorção em relação à fase cúbica é muito pequeno se comparado ao grau de distorção observado, por exemplo, na fase BaTiO_3 romboédrica (121). Na fase romboédrica do composto BaTiO_3 , o ângulo responsável pela distorção apresenta um valor de $\alpha = 89,85^\circ$. Na amostra BCZT18, esse ângulo apresentou um valor $\alpha = 89,992^\circ$, ou seja, observa-se que a distorção nesta amostra na fase romboédrica é bem menor que a amostra de BT já que o ângulo para as amostras cúbicas é de $\alpha = 90^\circ$. Apesar da amostra BCZT18 apresentar uma baixa distorção quando comparada com a estrutura da fase BT, o refinamento do mesmo difratograma considerando uma estrutura cúbica resultou em parâmetros de qualidade inferiores mostrando que a estrutura não pode ser considerada cúbica.

Tendo em vista os resultados das medidas elétricas e estruturais obtidos, a Figura 11 apresenta uma proposta de diagrama do caráter ferroelétrico e dos processos de transição de fase estrutural para as amostras do sistema BCZT em função de sua composição.

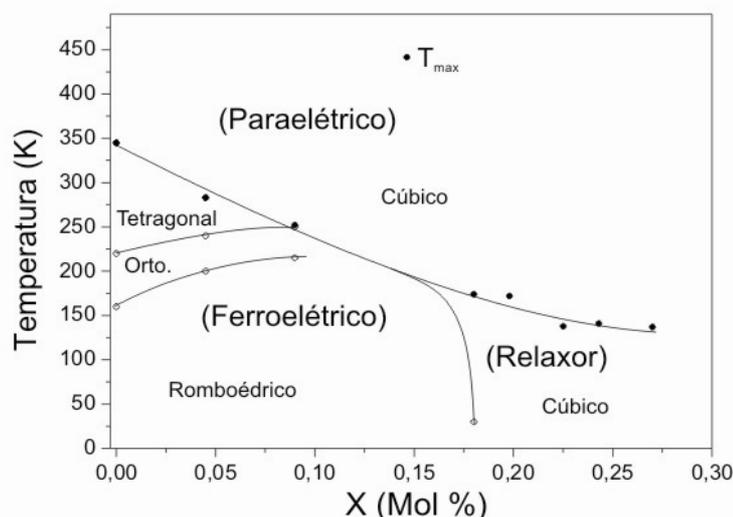


Figura 29 – Comportamento frente ao caráter ferroelétrico e ao processo de transição de fase estrutural nas amostras $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

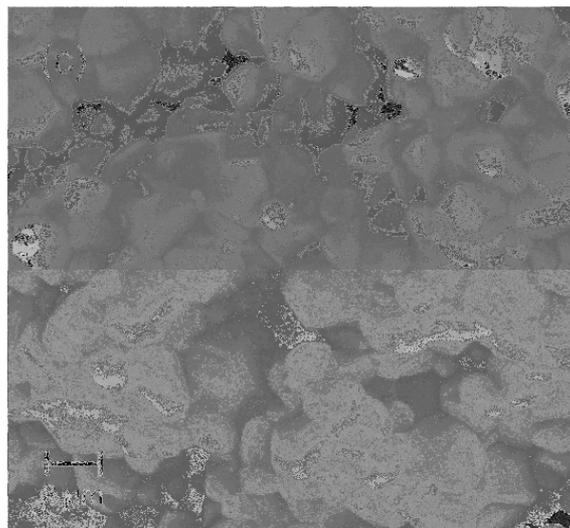
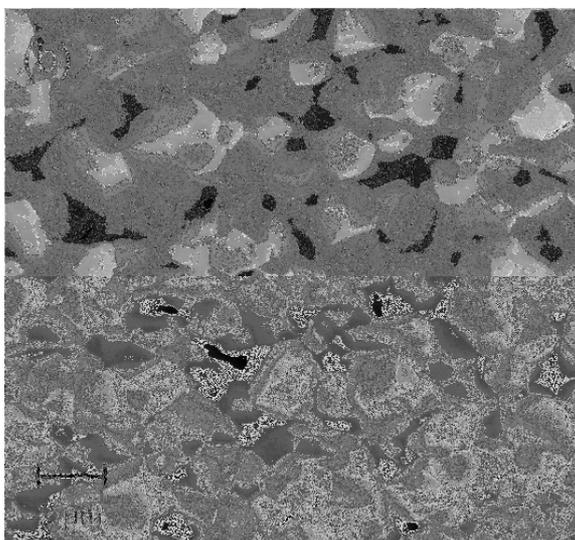
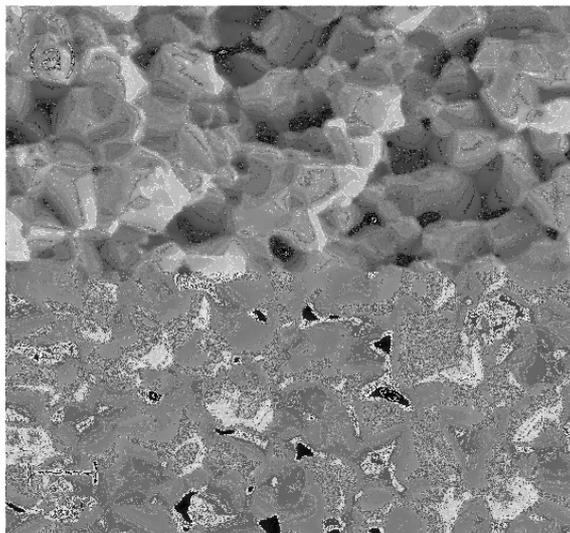
Um diagrama similar foi proposto por Ravez e colaboradores onde o processo de transição de fase espontânea foi também observado na amostra apresentando uma amostra contendo 22 mol % de zircônia (2, 26, 52). Além disso, em relação a este mesmo trabalho, foi observada uma diferença de aproximadamente 60 K nas temperaturas onde ocorrem os processos de transição de fase de algumas das

amostras. No caso da amostra BCZT00, de acordo com o trabalho de Ravez, a transição de fase ferro-paraelétrica ocorre em 410 K enquanto a amostra aqui analisada apresentou uma transição em 350 K. É provável que estas diferenças estejam relacionadas aos aspectos experimentais como, por exemplo, a metodologia do processamento das amostras e diferença na temperatura de medida das amostras. No caso do processo de transição de fase espontânea, Ravez em seu trabalho utilizou a técnica de difração de raios X convencional que como foi destacado anteriormente, dificilmente mostraria de forma precisa a existência deste processo nestas amostras que apresentam um grau de distorção muito pequeno se comparado a amostra cúbica.

4.1.1.3 Análise da microestrutura das amostras cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional

As imagens da microestrutura das amostras pertencentes ao sistema BCZT foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) analisando amostras cerâmicas fraturadas após o processo de sinterização. As amostras após serem fraturadas foram submetidas a um banho de ultra-som a fim de eliminar qualquer resíduo gerado durante o processo de fratura dos corpos cerâmicos.

A Figura 30 apresenta, a título de exemplo, a micrografia das amostras BCZT00, BCZT09, BCZT18 e BCZT27.



Continua...

Continuação...

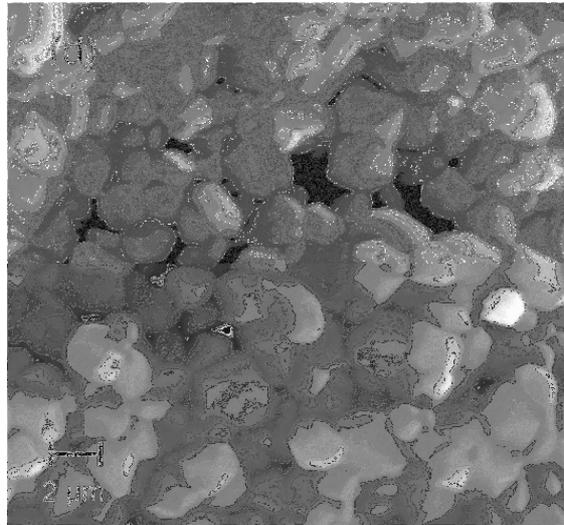


Figura 30 – Micrografias da superfície fraturada do sistema BCZT após o processo de sinterização. (a) BCZT00, (b) BCZT09, (c) BCZT18 e (d) BCZT27.

Observa-se através das micrografias apresentadas na Figura 30 que os grãos são relativamente homogêneos em relação ao seu tamanho e que não sofre modificações significativas em sua forma em função da substituição do titânio pela zircônia. A medida do tamanho médio dos grãos mostrou um valor de $2,7 \mu\text{m}$ para a amostra BCZT00, $2,2 \mu\text{m}$ para a amostra BCZT09, $2,5 \mu\text{m}$ para a amostra BCZT18 e $2,4 \mu\text{m}$ para a amostra BCZT27. Apesar de observar nas amostras BCZT00 e BCZT09 uma maior concentração de poros, os valores da densidade destas amostras apresentaram valores da ordem de 96 % do valor da densidade teórica.

4.1.1.4 Efeito da composição na estrutura local das amostras cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas através do método convencional

4.1.1.4.1 Análise dos espectros XANES na borda K do titânio

Medidas do espectro EXAFS na borda K do átomo de titânio não foram realizadas pelo fato da borda L_{III} do átomo de bário estar localizada em 5247 eV. A Figura 31a apresenta os espectros XANES das amostras BCZT obtidos na borda K do átomo de titânio a temperatura ambiente. É possível observar que praticamente não existe variação dos espectros XANES em função da composição, indicando que a estrutura local não sofre mudanças significativas à medida que os átomos de titânio são substituídos por átomos de zircônia. A Figura 31b apresenta a comparação dos espectros XANES das amostras BCZT00 e BCZT27 com o espectro XANES da amostra $BaTiO_3$ tetragonal. É possível observar que existe uma similaridade muito grande entre os espectros, principalmente na região de pré-borda.

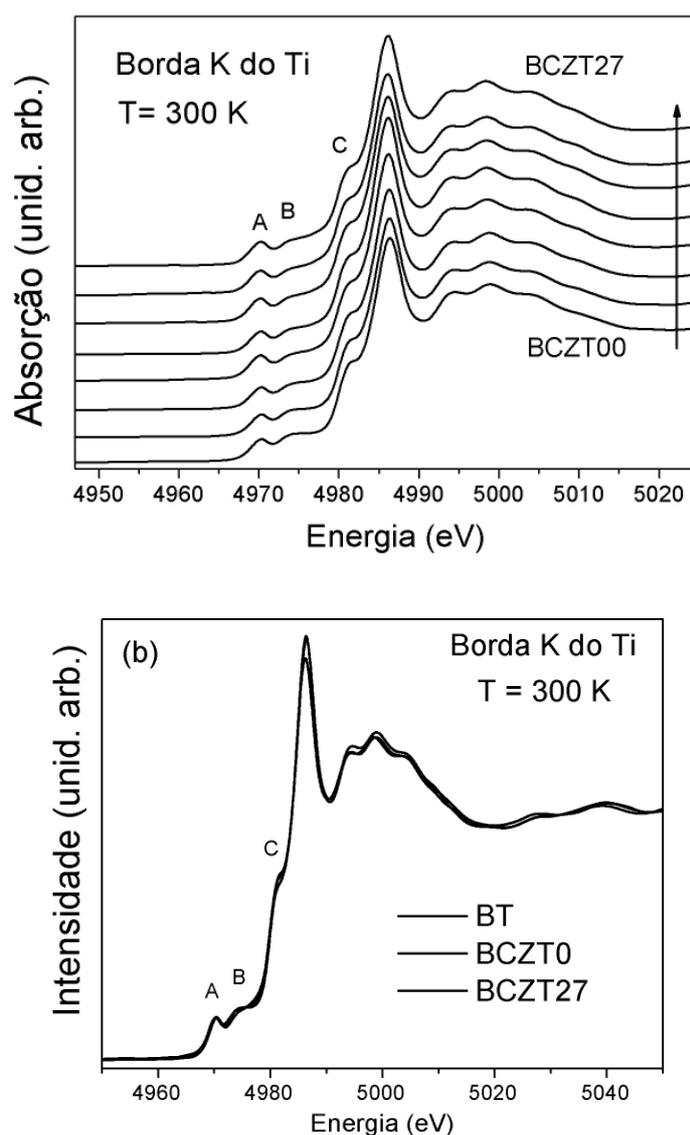


Figura 31 – (a) Espectro XANES das amostras do sistema BCZT na borda K do átomo de titânio. (b) Comparação dos espectros XANES das amostras BCZT com da amostra $BaTiO_3$.

Em um estudo da pré borda de absorção de amostras perovskitas de composição ABO_3 , Vedrinskii e colaboradores mostraram que nesta região do espectro XANES, três transições características são normalmente visualizadas (124). Estas transições, representadas na Figura 31 como *A*, *B* e *C*, estão relacionadas a estrutura eletrônica do titânio bem como a simetria do octaedro TiO_6 na estrutura perovskita.

A transição identificada como *A* na Figura 31 tem origem nas transições eletrônicas do nível *1s* do titânio para estados do tipo e_g do átomo de titânio ionizado. Esta transição ocorre devido a um efeito de hibridização dos orbitais *p* e *d* em virtude da violação da simetria de inversão do átomo de titânio dentro do octaedro de TiO_6 (124). A área sob a transição *A* depende do deslocamento do átomo de titânio em relação ao centro do octaedro TiO_6 . Com relação à transição identificada como *B*, segundo estes mesmos autores, estaria relacionada a transição eletrônica do elétron do nível *1s* para estados eletrônicos não ocupados de estados *3d* dos átomos de titânio que são vizinhos mais próximos fora do octaedro de TiO_6 . A transição representada por *C* que tem origem em transições eletrônicas de elétrons do nível *1s* para estados desocupados *3d* do octaedro TiO_6 , não é influenciada por deslocamentos do titânio do centro do octaedro TiO_6 mas sofrem mudanças significantes quando átomos do tipo *4d* (Zr, por exemplo) estão presentes nas proximidades do átomo absorvedor (124).

Assim, a observação da transição denominada de *A* e o fato de que sua intensidade não ter sido alterada pela substituição do titânio pela zircônia, mostra que em todas as amostras o átomo de titânio encontra-se deslocado em relação ao centro de simetria do octaedro TiO_6 , ou seja, o átomo de titânio apresenta um certo grau de distorção que não depende da composição nem da mudança da estrutura a longo alcance. Em relação à transição denominada por *C*, apesar de estar ocorrendo um aumento na quantidade de átomos de Zr ao redor do átomo de titânio devido a substituição do titânio pela zircônia, não foram observadas mudanças significativas na intensidade desta transição.

A Figura 32 mostra o espectro XANES da amostra BCZT00 coletados entre 80 a 420 K. É possível observar que a mudança de temperatura não levou a nenhuma mudança significativa na forma e intensidade das transições na região de pré ou pós-borda dos espectros de absorção, mostrando que a estrutura local

relacionada ao octaedro TiO_6 bem como a estrutura a média distancia representada pelas transições após a borda, não são afetadas a medida que ocorreram mudanças da simetria a longa distancia nas amostras.

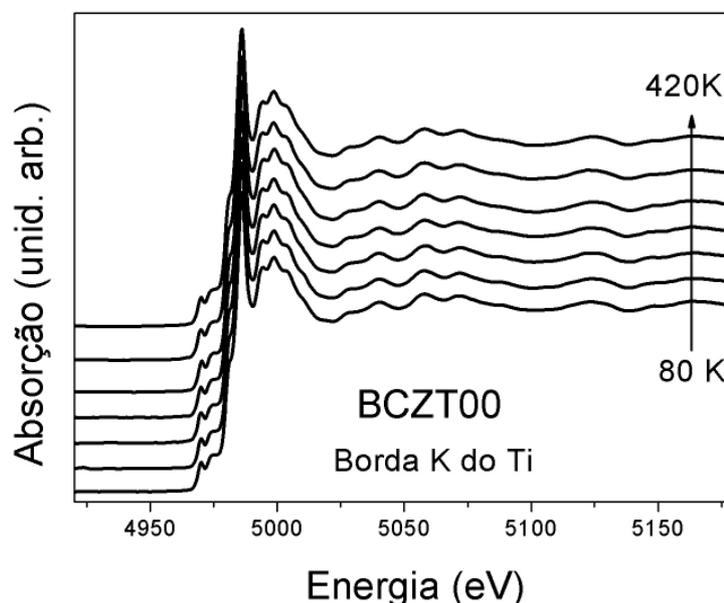


Figura 32 – Espectros XANES da amostra BCZT00 na borda K do Ti em função da temperatura.

Conforme foi observado através dos resultados de DRX obtidos a temperatura ambiente, à medida que a quantidade de zircônia aumenta, a estrutura passa de uma estrutura tetragonal na amostra BCZT00 para a estrutura cúbica a partir da amostra contendo 10 mol % de zircônia. Assim, ainda que a ordem a longa distância apresente uma mudança de simetria, os dados de XANES mostram claramente que a simetria do octaedro TiO_6 permanece a mesma. Segundo Ravel et al., no caso do composto BaTiO_3 , a distorção local do octaedro TiO_6 a 30, 90 e 300 K foi caracterizada como sendo romboédrica (21). O mesmo raciocínio pode ser aplicado na análise da distorção do octaedro TiO_6 em função da composição (Figura 31) e em função da temperatura (Figura 32). A observação de uma distorção local no octaedro TiO_6 mesmo nas amostras caracterizadas como relaxores e portanto apresentando uma estrutura cúbica, está também em bom acordo com o trabalho apresentado por Lauthé e colaboradores quando do estudo de amostras relaxoras do sistema $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) (9). Neste trabalho, através do uso da técnica de PDF (“pair distribution function”), estes autores mostraram que os octaedros de TiO_6 nas amostras BZT relaxoras são similares aos observados respectivamente nos compostos BaTiO_3 (9).

De acordo com a literatura, os átomos de titânio no composto BaTiO_3 na fase tetragonal estão deslocados de aproximadamente $0,18 \text{ \AA}$ em relação ao centro do octaedro TiO_6 (9, 125). Através dos dados de XANES na borda do átomo de titânio foi observado que a intensidade da transição *A* nas amostras BCZT é similar a do composto BaTiO_3 . Assim, embora o comportamento dielétrico da amostra BT e BCZT sejam muito diferentes, é possível afirmar que nas amostras BCZT a estrutura local do átomo de titânio é semelhante ao da amostra BT.

4.1.1.5 Medidas do espectro XANES e EXAFS das amostras BCZT na borda K do átomo de bário

Com o objetivo de obter informações mais quantitativas sobre o efeito da mudança de composição e da temperatura sobre a estrutura local das amostras de BCZT e assim verificar a existência de uma possível correlação entre a estrutura local e as propriedades elétricas destas amostras, medidas do espectro EXAFS na borda K do átomo de bário em função da composição e da temperatura foram realizadas no laboratório síncrotron SOLEIL na França.

A Figura 33 apresenta o espectro XANES na borda K do átomo de bário medido a 300 K da amostra BaZrO_3 (BZ) utilizada como referência, e das amostras BCZT09, BCZT18, BCZT22, BCZT27. Pelo fato do composto BZ apresentar uma estrutura cúbica no intervalo de temperatura utilizado, este composto foi utilizado como referência (9, 126). Através da análise dos espectros apresentados na Figura 33 não é possível observar mudanças significativas a medida que a quantidade de zircônia aumenta. A diferença observada entre os espectros das amostras BCZT e da amostra de referência BZ deve-se ao fato de que as amostras BCZT também contem em sua estrutura átomos de titânio e cálcio e uma estrutura a curta e media distancia mais complexa. Apesar dos diferentes processos de transição de fase evidenciados através das medidas de DRX (romboédrica, tetragonal e cúbica), a análise dos espectros XANES mostra que a ordem local não é afetada por estas mudanças.

A semelhança entre os espectros XANES das amostras BCZT medidos a temperatura ambiente mostra também que a estrutura local ao redor dos átomos de bário não é afetada pela mudança de simetria do sistema observada através das medidas de DRX. Esses resultados estão em bom acordo os trabalhos de Somphon e Shuvaeva quando do estudo da substituição do Ba^{+2} pelo Sr^{+2} no sistema $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Estes autores mostraram que a substituição no sítio A causa uma maior desordem no sítio B da perovskita, ou seja, no sítio do Ti (19, 127).

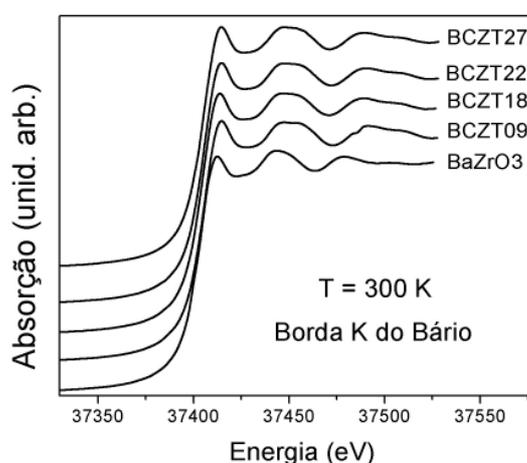


Figura 33 – Espectro XANES na borda K do bário da amostra $BaZrO_3$ e das amostras BCZT09, BCZT18, BCZT22, BCZT27 medidos a 300 K.

A Figura 34 apresenta o espectro XANES das amostras BCZT e BZ medidos a 30 K. Em relação aos espectros XANES coletados a temperatura ambiente, não foi possível observar nenhuma mudança significativa.

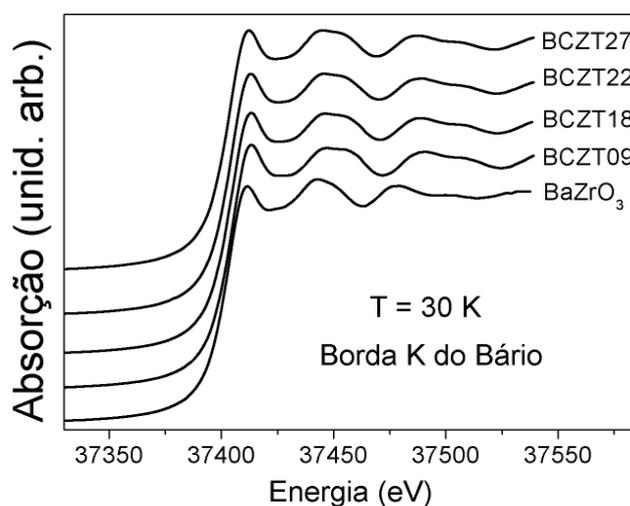


Figura 34 – Espectro XANES na borda K do bário das amostras BCZT10, BCZT20, BCZT25, BCZT30 e da amostra de referência BZ na temperatura de 30 K.

4.1.1.6 Análise dos espectros EXAFS das amostras BCZT na borda K do átomo de bário

Os espectros EXAFS e respectivas transformadas de Fourier (TFs) das amostras BCZT na borda K do átomo de bário medidos a 300 K são apresentados respectivamente nas Figura 35a e Figura 35b. Através da análise dos espectros EXAFS apresentados nas Figura 35a, é possível observar que todas as amostras apresentam um espectro similar, diferente, entretanto da amostra BZ em bom acordo com os dados de XANES. De uma maneira geral, através da análise das TFs apresentadas na Figura 35b, não é possível verificar uma mudança significativa nas primeiras esferas de coordenação ao redor do átomo de bário. Como no caso da Figura 35a, observa-se uma grande diferença em relação a TF da amostra BZ. Na TF das amostras BCZT, o primeiro pico por volta de 2,3 Å corresponde as ligações BA-O enquanto o pico por volta de 2,7 Å corresponde as ligações Ba-Ti(Zr). Finalmente, o pico por volta de 3,7 Å corresponde as ligações Ba-Ba.

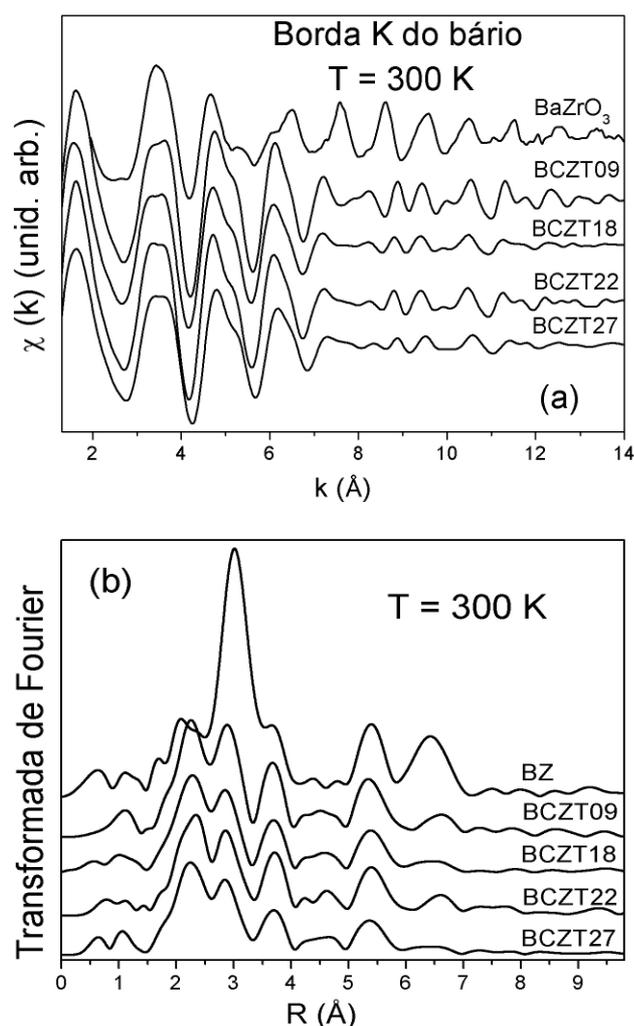
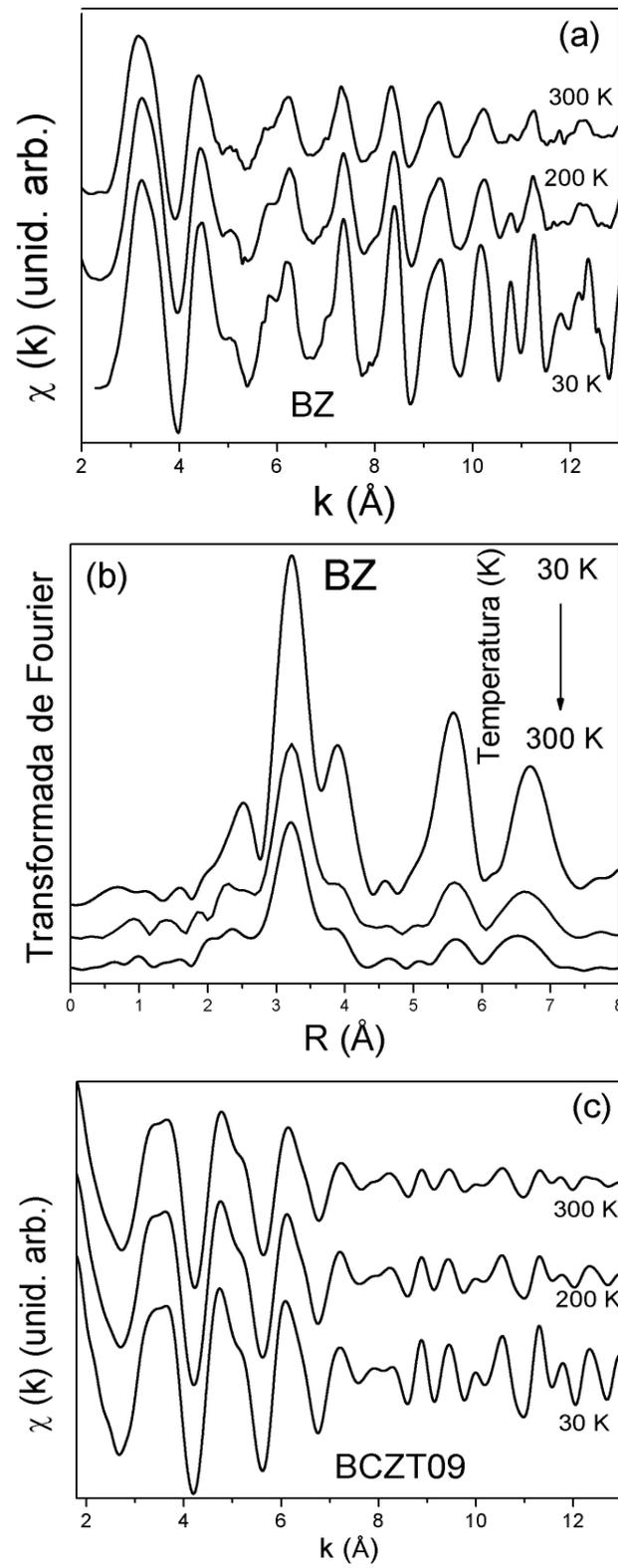


Figura 35 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (b) Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS apresentados na Figura 35a. Medidas realizadas a 300 K.

Medidas do espectro EXAFS das amostras BCZT09, BCZT18, BCZT22, BCZT27 e da amostra de referência, BZ, foram também realizadas em função da temperatura. A Figura 36 apresenta os espectros EXAFS e as respectivas transformadas de Fourier das amostras BZ, BCZT09 e BCZT27 obtidos entre 30 e 300 K. Comparando os espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier em função da temperatura não foi observada mudanças significativas na posição dos picos com a diminuição da temperatura. Observa-se somente um aumento da amplitude do sinal EXAFS e sua respectiva transformada de Fourier com a diminuição da temperatura.



Continua...

Continuação...

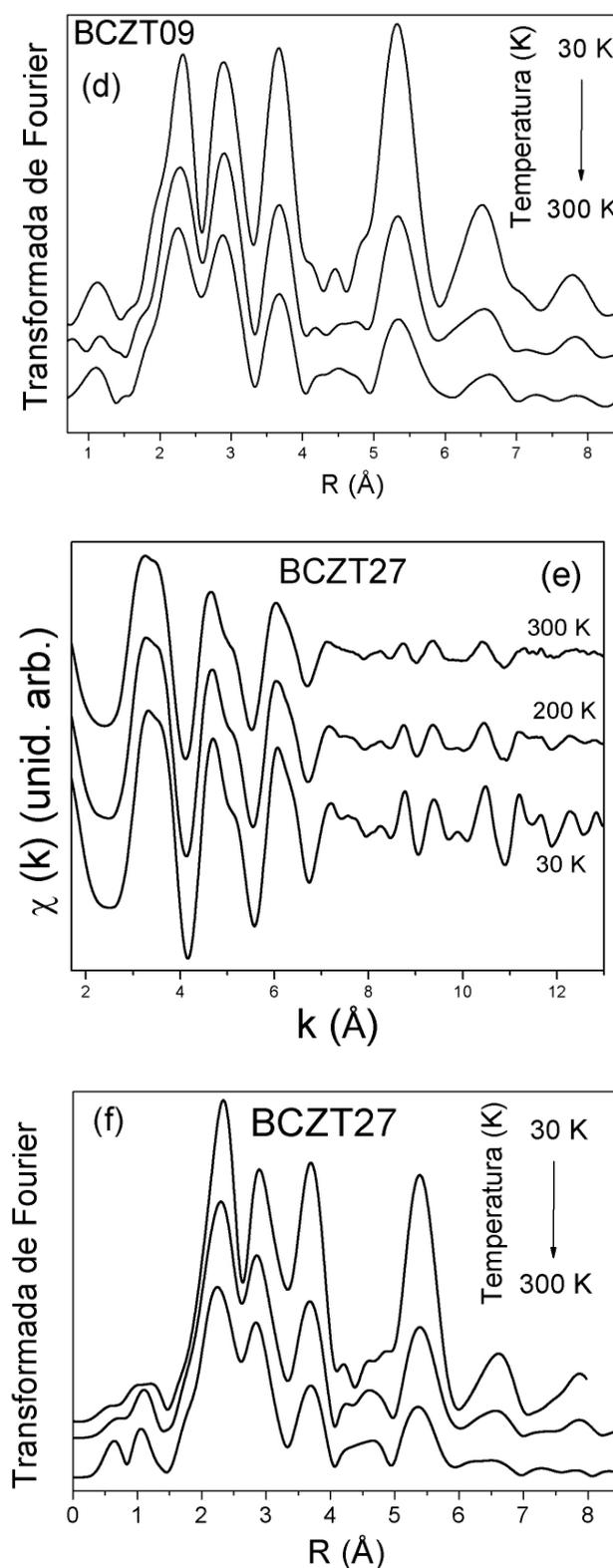


Figura 36 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (b) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BZ, (c) espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (d) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BCZT09, (e) espectros EXAFS $k\chi(k)$ vs k e (f) transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da amostra BCZT27. As temperaturas de medida são indicadas nas figuras.

Com a finalidade de obter informações quantitativas sobre a estrutura local ao redor do átomo de bário nas amostras BCZT, os espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier apresentados na Figura 36 foram simulados.

Inicialmente, utilizando o programa “roundmidnight” da plataforma MAX (Multi-Platform Applications for X-Ray absorption) (109), foi realizada uma comparação entre o espectro EXAFS experimental de uma determinada amostra e o espectro EXAFS teórico obtido através do programa FEFF 8.2 (111). Este tipo de ajuste no programa roundmidnight, denominado de ajuste global, permite realizar uma avaliação inicial de alguns dos parâmetros estruturais a serem analisados. O arquivo contendo as informações cristalográficas utilizadas no programa FEFF (feff.inp) foi gerado a partir do programa Crystalffrev da plataforma MAX (109). A grande vantagem da utilização do programa Crystalffrev reside no fato de poder gerar um arquivo feff.inp de uma estrutura com mais de um átomo em um mesmo sítio. Neste caso, os átomos presentes em um mesmo sítio na matriz são inseridos em posições aleatórias que podem ser modificadas a partir da utilização de um código randômico. Como a composição das amostras do sistema BCZT é formada pela substituição do Ba^{+2} pelo Ca^{+2} e do Ti^{+4} pelo Zr^{+4} , a percentagem correta destes elementos foi inserida no modelo adotado a fim de considerar corretamente a influência destes átomos na estrutura das amostras. Como essas amostras apresentam uma estrutura complexa, foram testados diversos modelos estruturais. Através do ajuste global do espectro EXAFS teórico gerado pelo programa FEFF em relação ao espectro EXAFS experimental, foi possível obter o valor estimado do fator de Debye-Waller e do valor de E_0 que foram então utilizados como ponto de partida na realização da simulação do espectro experimental.

Após a determinação dos parâmetros globais, através do programa roundmidnight e utilizando as funções de fase e amplitude também obtidas através do programa FEFF 8.2, foi possível realizar a simulação do espectro EXAFS correspondente a uma ou mais esferas de coordenação obtida a partir do espectro EXAFS filtrado. Dependendo da composição da amostra, foram simuladas as esferas de coordenação contendo ligações Ba-O, Ba-Ti e Ba-Ba.

Inicialmente o número de coordenação de cada esfera de coordenação foi mantido fixo a fim de reduzir o número de parâmetros livres e que apresentavam um alto grau de correlação. Dentre os parâmetros que foram inicialmente variados, o

parâmetro de deslocamento (E_0) foi considerado o mesmo para todas as esferas de coordenação enquanto a distância das ligações (R) e o parâmetro de Debye-Waller (σ) de cada esfera foi analisado de forma independente. Obtido o melhor resultado da simulação, o número de coordenação foi então variado. Entretanto, apesar de simular somente o número de coordenação em uma situação onde uma boa simulação havia sido obtida, o ajuste simultâneo do número de coordenação das diferentes esferas de coordenação levou a uma significativa diminuição no grau de qualidade do processo. Em todos os ajustes utilizando o programa roundmidnight, o número de parâmetros livres durante a simulação foi mantido menor que o número de pontos independentes (N_{ind}) definidos pela equação $N_{ind} = 2\Delta R\Delta k/\pi$ (ΔR é a largura do filtro no espaço R e Δk é o intervalo ajustado no espaço k). A validade destes ajustes foi determinada através do fator de qualidade definido na referência (110).

Os espectros EXAFS filtrados de todas as amostras foram simulados da mesma forma e a título de exemplo, são apresentados somente as figuras contendo as simulações dos espectros EXAFS da amostra de referência (BaZrO_3) e da amostra BCZT22 medidos a 30 K e a 300K.

A Figura 37 e 38 apresentam respectivamente o espectro EXAFS teórico e experimental e suas respectivas transformadas da amostra BZ medida em 30 e 300 K. O modelo inicial adotado no ajuste do espectro EXAFS da amostra BZ foi composto por 3 esferas de coordenação; a primeira contendo 12 ligações Ba-O, a segunda 8 ligações Ba-Ti e a terceira, 6 ligações Ba-Ba. Analisando os dados da simulação do espectro EXAFS da amostra BaZrO_3 apresentados na Tabela 7 e considerando os erros determinados, observa-se que não houve mudança nas distâncias Ba-O, Ba-Ti e Ba-Ba com a variação na temperatura. O aumento observado no fator de Debye-Waller à medida que a temperatura aumenta deve-se somente ao aumento da desordem térmica. Estes resultados estão em bom acordo com os dados obtidos por Laulhé e colaboradores que realizaram um estudo da amostra BZ através da técnica de XAS bem como com os dados estruturais determinados através das medidas de DRX (9, 128).

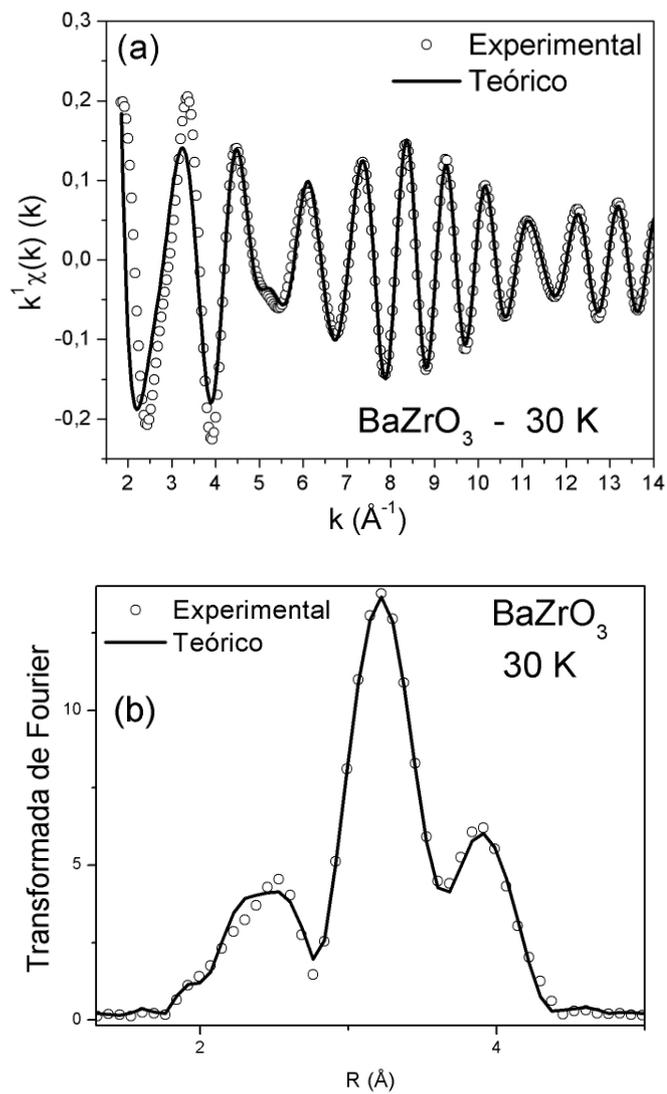
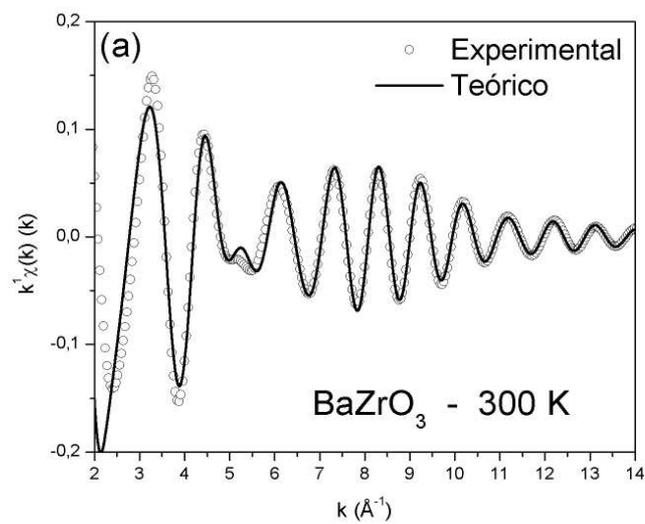


Figura 37 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental medido a 30 K e seu espectro teórico da amostra BaZrO₃. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 37a.



Continua...

Continuação...

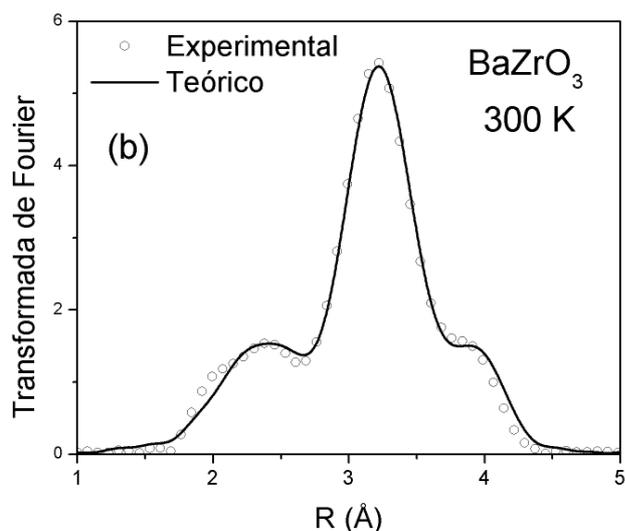


Figura 38 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental medido a 300 K e seu espectro teórico para a amostra BZ. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 38a.

Tabela 7 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra de referência BaZrO₃. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor (Ba) e os átomos localizados nas camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste.

| T (K) | N | σ^2 (Å ²) | R (Å) | QF |
|-------|-----------|------------------------------|---------|------|
| 30 | 12 x Ba-O | 0,007(5) | 2,94(4) | 0,64 |
| | 8 x Ba-Zr | 0,003(1) | 3,63(5) | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,003(8) | 4,19(6) | |
| 200 | 12 x Ba-O | 0,010(2) | 2,94(1) | 0,24 |
| | 8 x Ba-Zr | 0,005(9) | 3,63(6) | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,009(3) | 4,20(7) | |
| 300 | 12 x Ba-O | 0,014(6) | 2,94(2) | 0,21 |
| | 8 x Ba-Zr | 0,007(4) | 3,64(1) | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,012(2) | 4,21(5) | |

A Tabela 8 apresenta os resultados da simulação do espectro EXAFS da amostra BCZT09 medidos em diferentes temperaturas. De acordo com os dados de DRX, a amostra BCZT09 apresenta diferentes estruturas a longa distancia em função da temperatura, fase romboédrica a 30 K, fase ortorrômbica em 200 K e fase

cúbica em 410 K. Desta forma, do ponto de vista da estrutura determinada por DRX, a estrutura local destas amostras deve ser diferente à medida que a temperatura é variada. Para obter um bom ajuste, diferentes esferas de coordenação de átomos foram consideradas de acordo com sua estrutura cristalina. Por exemplo, a fase romboédrica, apresenta três comprimentos distintos para a ligação Ba-O, enquanto que a fase cúbica ideal apresenta somente um comprimento. Na temperatura de 200 K o sistema apresenta cinco esferas de coordenação para a ligação Ba-O, três esferas de coordenação para a ligação Ba-Ti e duas esferas de coordenação para a ligação Ba-Ba. A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos a partir da simulação dos espectros EXAFS nas diferentes temperaturas.

Devido à complexidade dos dados estruturais obtidos, e principalmente por não poder separar na simulação as esferas de coordenação referentes as distancias Ba-O e Ba-Ti(Zr), foi realizada uma análise dos valores médios das distancias e do fator de Debye-Waller referente a estas esferas de coordenação.

A Figura 39 apresenta a variação do valor médio das distancias e do fator de Debye-Waller relativa as ligações Ba-O e Ba-Ti/Zr. A partir da análise dos valores médios da distancia e do fator de Debye-Waller é possível verificar que, considerando o erro experimental, não são observadas variações significativas nas ligações Ba-O e Ba-Ti/Zr em função da temperatura. Em relação ao fator de Debye-Waller, verifica-se um pequeno aumento a 200 K e um decréscimo quando da medida a 300 K. Como o parâmetro de desordem térmica está aumentando com a temperatura, o aumento observado na medida a 200 K está relacionado ao aumento da desordem estrutural devido à estrutura ortorrômbica,

Tabela 8 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS para a amostra BCZT09. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, σ_m^2 é a média do fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e as camadas adjacentes R_m é o raio médio e QF é o fator de qualidade do ajuste.

| T (K) | N | σ^2 (Å ²) | σ_m^2 (Å ²) | R (Å) | R_m (Å) | QF |
|-----------|-----------|------------------------------|--------------------------------|----------|-----------|------|
| 30 | 3 x Ba-O | 0,004(9) | 0,002(2) | 2,71(4) | 2,82(3) | 0,51 |
| | 6 x Ba-O | 0,001(1) | | 2,82(4) | | |
| | 3 x Ba-O | 0,001(1) | | 2,95(4) | | |
| | 1 x Ba-Ti | 0,007(9) | | 3,58 (1) | | |
| | 2 x Ba-Ti | 0,001(1) | | 3,51(8) | | |
| | 1 x Ba-Zr | 0,001(1) | | 3,54(1) | | |
| | 3 x Ba-Ti | 0,001(1) | | 3,53(2) | | |
| | 1 x Ba-Ti | 0,006(1) | | 3,54(1) | | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,005(1) | | 4,02(1) | | |
| 200 | 1 x Ba-O | 0,0028(3) | 0,006(5) | 2,49(1) | 2,79(2) | 0,26 |
| | 4 x Ba-O | 0,002(8) | | 2,93(1) | | |
| | 2 x Ba-O | 0,001(1) | | 2,72(1) | | |
| | 4 x Ba-O | 0,001(2) | | 2,83(6) | | |
| | 1 x Ba-O | 0,001(1) | | 3,01(1) | | |
| | 2 x Ba-Ti | 0,008(9) | | 3,60(1) | | |
| | 3 x Ba-Ti | 0,001(4) | | 3,46(6) | | |
| | 1 x Ba-Zr | 0,004(5) | | 3,50(1) | | |
| | 2 x Ba-Ti | 0,001(7) | | 3,60(9) | | |
| | 2 x Ba-Ba | 0,008(6) | | 4,17(1) | | |
| | 4 x Ba-Ba | 0,005(4) | | 4,03(2) | | |
| | 300 | 4 x Ba-O | | 0,004(6) | | |
| 4 x Ba-O | | 0,011(2) | 2,82(1) | | | |
| 4 x Ba-O | | 0,001(5) | 2,91(5) | | | |
| 4 x Ba-Ti | | 0,002(4) | 3,46(6) | | | |
| 3 x Ba-Ti | | 0,007(3) | 3,49(6) | | | |
| 1 x Ba-Zr | | 0,001(6) | 3,49(5) | | | |
| 4 x Ba-Ba | | 0,006(4) | 3,95(1) | | | |
| 2 x Ba-Ba | | 0,008(3) | 4,01(1) | | | |

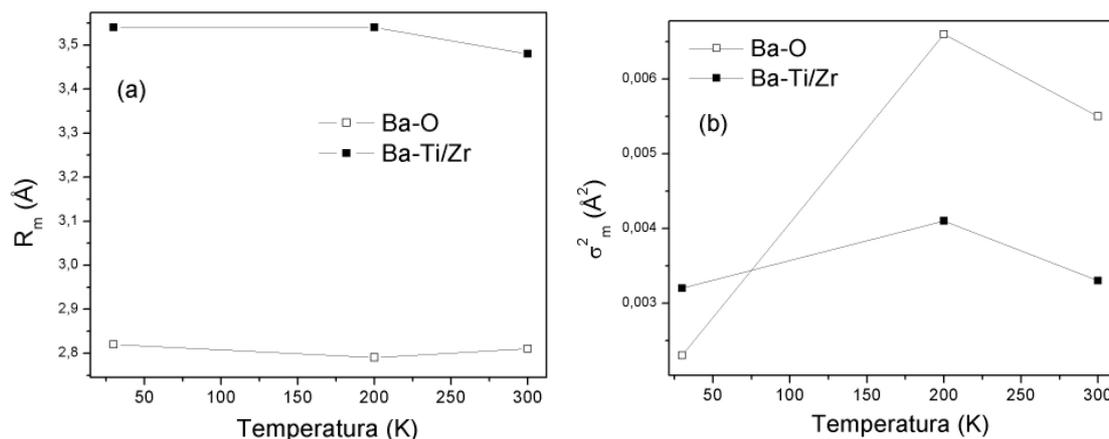


Figura 39 – Amostra BCZT09: (a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura obtido. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura.

A Tabela 9 apresenta os resultados da simulação dos espectros EXAFS da amostra BCZT18. Como os dados de DRX desta amostra mostraram que ela apresenta uma transição de fase espontânea em baixa temperatura para a estrutura romboédrica, em 30 K foi utilizado um modelo inicial referente a uma estrutura romboédrica enquanto a 300 K utilizou-se um modelo inicial referente à uma estrutura cúbica. A Tabela 9 apresenta também os valores médios da distancia e do fator de Debye-Waller das referidas esferas de coordenação.

A partir da análise do valor médio da distancia relativa às ligações Ba-O e Ba-Ti/Zr, é possível observar que ambas apresentam um pequeno aumento com a temperatura. Comparando esses resultados com os obtidos através do refinamento dos dados de DRX observa-se que a ligação Ba-O apresenta um valor semelhante em 300 K, enquanto que a ligação Ba-Ti/Zr apresenta um valor inferior quando ao obtido por DRX. Na temperatura de 30 K observa-se um comportamento contrário, as ligações Ba-Ti/Zr apresentam um valor comparável às medidas de DRX enquanto as ligações Ba-O apresentam valores ligeiramente superiores. Em relação aos parâmetros de Debye-Waller, observa-se um aumento significativo no parâmetro relativo à ligação Ba-O com o aumento da temperatura enquanto o parâmetro relacionado a ligação Ba-Ti permanece constante. O aumento no fator de Debye-Waller é mais significativo do que o observado na amostra BCZT09 e devido à mudança de simetria para uma estrutura cúbica a 300 K, assim como observado na Figura 40. É possível atribuir este aumento ao aumento da desordem térmica causada pela mudança de temperatura.

Tabela 9 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT18. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, σ_m^2 é a média do fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e as camadas adjacentes R_m é o raio médio e QF é o fator de qualidade do ajuste.

| T (K) | N | σ^2 (\AA^2) | σ_m^2 (\AA^2) | R (\AA) | R_m (\AA) | QF |
|-------|-----------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------|------|
| 30 | 3 x Ba-O | 0,014(2) | 0,009(1) | 2,70(4) | 2,78(3) | 0,17 |
| | 6 x Ba-O | 0,006(1) | | 2,85(1) | | |
| | 3 x Ba-O | 0,008(2) | | 2,80(4) | | |
| | 1 x Ba-Ti | 0,001(1) | 0,005(4) | 3,40 (1) | 3,50(1) | |
| | 2 x Ba-Ti | 0,008(7) | | 3,50(8) | | |
| | 1 x Ba-Zr | 0,002(1) | | 3,50(1) | | |
| | 3 x Ba-Ti | 0,002(8) | | 3,50(3) | | |
| | 1 x Ba-Ti | 0,014(1) | | 3,60(8) | | |
| | 5 x Ba-Ba | 0,005(1) | | 4,04(1) | | |
| | 1 x Ba-Ca | 0,029(3) | | 4,01(1) | | |
| 200 | 12 x Ba-O | 0,011(5) | 0,011(5) | 2,83(9) | 2,83(9) | 0,27 |
| | 7 x Ba-Ti | 0,011(1) | 0,007(1) | 3,50(6) | 3,52(4) | |
| | 1 x Ba-Zr | 0,003(4) | 3,55(3) | | | |
| | 5 x Ba-Ba | 0,008(9) | 4,03(8) | | | |
| | 1 x Ba-Ca | 0,030(4) | 4,00(2) | | | |
| 300 | 12 x Ba-O | 0,015(3) | 0,015(3) | 2,85(3) | 2,85(3) | 0,22 |
| | 7 x Ba-Ti | 0,011(2) | 0,006(5) | 3,54(1) | 3,54(2) | |
| | 1 x Ba-Zr | 0,002(1) | 3,54(7) | | | |
| | 4 x Ba-Ba | 0,003(6) | 4,00(7) | | | |
| | 2 x Ba-Ca | 0,002(9) | 3,84(1) | | | |

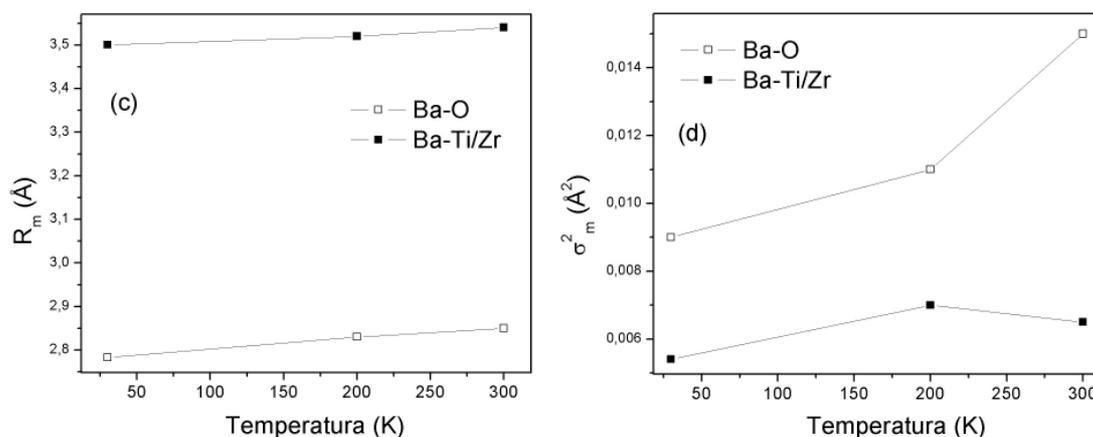


Figura 40 – Amostra BCZT18: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura.

As Figura 41 e 42 apresentam respectivamente os espectros de EXAFS experimentais e teóricos e suas respectivas TFs da amostra BCZT22 nas temperaturas de 30 e 300 K. Observa-se boa concordância entre os espectros experimentais e teóricos. Por se tratar de uma amostra apresentando uma estrutura cúbica, o modelo inicialmente adotado foi de uma estrutura tendo 12 ligações Ba-O, 8 Ba-Ti e 6 Ba-Ba. Devido à substituição do Ba pelo Ca e do Ti por Zr, os íons Ca e Zr também foram considerados no modelo.

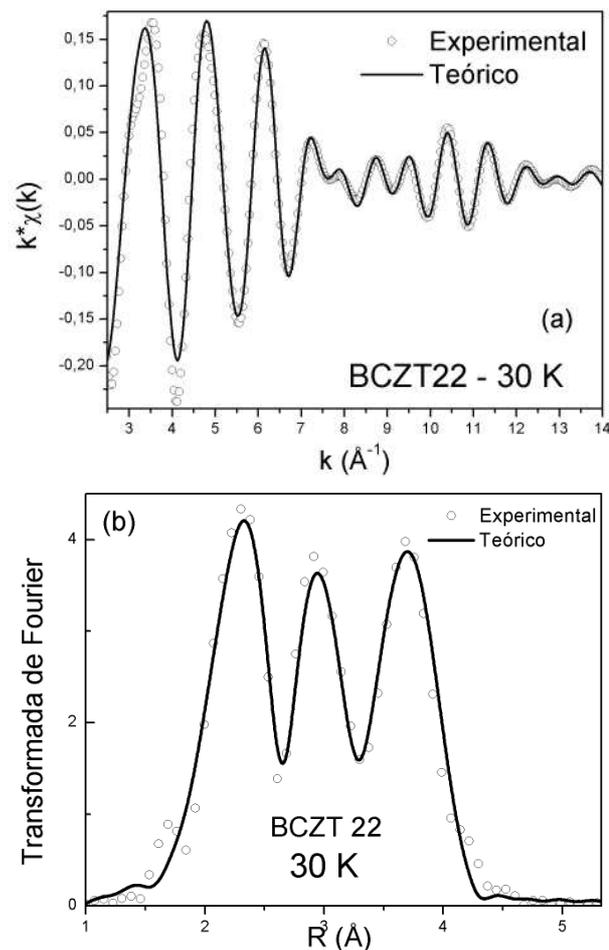


Figura 41 – (a) Comparação do espectro EXAFS experimental da amostra BCZT22 medido a 30 K e seu espectro teórico. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 41a.

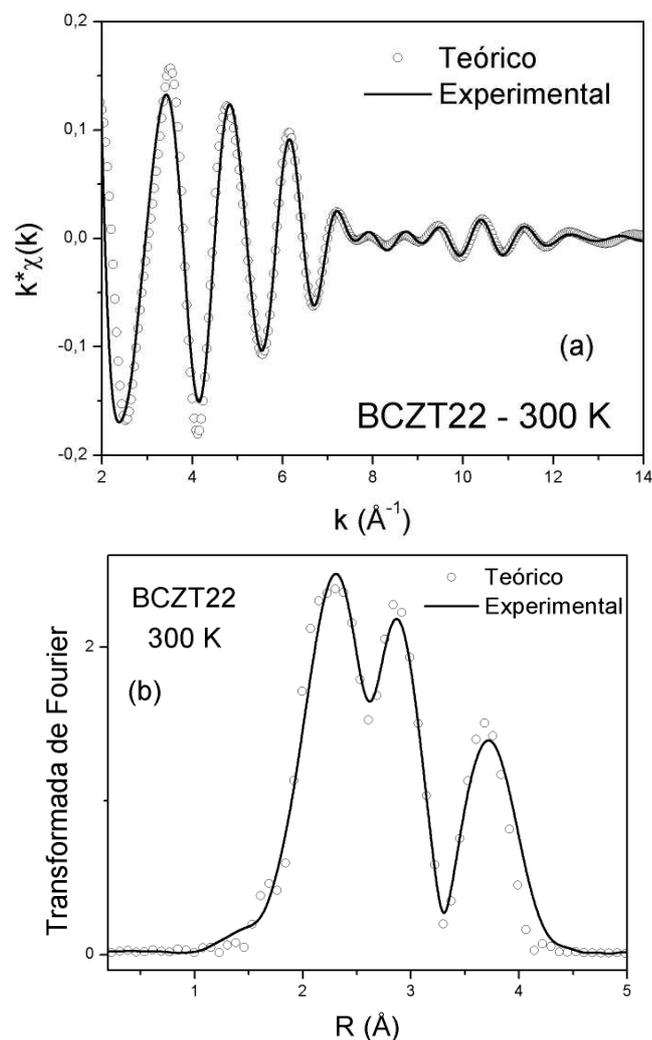


Figura 42 – Comparação do espectro EXAFS experimental da amostra BCZT22 medido a 300 K e seu espectro teórico. (b) Comparação das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS apresentados na Figura 42a.

A Tabela 10 apresenta os resultados do ajuste dos espectros simulados com os espectros EXAFS da amostra BCZT22 nas temperaturas de 30, 200 e 300 K. Os parâmetros de qualidade obtidos indicam um bom acordo dos dados simulados com os espectros teóricos. Neste caso, como foi considerado um modelo correspondendo a uma estrutura cúbica, não existiu a necessidade do cálculo do valor médio das distâncias e do fator de Debye-Waller. É possível observar através da Figura 43 que, à medida que a temperatura aumenta, os valores das ligações Ba-O e Ba-Ti/Zr não sofrem grandes alterações. Com exceção das distâncias Ba-O, os valores das distâncias médias são comparáveis aos valores obtidos por DRX. Em relação ao fator de Debye-Waller destas ligações, observa-se um aumento

sistemático com o aumento da temperatura devido ao aumento da desordem térmica.

Tabela 10 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT22. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e os átomos pertencentes as camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste.

| T (K) | N | σ^2 (Å ²) | σ_m^2 (Å ²) | R (Å) | R _m (Å) | QF |
|-------|-----------|------------------------------|--------------------------------|---------|--------------------|------|
| 30 | 12 x Ba-O | 0,008(2) | 0,008(2) | 2,85(2) | 2,85(2) | 0,21 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,003(3) | 0,002(1) | 3,51(1) | 3,51(1) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,001(5) | | 3,51(3) | | |
| | 5 x Ba-Ba | 0,006(1) | | 4,04(5) | | |
| | 1 x Ba-Ca | 0,031(2) | | 3,97(2) | | |
| 200 | 12 x Ba-O | 0,011(1) | 0,011(1) | 2,84(9) | 2,84(9) | 0,15 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,007(6) | 0,006(2) | 3,50(8) | 3,51(5) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,005(2) | | 3,53(1) | | |
| | 5 x Ba-Ba | 0,008(5) | | 4,05(2) | | |
| | 1 x Ba-Ca | 0,003(2) | | 4,01(2) | | |
| 300 | 12 x Ba-O | 0,016(3) | 0,016(3) | 2,83(1) | 2,83(1) | 0,12 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,009(3) | 0,008() | 3,48(8) | 3,50(2) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,007(5) | | 3,52(2) | | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,013(3) | | 4,02(1) | | |

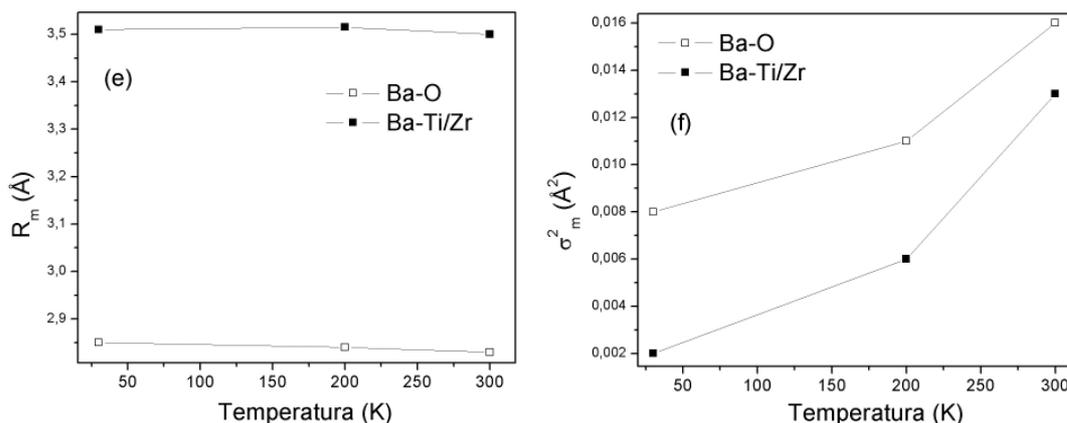


Figura 43 – Amostra BCZT22: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura.

A Tabela 11 apresenta os resultados da simulação dos espectros EXAFS da amostra BCZT27. É possível observar a partir do fator de qualidade a boa concordância dos espectros ajustados com os espectros de EXAFS experimentais.

Neste caso, como foi considerado um modelo correspondendo a uma estrutura cúbica, não existe a necessidade do cálculo do valor médio das distâncias e do fator de Debye-Waller. Assim como observado para a amostra BCZT22, a amostra BCZT27 também não apresenta grandes variações nas distâncias médias Ba-O e Ba-Ti/Zr com o aumento da temperatura. Comparando com as distâncias obtidas por DRX, observa-se que os valores obtidos em baixa temperatura (30 K) estão em bom acordo, enquanto que a 300 K, os valores são ligeiramente inferiores para a ligação Ba-O e ligeiramente superiores para a ligação Ba-Ti/Zr.

Em relação aos parâmetros relativos ao fator de Debye-Waller, observa-se um aumento sistemático com o aumento da temperatura da medida, aumento que está relacionado com a agitação térmica.

Tabela 11 – Resultados do ajuste dos espectros EXAFS da amostra BCZT27. T é a temperatura da medida, N é o número de coordenação, σ^2 é o fator de Debye-Waller, R é a distância entre o átomo absorvedor e os átomos pertencentes as camadas adjacentes e QF é o fator de qualidade do ajuste.

| T (K) | N | σ^2 (Å ²) | σ_m^2 (Å ²) | R (Å) | R _m (Å) | QF |
|-------|-----------|------------------------------|--------------------------------|---------|--------------------|------|
| 30 | 12 x Ba-O | 0,008(6) | 0,008(6) | 2,86(2) | 2,86(2) | 0,12 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,006(8) | 0,004(5) | 3,49(8) | 3,51(5) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,003(5) | | 3,53(3) | | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,005(8) | | 4,04(3) | | |
| 200 | 12 x Ba-O | 0,011(9) | 0,011(9) | 2,83(2) | 2,83(2) | 0,19 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,009(7) | 0,008(2) | 3,53(1) | 3,54(5) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,005(1) | | 3,55(1) | | |
| | 5 x Ba-Ba | 0,009(7) | | 4,06(2) | | |
| | 1 x Ba-Ca | 0,003(2) | | 4,01(2) | | |
| 300 | 12 x Ba-O | 0,014(5) | 0,014(5) | 2,85(1) | 2,85(1) | 0,16 |
| | 6 x Ba-Ti | 0,010(8) | 0,008(2) | 3,52(6) | 3,54(3) | |
| | 2 x Ba-Zr | 0,006(5) | | 3,56(1) | | |
| | 6 x Ba-Ba | 0,013(8) | | 4,06(4) | | |

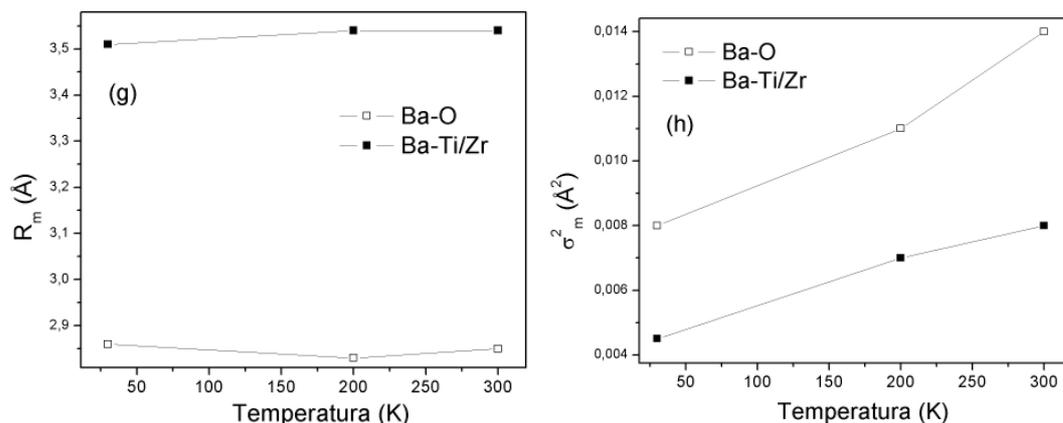


Figura 44 – Amostra BCZT27: a) Variação da distância média das ligações Ba-O e Ba-Ti/Zr em função da temperatura. (b) Variação do fator de Debye-Waller em função da temperatura.

A Figura 45 apresenta a variação da distância média relativa às ligações Ba-O e Ba-Ti(Zr) nas amostras BCZT obtidas a partir da simulação dos espectros EXAFS e do refinamento dos padrões de DRX em função da composição das amostras. De uma maneira geral, observa-se que os valores obtidos através das duas técnicas são relativamente próximos.

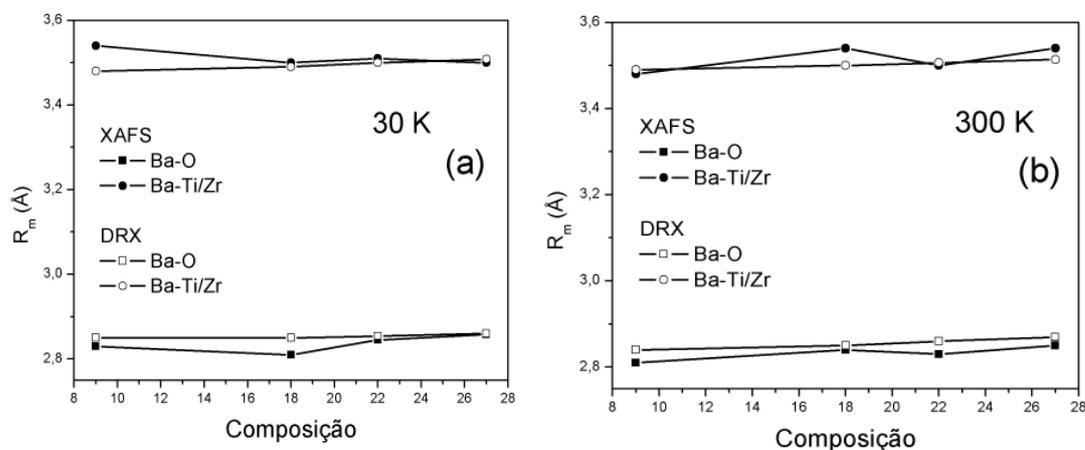


Figura 45 – Evolução da distância média das ligações Ba-O, Ba-Ti em função da quantidade de Zr e da temperatura (a) 30 K e (b) 300 K.

A análise quantitativa dos espectros EXAFS foi dificultada pelo fato de em todos os casos foi necessário a realização simultânea da simulação de duas ou três esferas de coordenação, dificultando uma análise mais precisa da variação dos diferentes parâmetros estruturais, principalmente em relação ao número de vizinhos. Assim, através destes dados de EXAFS, não foi possível verificar se o átomo de bário nas amostras caracterizadas como cúbicas pelas medidas de DRX estaria em uma posição fora de sua posição centro simétrica dentro do dodecaedro BaO₁₂. Esta

dificuldade está também relacionada ao fato de que as distorções estruturais nas estruturas caracterizadas como romboédricas ou ortorrômbricas determinadas por DRX são relativamente pequenas se comparadas, por exemplo, as distorções observadas em amostras do sistema BT apresentando uma estrutura tetragonal.

Em relação às distâncias Ba-O nas amostras BZT, Lauthé e colaboradores apresentaram uma análise mais superficial quando comparado a análise das ligações Zr-O e Ti-O (125). Através da análise dos dados de PDF, eles observaram que as ligações Ba-O são muito rígidas e não variam com a substituição do titânio pela zircônia (125). Assim, os resultados de EXAFS obtidos com as amostras relaxoras BCZT estão em bom acordo com os resultados obtidos por Lauthé em amostras relaxoras BZT.

4.1.1.7 Análise dos espectros Raman das amostras $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BCZT) sinterizadas de forma convencional

A espectroscopia Raman tem sido muito utilizada na investigação de processos de transição de fase em materiais ferroelétricos e mais recentemente, no estudo da formação dos nanodomínios ferroelétricos em materiais ferroelétricos relaxores (27). Neste trabalho, a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo estudar os processos de transição de fase e a formação das regiões nanopolares nas amostras relaxoras do sistema BCZT.

A Figura 46 apresenta os espectros Raman das amostras BCZT medidos em 300 K. Três conjuntos de modos Raman podem ser observados entre 250 e 350 cm^{-1} , entre 400 e 600 cm^{-1} e entre 700 e 900 cm^{-1} .

Em amostras cerâmicas de composição $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT), diferentes autores observaram modos Raman em 165 cm^{-1} [modo A (TO)], 173 cm^{-1} (modos misto), 266 cm^{-1} [modo A (TO)], 306 cm^{-1} [modo E (TO)], 470 cm^{-1} [modo E(T) A (L)], 516 cm^{-1} [modo A (T)] e 712 cm^{-1} [modos A LO E (LO)] (63). Os modos Raman localizados em 512-530 cm^{-1} e 719-730 cm^{-1} foram relacionados à vibração de fônons das ligações Ba-O enquanto os modos localizados entre 248-259 cm^{-1} e 298-306 cm^{-1} foram relacionados a vibração de fônons das ligações Ti-O.

Nas amostras BCZT, à medida que a quantidade de zircônia aumenta, observam-se mudanças significativas em todas as bandas. De acordo com os dados de DRX, a temperatura ambiente, somente a amostra BCZT00 apresenta uma estrutura tetragonal enquanto as outras amostras apresentam uma estrutura cúbica. A menos do modo em 119 cm^{-1} , os mesmos modos observados nas amostras BCT são também observados no espectro Raman da amostra BCZT (Figura 14). De acordo com literatura, o modo em 119 cm^{-1} está associado ao movimento dos íons de Zr em relação ao octaedro de oxigênio, ou seja, relacionado à ordem local ao redor dos íons de Zr (6, 14).

De acordo com a literatura, a redução da intensidade do modo em 720 cm^{-1} (modo longitudinal (LO) de alta frequência), pode ser relacionada à transição da fase tetragonal para cúbica (14). A análise dos espectros Raman apresentados na Figura 46 mostra que somente a partir da amostra BCZT22 é que este modo não apresenta modificações em sua forma e intensidade.

Outra mudança significativa observada nestes espectros Raman à medida que a quantidade de zircônia aumenta é em relação ao modo localizado em aproximadamente 810 cm^{-1} . É possível observar que este modo é bem pronunciado nas amostras BCZT00 e BCZT05 e que nas amostras caracterizadas como ferroelétricas relaxoras (acima de 22 mol%), ocorre o surgimento de um patamar (“plateau”) formado por estes dois modos que, de acordo com a literatura, está relacionado a formação das regiões nanopolares em amostras relaxoras (14).

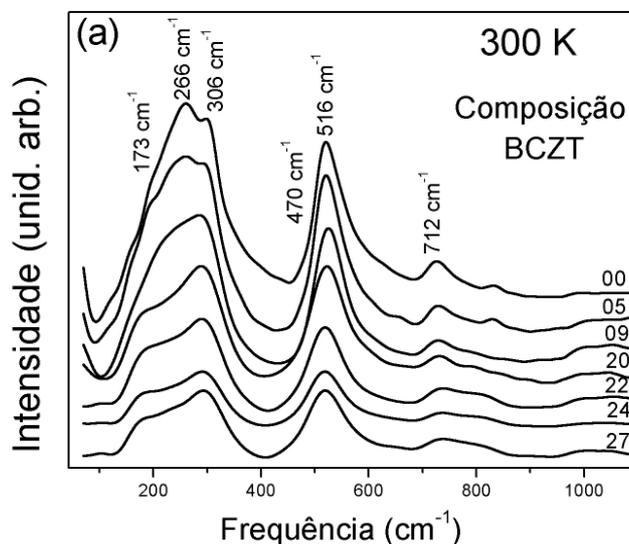


Figura 46 – Espectros Raman das amostras BCZT medidos a 300 K .

É bem estabelecido que nas amostras de estrutura perovskita apresentando estrutura cúbica não deveria ser observado modos de espalhamento Raman de primeira ordem e que a observação de modos Raman de segunda ordem pode estar relacionada à existência de uma estrutura cúbica apresentando uma desordem a nível local (1, 14). Em amostras perovskitas de estrutura ABO_3 caracterizadas como cúbicas de acordo com as medidas de DRX, a observação dos modos Raman tem sido atribuído ao fato do átomo de titânio estar fora de sua posição centro-simétrica no octaedro TiO_6 . Entretanto, de acordo com o trabalho de Itié e colaboradores (129), somente este fato não é suficiente para explicar a observação destas bandas em amostras apresentando uma estrutura cúbica. Assim, segundo Itié e colaboradores, a observação destas bandas está relacionada a uma forte anarmonicidade das vibrações na rede que poderia induzir uma atividade Raman de segunda ordem nas amostras apresentando uma simetria cúbica (129).

A Figura 47 apresenta o espectro Raman das amostras BCZT medidos a 10 K. A principal diferença entre os espectros coletados a 10 K e a 300 K é sua estrutura a longa distancia. A 10 K, segundo análise dos dados de DRX, as amostras BCZT00, BCZT05, BCZT09 e BCZT18 apresentam uma estrutura romboédrica enquanto as amostras BCZT20, BCZT22, BCZT24 e BCZT27 apresentam uma estrutura cúbica. Analisando os espectros Raman em 10 K nota-se a presença dos modos mais intensos relativos à simetria romboédrica (modos adjacentes ao modo em 290 cm^{-1}) em todas as amostras apresentando estrutura romboédrica. A partir da amostra BCZT20, onde as amostras apresentam uma estrutura cúbica, os espectros Raman são muito semelhantes entre si e em relação às medidas realizadas a 300 K.

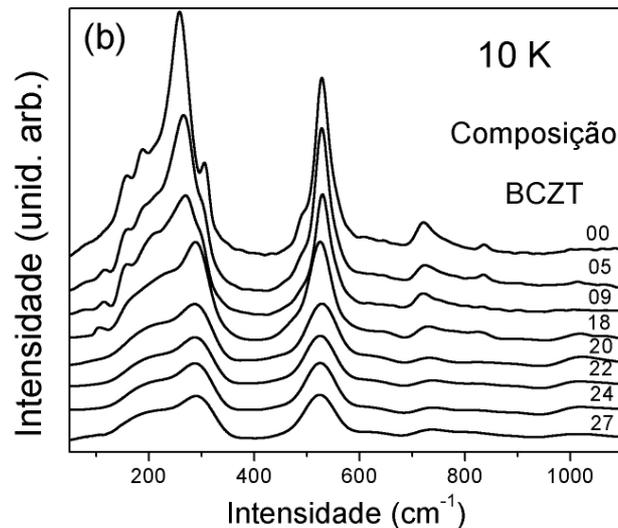


Figura 47 – Espectros Raman das amostras BCZT medidos a 10K.

A Figura 48 apresenta os espectros Raman da amostra BCZT05 em função da temperatura. De acordo com as medidas de DRX, esta amostra apresenta uma estrutura romboédrica entre 10 K e 200 K, ortorrômbica entre 200 K e 245 K, tetragonal entre 245 K e 290 K e cúbica acima de 290 K. Através da análise dos espectros Raman apresentados na Figura 48 é possível observar quando a temperatura aumenta acima de 290 K, ocorre uma diminuição da intensidade das bandas em 300 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ e em 720 cm⁻¹. De acordo com o trabalho de Farhi e colaboradores, estas mudanças estão relacionadas aos processos de transição de uma estrutura romboédrica para estrutura cúbica (14). A intensidade do modo em 119 cm⁻¹ associado ao movimento dos íons de Zr em relação ao octaedro de oxigênio diminui com o aumento da temperatura e não é observado no espectro coletado a 290 K onde a amostra apresenta uma estrutura cúbica (39). Observa-se também uma superposição dos modos em 150 cm⁻¹ e 180 cm⁻¹ quando se passa da fase romboédrica para a fase tetragonal devido à superposição dos modos A₁ TO. Outro efeito importante observado é que apesar de ser observada uma redução na intensidade do modo em 720 cm⁻¹, que é uma assinatura da transição da fase tetragonal para cúbica, a 290 K este modo ainda é observado.

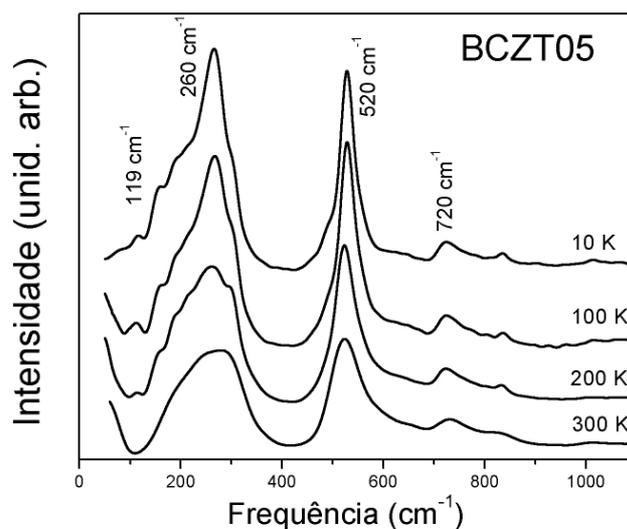


Figura 48 – Espectro Raman da amostra BCZT05 em função da temperatura.

A Figura 49 apresenta o espectro Raman da amostra BCZT22 entre 10 e 300 K. De acordo com os dados de DRX, neste intervalo de temperatura, a amostra BCZT22 apresenta uma estrutura cúbica. Observa-se na Figura 49 uma diminuição da intensidade dos diferentes modos à medida que a temperatura aumenta. Outro aspecto importante é que o patamar relacionado aos modos localizados em 720 e 780 cm⁻¹, que como foi destacado anteriormente está relacionado ao estado relaxor da amostra torna-se mais bem definido (1, 14).

Apesar da intensidade do modo Raman em 525 cm⁻¹ da amostra BCZT22 sofrer uma diminuição com a temperatura, nenhuma variação na frequência e na largura a meia altura foi verificada que nenhuma transição de fase está ocorrendo neste intervalo de temperatura. Esta observação está em bom acordo com os dados de DRX que mostraram que esta amostra não apresenta uma transição de fase neste intervalo de temperatura e com os resultados das medidas elétricas que mostraram que esta amostra apresenta um comportamento relaxor.

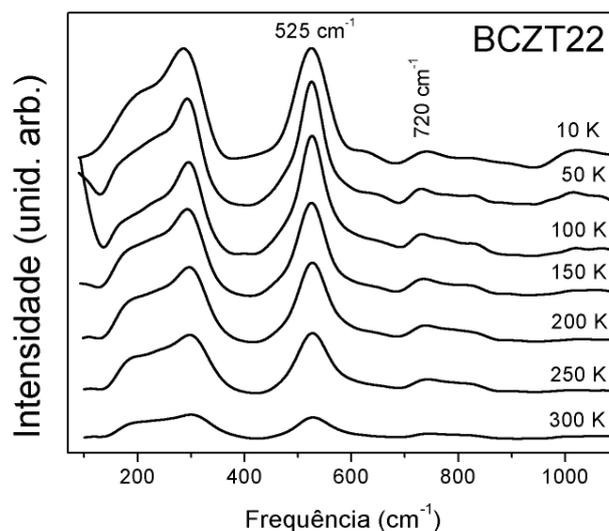


Figura 49 – Espectros Raman da amostra BCZT22 em função da temperatura.

Resultado similar foi observado para as amostras relaxoras BCZT22, BCZT24 e BCZT27 que também foram caracterizadas por uma variação contínua da intensidade dos principais modos Raman em função da temperatura sem a observação de qualquer alteração na largura ou na frequência das linhas, mesmo quando da passagem pelo máximo da permissividade dielétrica (T_{max}). Assim, como esperado, as amostras relaxoras não apresentam um processo de transição de fase estrutural quando da passagem por T_{max} .

Comparando os espectros Raman das amostras caracterizadas como ferroelétricas normais com as amostras relaxoras, verifica-se que as diferenças mais significativas no espectro Raman das duas classes de materiais ferroelétricos encontram-se principalmente no fato de que nas amostras relaxoras a intensidade do modo Raman em 525 cm^{-1} não apresenta uma variação na frequência e na largura a meia altura e por apresentar patamar entre 720 cm^{-1} e 800 cm^{-1} .

A fim de caracterizar de forma mais quantitativa da evolução da intensidade Raman com a temperatura, baseado em trabalhos anteriores, foi realizada uma análise da dependência da intensidade integrada do modo localizado em aproximadamente 525 cm^{-1} . A intensidade integrada do modo TO em 525 cm^{-1} das amostras relaxoras do sistema BCZT são apresentados na Figura 50. É possível observar que, abaixo de 50 K, a intensidade desta banda permanece constante.

Este mesmo tipo de comportamento, que foi observado em amostras relaxoras de composição $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PLZT 9/65/35), foi atribuído a um

processo de “congelamento” (“freezing”) das regiões nanopolares onde estaria ocorrendo uma estabilização no processo de correlação dos nanodomínios, ou seja, a partir desta temperatura, não seria mais observado um aumento no tamanho de correlação dos nanodomínios (10, 116). No estudo da amostra cerâmica $\text{BaTi}_{0,60}\text{Zr}_{0,40}\text{O}_3$ relaxora, Farhi e colaboradores observaram que a este modo não apresenta mais variação de intensidade a partir de aproximadamente 120 K (14). Assim, baseado nos trabalhos acima citados, é possível afirmar que nas amostras BCZT relaxoras, o processo o processo de estabilização da correlação dos nanodomínios ocorre por volta de 50 K.

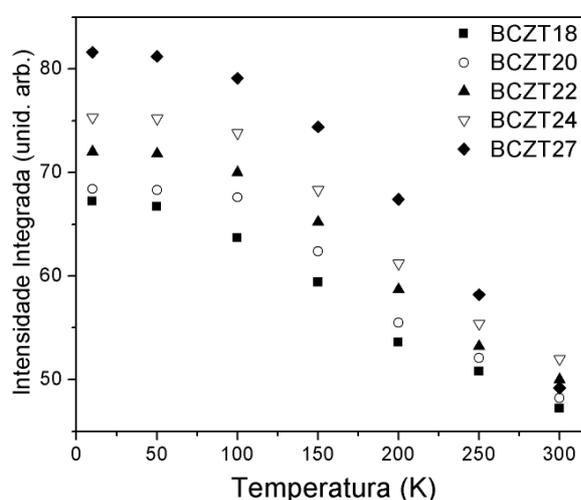


Figura 50 – Intensidade integrada do modo TO em 525 cm^{-1} das amostras BCZT relaxoras em função da temperatura.

4.1.1.8 Relação entre estrutura e propriedades elétricas nas cerâmicas BCZT relaxoras

É bem estabelecido que as regiões nanopolares existentes nos materiais relaxores a partir da temperatura de Burns são responsáveis pelas propriedades de relaxação nos materiais relaxores denominados de convencionais, como no caso da amostra $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN) ou $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT). Nestes dois casos, a desordem química intrínseca predominante nas amostras devido à presença de dois diferentes cátions em um mesmo sítio (PMN) ou da presença de vacâncias no sítio A

(Pb) devido à substituição heterovalente do Pb^{2+} pelo La^{3+} (PLZT), tem sido considerada como responsável pela não observação de um processo de ordenamento ferroelétrico de longo alcance nestes materiais, levando a existência do estado relaxor (14).

A análise da evolução das propriedades elétricas e estruturais nas amostras BCTZ em função da quantidade de Zr pode fornecer informações sobre a natureza das regiões nanopolares nestas amostras. Os resultados apresentados anteriormente mostraram que ocorre uma mudança contínua nas propriedades elétricas à medida que a quantidade de Zr aumenta.

No estudo das amostras relaxoras de composição $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x= 0,25, 0,30$ e $0,35$), tem sido proposto que o aumento da quantidade de íons Zr em substituição aos íons Ti tem sido considerado como responsável pela formação das regiões nanopolares nas amostras BZT relaxoras. Assim, quanto maior a quantidade de Zr, maior seria a quantidade de regiões nanopolares na amostra e maior seria o efeito relaxor (10, 29, 36). Entretanto, os átomos de zircônia e titânio têm a mesma valência e a diferença de seus raios iônicos é relativamente pequena. Desta forma, a substituição do Ti pelo Zr não deveria ser o principal fator responsável pelo surgimento do estado relaxor nestas amostras.

Laulhé e colaboradores analisaram a ordem local em amostras relaxoras $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) ($x= 0,25, 0,30$ e $0,35$) através da técnica de XAS (125). Através das medidas do espectro EXAFS na borda K do átomo de Zr, os autores observaram que a estrutura local é diferente da estrutura cúbica determinada a partir dos dados de difração de raios X. Os resultados na borda K do átomo de Zr mostraram que a distância entre os átomos de Zr-O não depende da taxa de substituição de Zr e é praticamente igual à observada no composto BaZrO_3 . Além disso, foi mostrado que os átomos de Zr tendem a se segregar em regiões ricas em Zr e baseados neste fato, propuseram que o comportamento relaxor nas amostras BTZ poderia ser influenciado pelos campos elásticos aleatórios ("random elastic fields") gerados por esse particular arranjo estrutural.

Laulhé e colaboradores também analisaram a ordem curta e a média distancia das amostras relaxoras $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BZT) ($x= 0,25, 0,30$ e $0,35$) através da análise da função de distribuição de funções (PDF) (125). Os resultados mostraram que os átomos de Ti e Zr não ocupam sítios equivalentes como esperado

no caso da estrutura cúbica. Foi observado que os octaedros TiO_6 e ZrO_6 nas amostras BTZ relaxoras são respectivamente semelhantes aos observados nos compostos BaTiO_3 e BaZrO_3 . No composto BaZrO_3 , os átomos de Zr estão no centro dos octaedros de oxigênio formando unidades ZrO_6 não polares. No composto BaTiO_3 apresentando a fase tetragonal, a distribuição das distâncias Ti-O no octaedro TiO_6 é considerado compatível com um deslocamento dos átomos de Ti na direção [111] dentro de uma cela perovskita definida como “pseudo-cúbica”. Assim, baseado nestes resultados, os autores concluíram que a polarização local nas amostras relaxoras BTZ ocorre devido principalmente aos deslocamentos dos átomos de Ti e que este deslocamento nas amostras BTZ é muito semelhante ao observado no composto BaTiO_3 .

No caso das amostras BCZT relaxoras, a quantidade de Zr que deve ser introduzida é menor que na amostra BZT devido à presença de 10 mol % de cálcio em substituição ao átomo de bário. Apesar do átomo de cálcio apresentar a mesma valência do átomo de bário, o átomo de cálcio tem um raio iônico menor (1,34 Å) comparado ao raio do bário (1,64 Å). Esta diferença de raio afeta a formação dos domínios ferroelétricos em comparação a amostra BaTiO_3 pura.

Assim, baseado nos resultados obtidos na realização deste trabalho, é possível afirmar que no caso das amostras BCZT, a formação das regiões nanopolares nas amostras relaxoras está relacionada à substituição dos átomos de titânio por átomos de zircônia e pela substituição dos átomos de bário pelos átomos de cálcio.

Os resultados de XANES obtidos na borda K do átomo de titânio mostram claramente que, em bom acordo com os trabalhos presentes na literatura, nos sistemas baseados no composto BaTiO_3 a existência de um grau de desordem local está principalmente ligado ao átomo de titânio. Entretanto, esta condição é necessária mas não suficiente uma vez que em diferentes amostras de estrutura perovskita apresentando uma fase paraelétrica, o mesmo grau de desordem também foi observado (130). Assim, no caso das amostras BCZT, o aumento da quantidade dos átomos de zircônia leva a quebra da ordem ferroelétrica presente nas amostras ferroelétricas normais levando a estabilização das regiões nanopolares, ou seja, dos nanodomínios ferroelétricos.

Os resultados obtidos através da análise dos espectros Raman das amostras relaxoras estão em bom acordo com os resultados de XANES e mostram do ponto de vista da estrutura local, as amostras relaxoras apresentam certo grau de desordem.

4.1.2 Amostras cerâmicas do sistema $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional

Como foi destacado anteriormente, ainda que os átomos de Ba e Sr apresentem o mesmo estado de oxidação, a substituição do átomo de bário no sistema BZT pelo átomo de estrôncio pode levar a mudanças significativas nas propriedades estruturais e elétricas das amostras (6, 60, 131). Quando comparada a substituição pelo cálcio, a diferença está somente no fato do cátion Sr^{+2} apresentar um raio iônico um pouco maior que o íon Ca^{+2} , podendo provocar uma menor distorção na rede, uma vez que o raio iônico do Sr^{+2} é mais próximo do Ba^{+2} que o Ca^{+2} .

As amostras BSZT na forma de pó foram preparadas através do método Pechini e como mostram os difratogramas de DRX apresentados na Figura 51, todas as composições após o processo de calcinação em 1100 °C durante 12 horas apresentaram fase única. Observa-se nestes difratogramas reflexões relativamente largas mostrando que nesta temperatura de calcinação não ocorreu uma completa cristalização do material. O deslocamento das reflexões para ângulos menores ocorre devido à substituição do titânio pelo zircônio.

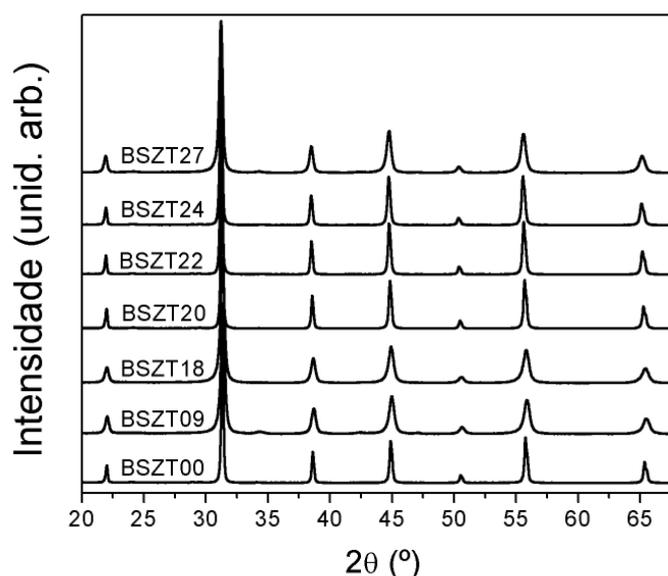


Figura 51 – Difratomogramas de raios X das amostras BSZT na forma de pó calcinadas a 1100 °C por 12 horas.

As amostras BSZT na forma de pó após serem calcinadas foram prensadas na forma de pastilhas circulares de aproximadamente 2 mm de espessura com 6 mm de diâmetro. As pastilhas foram sinterizadas em diferentes temperaturas conforme apresentado na Tabela 2 do capítulo 3. O polimento das amostras para a deposição dos eletrodos foi realizado com lixa d'água 2000 a fim de garantir uma superfície plana e regular. Os eletrodos foram depositados a partir da evaporação do solvente orgânico de uma tinta de platina.

4.1.2.1 Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BSZT) sinterizadas de forma convencional

A parte real da curva de permissividade dielétrica medidas em diferentes frequências das amostras do sistema BSZT entre 30 e 450 K está apresentada na Figura 52.

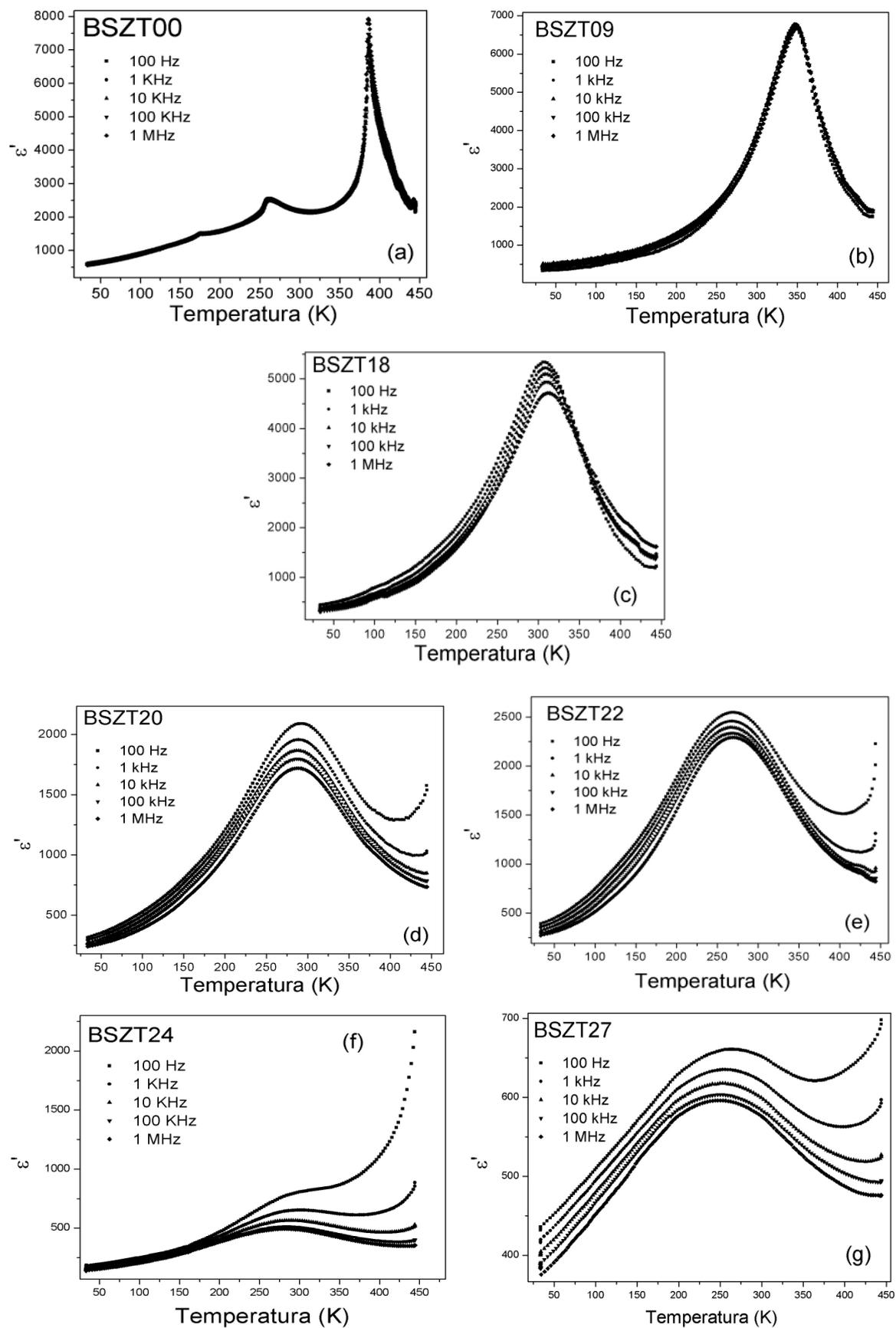


Figura 52 – Parte real da permissividade dielétrica medida em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz para as amostras (a) BSZT00, (b) BSZT09, (c) BSZT18, (d) BSZT20, (e) BSZT22, (f) BSZT24 e (g) BSZT27.

Na curva de permissividade da amostra BSZT00 observam-se três pontos de máximo, em 175 K, 260 K e 385 K e como será mostrado posteriormente através da análise dos difratogramas de raios X desta amostra, estes máximos correspondem a processos de transição de fase. Do ponto de vista das propriedades elétricas, o ponto de máximo observado em 385 K corresponde ao processo de mudança do caráter ferroelétrico normal para um estado paraelétrico. As temperaturas onde estes máximos foram observados são inferiores aos valores observados na amostra BT devido à presença do estrôncio na matriz em substituição ao bário.

O aumento na concentração de zircônia leva a um maior deslocamento da temperatura de máximo da permissividade dielétrica (T_{\max}) para valores menores de temperatura. A Tabela 12 apresenta os valores de T_{\max} das amostras BSZT. Comparando com o sistema BCZT, observa-se que a substituição do bário pelo estrôncio leva a mudanças de T_{\max} inferiores se comparado a substituição pelo cálcio. Este efeito deve estar correlacionado ao maior raio iônico do íon Sr^{2+} . Além disso, a adição de zircônia levou a um aumento da dispersão das curvas de permissividade dielétrica e a partir de certa quantidade de zircônia, a uma dependência da temperatura de máximo da permissividade dielétrica com a frequência o que caracteriza estas amostras como apresentando um caráter relaxor.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir das medidas elétricas: Temperatura de máximo da constante dielétrica (T_{\max}), comportamento da relaxação (ΔT_{relax}), grau de difusividade (ΔT_{dif}) e o parâmetro crítico γ para as composições do sistema BSZT medidas na frequência de 1 MHz.

| Amostra | T_{\max} (K) | ΔT_{relax} (K) | ΔT_{dif} (K) | γ |
|---------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|----------|
| BSZT00 | 385 | 1 | 0 | - |
| BSZT09 | 348 | 12 | 0 | - |
| BSZT18 | 310 | 23 | 3 | - |
| BSZT20 | 292 | 36 | 4 | - |
| BSZT22 | 267 | 38 | 13 | 1,5 |
| BSZT24 | 290 | 49 | 7 | 1,8 |
| BSZT27 | 264 | 91 | 14 | 1,9 |

Quando ocorreu a substituição de 9 mol % de átomos de titânio (amostra BSZT09), somente um ponto de máximo foi observado em aproximadamente 345 K e a curva é característica de um uma amostra ferroelétrica normal. Como foi observado no caso das amostras BCZT, este resultado indica que está ocorrendo

uma junção dos processos de transição de fase com a diminuição da temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica e um aumento da transformação de fase de ortorrômbica para romboédrica. Como mostra a Figura 53, traçando o inverso da curva de permissividade da amostra BSZT09 com a temperatura, é possível observar um comportamento de um ferroelétrico clássico, ou seja, acima de T_C a curva é bem descrita pela lei de Curie-Weiss (35- 36).

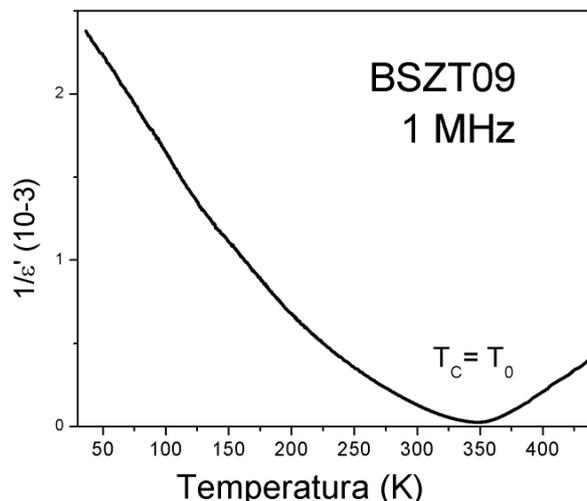


Figura 53 – Inverso da curva de permissividade em função da temperatura da amostra BSZT09 medida a 1 MHz.

A análise dos dados de permissividade da amostra BSZT18 mostra que as curvas são relativamente um pouco mais largas que as da amostra BSZT09 e a existência de uma pequena dependência com a frequência. No entanto, essa pequena dispersão não é suficiente para classificar o material como sendo um ferroelétrico relaxor.

Como mostra a Figura 52 (d), as amostras contendo uma quantidade maior ou igual a 22 mol % de zircônia apresentam um comportamento difuso e uma maior dependência da curva de permissividade com a frequência.

O parâmetro γ , que fornece informações sobre o grau do estado relaxor das amostras, foi obtido a partir do ajuste das curvas de permissividade utilizando a equação de Curie-Weiss modificada (equação 2.2) e fazendo um gráfico de $\ln(1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max})$ vs $\ln(T - T_{\max})$. A Figura 54 apresenta este gráfico para a amostra BSZT24. Observa-se na Tabela 12 que o valor de γ aumenta com a adição de Zr se aproximando de um valor igual a 2 para a amostra BSZT27.

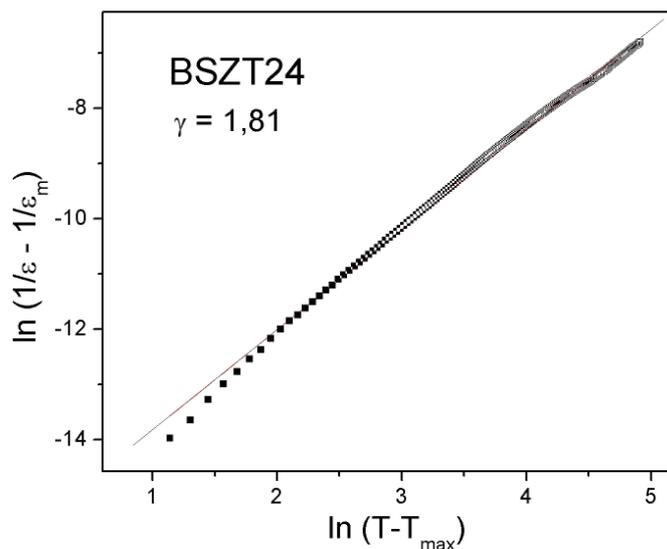


Figura 54 – Gráfico de $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ vs $\ln(T-T_{\max})$ para a amostra BSZT24. Os símbolos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida ao “fitting” utilizando a equação 2.2.

O grau de difusividade e o comportamento da relaxação podem também fornecer importantes informações sobre o comportamento elétrico destas amostras. O grau de difusividade de uma transição de fase (ΔT_{dif}) e o comportamento da relaxação (ΔT_{relax}) das amostras apresentado na Tabela 12 mostra que conforme aumenta-se a taxa de substituição de Ti^{+4} por Zr^{+4} induz-se e aumenta tanto a difusividade como a intensidade do comportamento relaxor.

Um ponto importante a ser ressaltado é o fato que a partir da amostra BSZT18 ser observado uma anomalia dielétrica nas curvas de permissividade medidas em baixas frequências. A observação desta anomalia mostra que nestas condições está ocorrendo um movimento lento de cargas na região do contorno de grão (região resistiva), levando a uma polarização interfacial permanente e, acarretando em um aumento da permissividade nesta faixa de temperatura e frequência (132).

Em bom acordo com dados reportados na literatura para amostras de composição $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, observa-se através das medidas elétricas as amostras apresentaram valores relativamente altos para a constante dielétrica, principalmente para as amostras com menor substituição de Zr^{+4} (133).

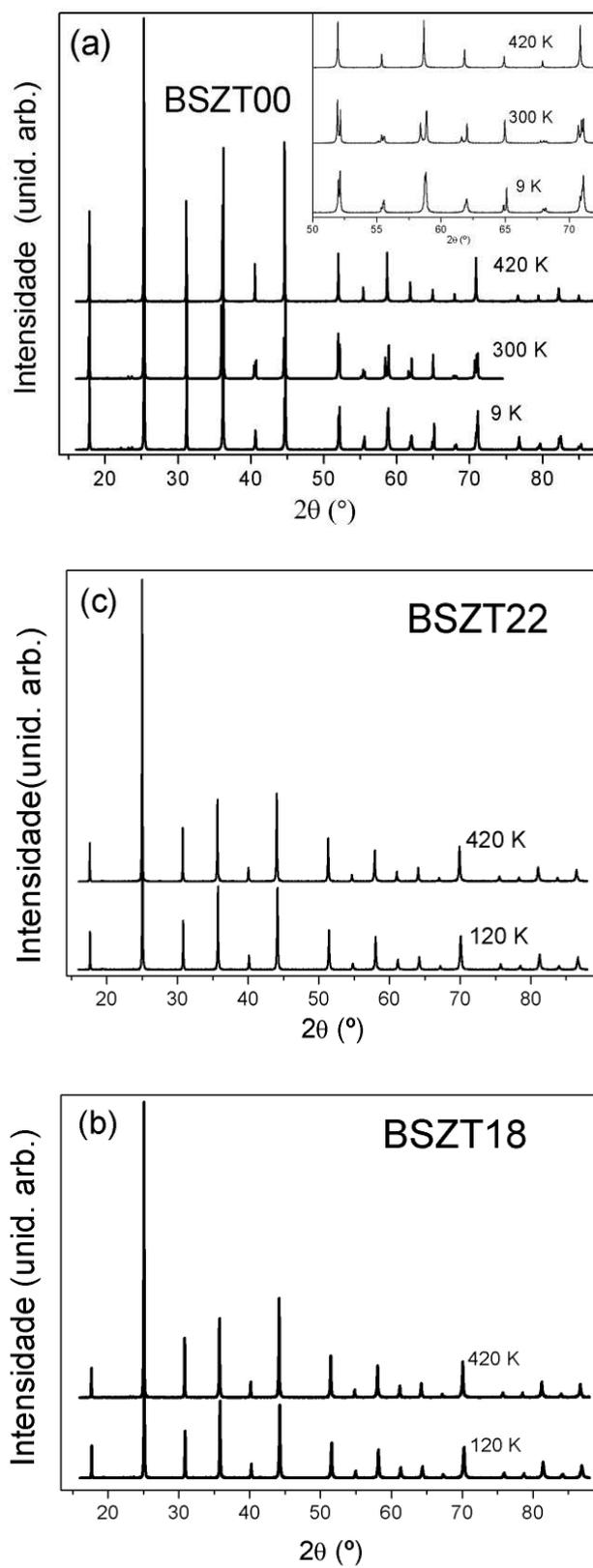
Comparando esta série de amostras com as BCZT, é possível concluir que é necessário uma maior concentração de Zr^{+4} para observar o mesmo grau de difusividade observado nas amostras BCZT. Observou-se também que as amostras BSZT apresentam um valor maior da permissividade na temperatura de máximo da

curva de permissividade dielétrica. Estes efeitos estão relacionados ao raio iônico do Sr^{2+} que por ser mais próximo ao do Ba^{2+} do que o raio iônico do Ca^{+2} causa uma menor distorção na rede cristalina da amostra.

4.1.2.2 Análise dos difratogramas de raios X em função da temperatura das amostras cerâmicas $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Oste}_3$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional

Medidas do padrão de raios X de algumas das amostras do sistema BSZT foram realizadas em função da temperatura com o objetivo de determinar de forma mais precisa os processos de transição de fase estrutural nestas amostras. A metodologia utilizada na escolha das temperaturas onde as medidas foram realizadas baseou-se nas medidas dielétricas. Inicialmente, foi realizada uma medida do padrão completo do difratograma de raios X em uma temperatura bem abaixo e bem acima do valor da temperatura de máximo da permissividade dielétrica. Quando foi observado um processo de transição de fase na amostra, medidas do padrão de raios X em um intervalo contendo a reflexão (200) foram realizadas em determinadas temperaturas.

As medidas de DRX em função da temperatura foram realizadas nas amostras BSZT00, BSZT18, BSZT22 e BSZT27. Os difratogramas de raios X destas amostras são apresentados na Figura 55. Devido a um problema no criostato utilizado, a medida da amostra BSZT00 que devia ter sido realizada a 120 K, foi realizada a 9 K.



Continua...

Continuação...

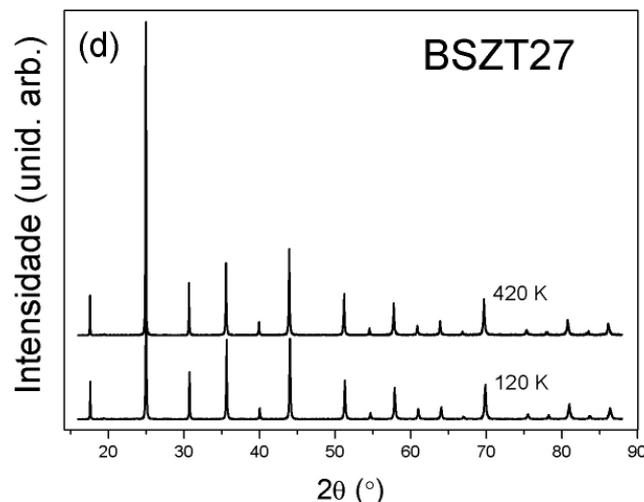


Figura 55 – Difratogramas de raios X das amostras BSZT coletados em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição de fase (T_{max}).

Assim como foi evidenciado nas medidas elétricas (presença dos máximos em 175 K, 260 K e 385 K) a amostra BSZT00 apresenta três processos de transição de fase identificados em maior detalhe no anexo da Figura 55 (a). Em relação às outras amostras, não foi possível afirmar se está ou não ocorrendo uma transição de fase estrutural uma vez não foram observadas mudanças significativas nos padrões de raios X.

Uma vez que as mudanças na simetria das outras composições não foram facilmente observadas visualmente, o refinamento dos padrões de DRX através do método de Rietveld mostrou-se útil na identificação dos processos de transição de fase nestas amostras. Foram testadas quatro possíveis simetrias, romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica, e foi selecionada a que apresentou um melhor coeficiente de qualidade no refinamento.

A Figura 56 mostra o difratograma experimental das amostras BSZT00 e BSZT18 coletados a temperatura ambiente em comparação com o teórico. O Refinamento da amostra BSZT00 coletado a 300 K (Figura 56(a)) teve como resultado a estrutura tetragonal, grupo P4mm. Através do refinamento da amostra BSZT18 coletada a 120K (Figura 56(b)), observou-se que nesta temperatura a amostra apresenta uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial Amm2.

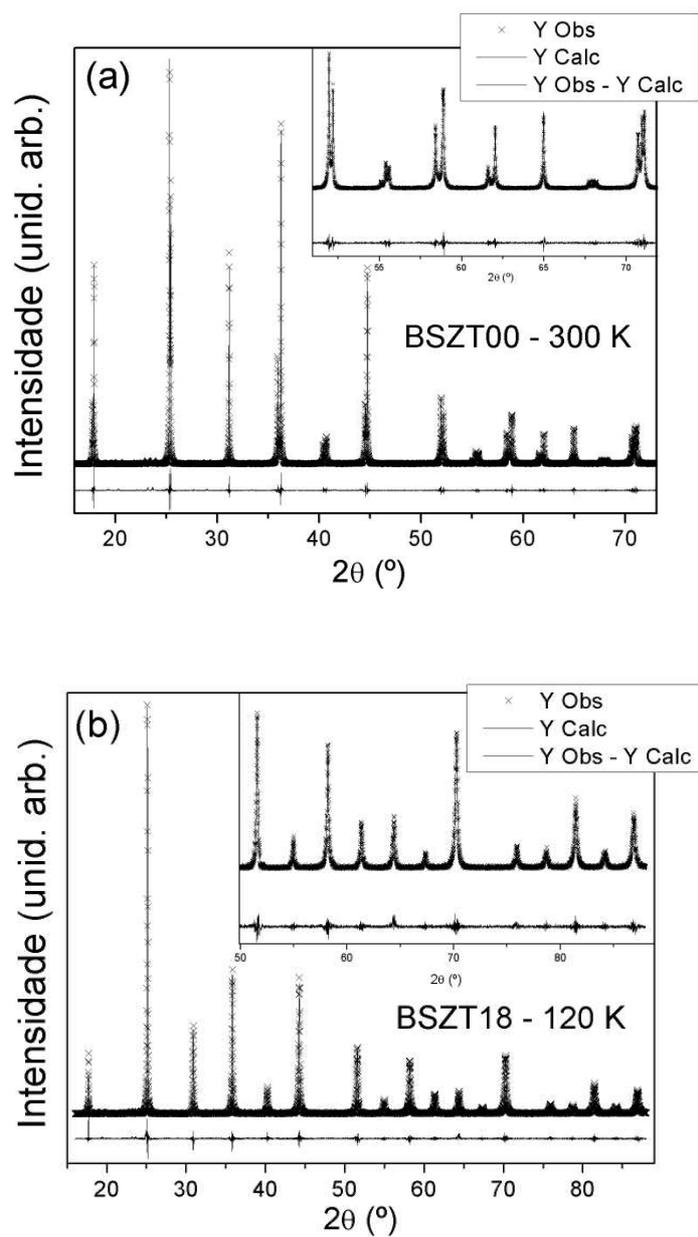


Figura 56 – Difratogramas observados (Y Obs) e os difratogramas calculados (Y Calc) e a diferença entre os dois (Y Obs - Y Calc) das amostras (a) BSZT00 a 300 K e (e) BSZT18 a 120 K.

Os resultados obtidos com o refinamento de todas as amostras estudadas em diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resumo dos parâmetros obtidos pelo método de Rietveld: grupo espacial, fatores de qualidade e parâmetros de rede.

| Amostra | T (K) | Grupo Espacial | R _{Bragg} (%) | R _{exp} (%) | R _{wp} /R _{exp} | a (Å) | c (Å) | α (°) |
|---------|-------|----------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------|---------|---------|-------|
| BSZT00 | 9 | R3m:r | 6,5 | 12,0 | 2,16 | 3,99214 | - | 89,57 |
| BSZT00 | 300 | P4mm | 6,0 | 9,2 | 1,37 | 4,00632 | 3,98657 | 90 |
| BSZT00 | 420 | Pm-3m | 8,2 | 20,0 | 3,14 | 3,99926 | - | 90 |
| BSZT18 | 120 | Amm2 | 8,7 | 13,6 | 1,76 | 4,03038 | 5,69374 | 90 |
| BSZT18 | 420 | Pm-3m | 8,3 | 15,5 | 1,69 | 4,03698 | - | 90 |
| BSZT22 | 120 | Pm-3m | 10,0 | 16,5 | 2,89 | 4,03741 | - | 90 |
| BSZT22 | 420 | Pm-3m | 11,6 | 16,9 | 2,95 | 4,04546 | - | 90 |
| BSZT27 | 120 | Pm-3m | 5,7 | 12,5 | 1,70 | 4,04619 | - | 90 |
| BSZT27 | 420 | Pm-3m | 10,9 | 16,2 | 2,70 | 4,05432 | - | 90 |

Os dados dispostos na Tabela 13 mostram que está ocorrendo um aumento gradual do parâmetro de rede com a incorporação de Zr⁺⁴, comprovando a incorporação do mesmo na matriz de BST pelo motivo do átomo de Zr⁺⁴ ter raio atômico um pouco maior que o Ti⁺⁴.

Os gráficos comparando os difratogramas experimentais e teóricos das outras amostras são apresentados no apêndice 4.

Com o objetivo de visualizar os processos de transição de fase de forma mais clara, medidas do padrão de difração foram realizadas em intervalos menores de temperatura numa região que apresente reflexões mais sensíveis as mudanças de fase. A Figura 57 apresenta o padrão de raios X da amostra BSZT00 coletados no intervalo 2θ variando de 35 a 37° com a temperatura variando de 120 K a 420 K.

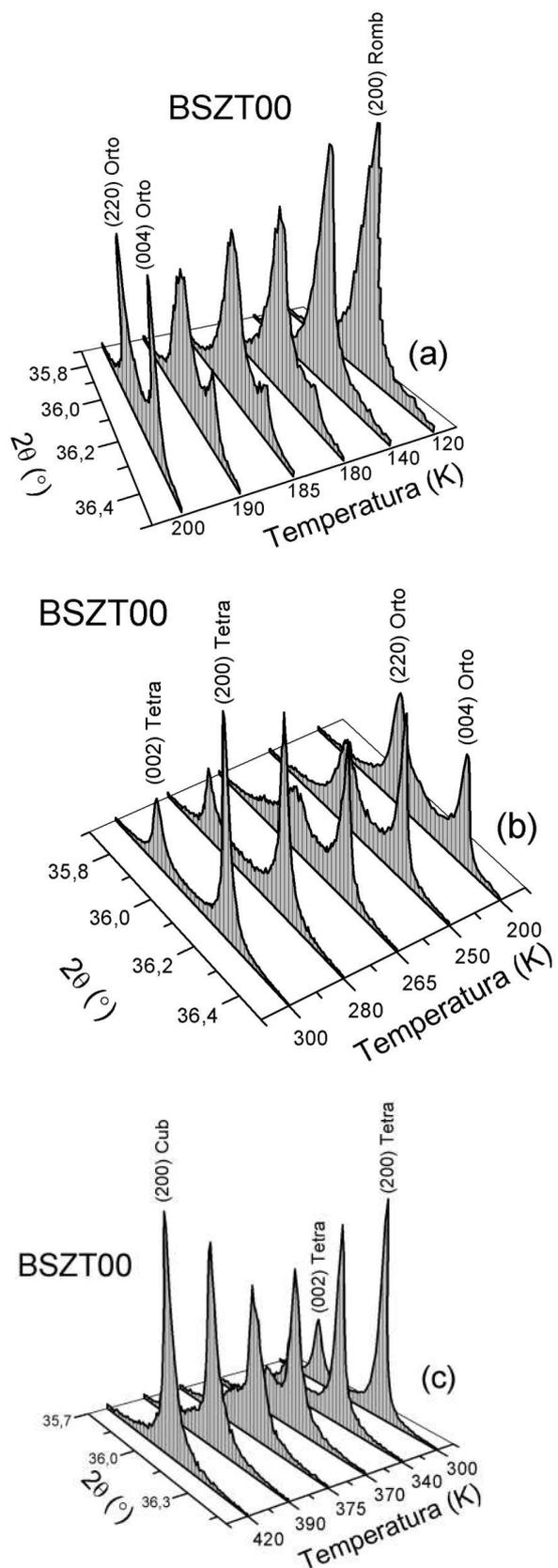


Figura 57 – Evolução da reflexão (200) com temperatura para a amostra BSZT00, passando de cúbica em 420 K para romboédrica em 120 K. Cub= cúbico, tetra= tetragonal, orto= ortorrômbico e romb= romboédrico.

A primeira transição, Figura 57 (a), tem início após 180 K com o surgimento de uma pequena reflexão ao lado da reflexão principal (200). Comparando com os dados obtidos das medidas elétricas, observamos que se trata da transição de fase Romboédrico – Ortorrômico, na qual ocorre o desdobramento da reflexão romboédrica (200) nas reflexões ortorrômicas (220) e (004). A segunda transição ocorrendo em 260 K, ilustrada na Figura 57(b), foi atribuída à transição de fase ortorrômica para tetragonal. Neste tipo de transição observa-se um deslocamento da reflexão ortorrômica (004) para menores comprimentos de onda e um estreitamento e aumento da intensidade, características de uma transição de fase para uma simetria tetragonal. Assim fica caracterizada a simetria tetragonal com as reflexões (200) e (002).

Finalmente a última transição, ilustrada pela Figura 57(c), mostra a convergência das reflexões tetragonais (200) e (002) em só uma reflexão, neste caso, a reflexão cúbica (200). De acordo com as medidas elétricas, a transição de fase tetragonal para cúbica ocorre em 385 K.

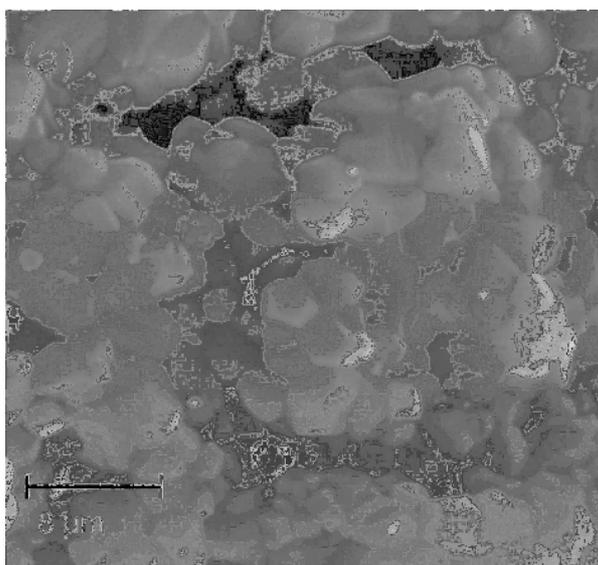
Fazendo uma correlação entre os dados cristalográficos com as medidas elétricas, observa-se um bom acordo com as temperaturas de transição de fases. Para a amostra BSZT00, por exemplo, onde se observou-se a existência de três pontos de máximo da curva de permissividade, os dados de DRX confirmaram que esses pontos de máximo correspondem a um processo de transição de fase estrutural da amostra, partindo da simetria romboédrica em baixa temperatura para a fase cúbica em temperaturas acima de 385 K.

Nas amostras relaxoras ($x > 22$), que apresentaram de acordo com os dados de DRX uma simetria cúbica em toda faixa de temperatura analisada, os dados mostraram que o máximo da permissividade dielétrica observada (T_{max}) não se trata de um ponto de transformação estrutural, mas somente de uma transição de um estado de menor correlação para um estado de maior correlação entre os nanodomínios (regiões nanopolares) (8, 10).

4.1.3 Análise microestrutural das amostras cerâmicas do sistema $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3}$ (BSZT) através do método convencional

As imagens da microestrutura das amostras BSZT foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) analisando amostras cerâmicas fraturadas após o processo de sinterização. As amostras passaram por um banho de ultra-som a fim de eliminar qualquer resíduo gerado durante a fratura dos corpos cerâmicos. Pelo fato das microestruturas serem muito semelhantes, somente as micrografias das amostras BSZT00, BSZT09, BSZT18 e BSZT27 serão apresentadas.

Como pode ser observado na Figura 58, o aumento da quantidade de Zr nas amostras BSZT não introduz mudanças significativas no tamanho e forma dos grãos e contornos de grãos bem definidos. Em relação as amostras BCZT, observa-se que os grãos das amostras BSZT são relativamente maiores. A amostra BSZT00 apresentou um tamanho médio de grão de $3,5\ \mu\text{m}$, a mostra BSZT09 um valor médio de $3,3\ \mu\text{m}$, um valor de $3,5\ \mu\text{m}$ para a amostra BSZT18 e um valor de $3,7\ \mu\text{m}$ para a amostra BSZT27.



Continua...

Continuação...

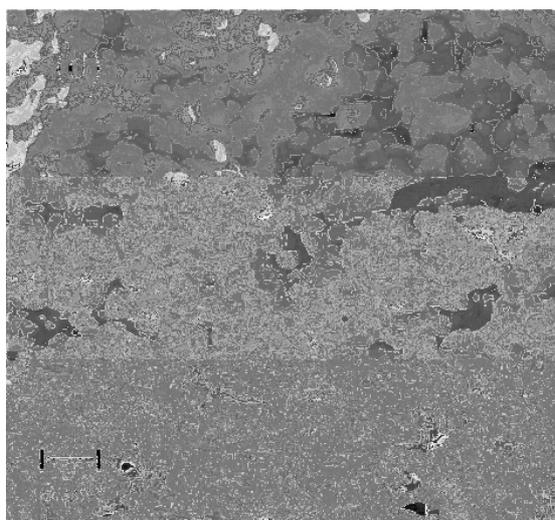
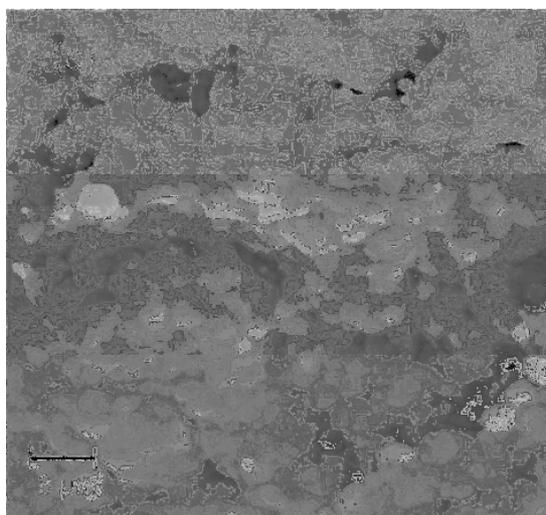
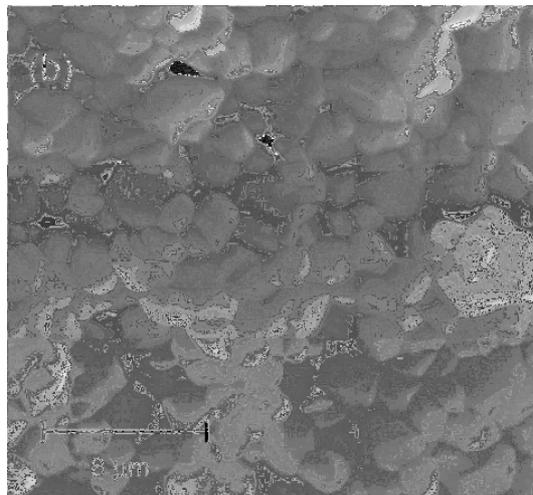


Figura 58 – Micrografias da fratura das amostras BSZT após o processo de sinterização. (a) BSZT00, (b) BSZT09, (c) BSZT18 e (d) BSZT27.

Apesar das amostras terem apresentado valores de densidade similares às da série BCZT, ou seja, da ordem de 96% da densidade teórica, as amostras da série BSZT apresentaram um quantidade menor de poros.

Uma vez que os grãos apresentaram praticamente o mesmo tamanho, as mudanças observadas para as propriedades dielétricas não podem estar relacionadas com o tamanho dos grãos. Como foi discutido anteriormente no caso das amostras BCZT, o principal fator que estaria provocando as mudanças nas propriedades elétricas do material é o aumento da quantidade de Zr que estaria afetando os campos elétricos aleatórios relacionados a propriedade ferroelétrica das amostras. Além disso, o aumento da quantidade de Zr estaria levando a quebra de simetria levando a formação de uma estrutura cúbica global e a uma estrutura romboédrica local. Estes efeitos seriam os responsáveis pela mudança do estado ferroelétrico normal para o estado ferroelétrico relaxor.

4.1.3.1 Análise da estrutura local das amostras cerâmicas do sistema $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BSZT) sinterizadas através do método convencional

4.1.3.1.1 Análise dos espectros Xanes

A Figura 59 mostra o espectro XANES normalizado das amostras BSZT medidos a temperatura ambiente na borda K do titânio. Observa-se que estes espectros não apresentam mudanças significativas em sua forma bem como na intensidade quando a quantidade de zircônia aumenta. Particularmente, observa-se que a transição denominada de A localizada na região da pré-borda que está diretamente relacionada a distorção do átomo de titânio no octaedro de TiO_6 também não sofre alteração em função da quantidade de zircônia. Após a borda de absorção observamos as estruturas referentes às estruturas a media distancia formada por segundos e terceiros vizinhos do átomo absorvedor. As mudanças observadas nesta região do espectro estão relacionadas à substituição do titânio pela zircônia.

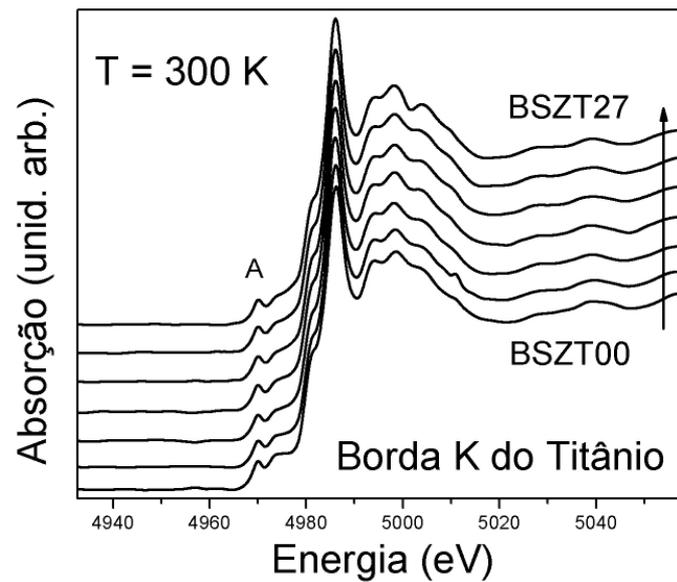


Figura 59 – Espectros XANES normalizados das amostras do sistema BSZT medidos na borda K do titânio a temperatura ambiente.

A Figura 60 apresenta os espectros XANES da amostra BT e das amostras BSZT09 e BSZT27. Através desta figura é possível observar que a temperatura ambiente, as amostras BSZT apresentam um espectro XANES muito semelhante ao da amostra BT. De acordo com o trabalho de Ravel e colaboradores, a temperatura ambiente, a ordem local na amostra BT foi caracterizada como romboédrica. Assim, através desta comparação, é possível estabelecer que nas amostras BSZT a ordem local fosse também romboédrica.

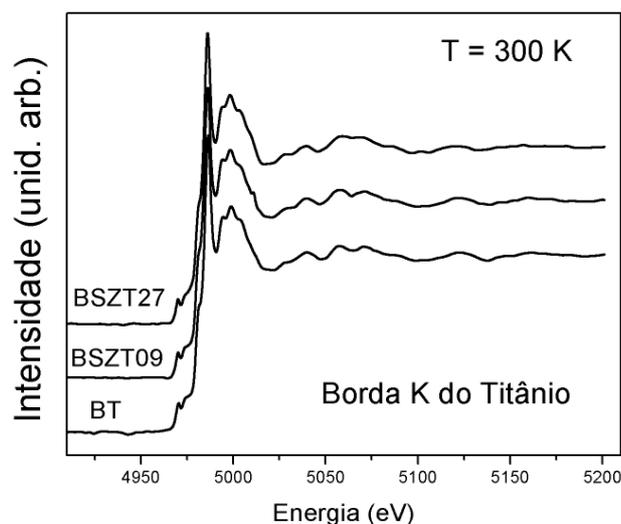


Figura 60 – Espectros XANES normalizados da borda K do titânio a 300 K das amostras BSZT09, BSZT27 e BT.

Os espectros XANES de todas as amostras da série BSZT foram medidos nas temperaturas de 80, 300 e 420 K como pode ser visualizado, a título de exemplo, na Figura 61 para a amostra BSZT27. A análise do espectro XANES de uma mesma amostra em função da temperatura mostrou que a estrutura local e a media distância não são afetadas pelos processos de transição de fase observados através das medidas elétricas e de DRX. Estes resultados estão em bom acordo com os observados nas amostras BCZT e como observados em diferentes sistemas cerâmicos apresentando propriedades ferroelétricas (130).

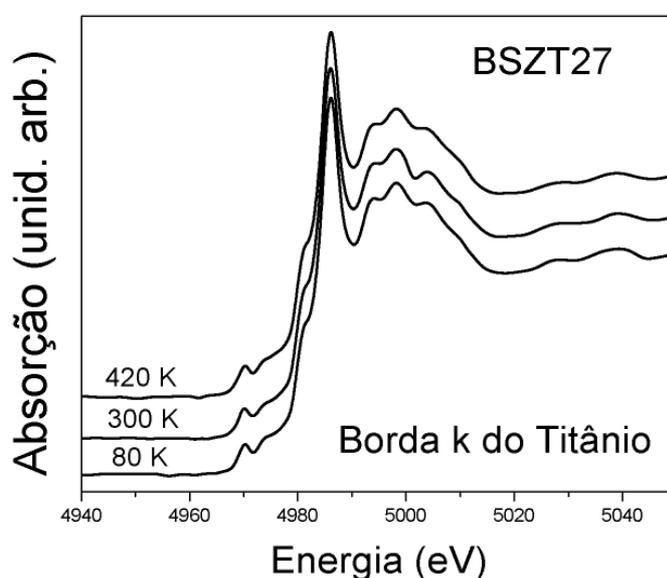


Figura 61 – Espectros XANES normalizados da amostra BSZT27 medidos na borda K do titânio em diferentes temperaturas de medida.

4.2 Efeito do tamanho das partículas nas propriedades elétricas e microestruturais de amostras de composição $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT).

De acordo com trabalhos anteriores, a temperatura ambiente, o composto $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) apresenta uma estrutura romboédrica e é classificada como apresentando um comportamento típico de um ferroelétrico normal (21, 134, 135). Como foi comentado anteriormente no capítulo 2, a diminuição do tamanho dos

grãos que compõem uma amostra cerâmica sinterizada pode levar a uma mudança significativa nas propriedades estruturais e elétricas do material. Assim, a finalidade deste estudo foi a de verificar a influência do tamanho dos grãos nas propriedades dielétricas, estruturais e microestruturais de amostras cerâmicas sinterizadas de composição $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT). Para atingir este objetivo, inicialmente foram preparadas amostras nanoestruturadas na forma de pó e posteriormente, essas amostras na forma de pó foram submetidas a um processo de sinterização convencional e a um processo de sinterização assistido por plasma (SPS).

4.2.1 Síntese da amostra $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) nanoestruturada na forma de pó

As amostras nanoestruturadas na forma de pó de composição $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) foram preparadas através do método de mistura de óxidos e através do método Pechini. No caso da amostra BZT preparada através do método de mistura dos óxidos, a fim de obter uma amostra com menor tamanho de grão, uma parte da amostra na forma de pó foi submetida a um processo de moagem conforme descrito no capítulo. A amostra obtida através do método Pechini foi utilizada na obtenção de pós com diferentes tamanhos de grãos.

A imagem apresentada na Figura 62 corresponde a amostra na forma de pó obtida através do método de mistura de óxidos antes do processo de moagem (denominada de BZTMO). A imagem mostra que as partículas apresentam-se relativamente aglomeradas com um tamanho de partículas variando de 200 a 800 nm.

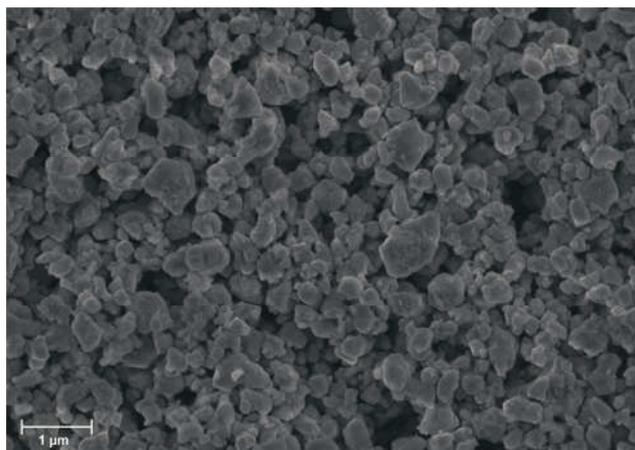


Figura 62 – Micrografia da amostra BZTMO na forma de pó obtida através do método de mistura de óxidos.

Uma alternativa para reduzir o tamanho das partículas neste caso foi submeter a amostra a um processo de moagem. Desta forma, parte do pó obtido pelo método de mistura de óxidos foi submetida a um processo de moagem em um moinho de alta energia. A micrografia da amostra BZT na forma de pó submetida à moagem (denominada de BZTMAE), apresentada na Figura 63, mostra uma menor aglomeração com partículas apresentando tamanhos variando de 200 a 500 nm

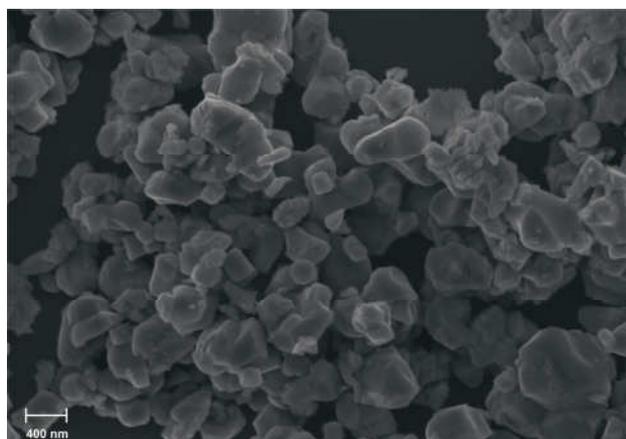


Figura 63 – Micrografia da amostra BZTMAE na forma de pó obtida através do método de mistura de óxidos e submetida a um processo de moagem.

Através da Figura 64 que apresenta a imagem da amostra preparada através do método Pechini pode ser observado que o processo de calcinação a 600 °C durante 2 horas levou a obtenção de nanopartículas de tamanho variando entre 100 a 200 nm apresentando entretanto relativamente aglomeradas dificultando uma

melhor visualização das partículas formadas. Esta amostra foi denominada de BZTPC.

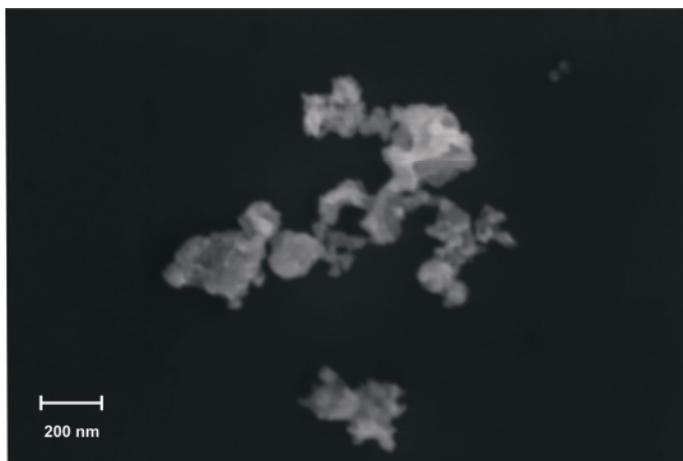


Figura 64 – Micrografia da amostra BZTPC na forma de pó obtida a partir do método Pechini.

De acordo com trabalhos encontrados na literatura, no caso das amostras obtidas através do método Pechini, a mudança da atmosfera de calcinação das nanopartículas pode levar a diminuição do seu tamanho médio e diminuir o processo de aglomeração (81). Esses trabalhos mostraram que uma calcinação em uma atmosfera rica em nitrogênio faz com que o material orgânico presente na amostra se transforme em carbono no qual as nanopartículas estarão contidas e pelo fato destas nanopartículas estarem isoladas, não ocorre um crescimento demasiado dos grãos. Além de evitar o crescimento das nanopartículas, este processo não causou um aumento no grau de coalescência das nanopartículas (21). O tratamento posterior desta amostra em uma atmosfera rica em oxigênio em uma temperatura inferior removeu o carbono e não promoveu o crescimento das partículas (81).

Assim, a amostra obtida através do método Pechini tratada inicialmente a 300 °C foi tratada a 600 °C por uma hora em uma atmosfera rica em nitrogênio e posteriormente a uma temperatura de 400 °C durante uma hora em uma atmosfera rica em oxigênio. A Figura 65 mostra a micrografia da amostra submetida a este processo de calcinação que foi denominada de BZTPCNI. Como pode ser observado, o processo de calcinação anteriormente citado não foi eficiente neste caso uma vez que propiciou a obtenção de nanopartículas com tamanhos variando entre 200 e 400 nm e apresentando um alto grau de aglomeração.

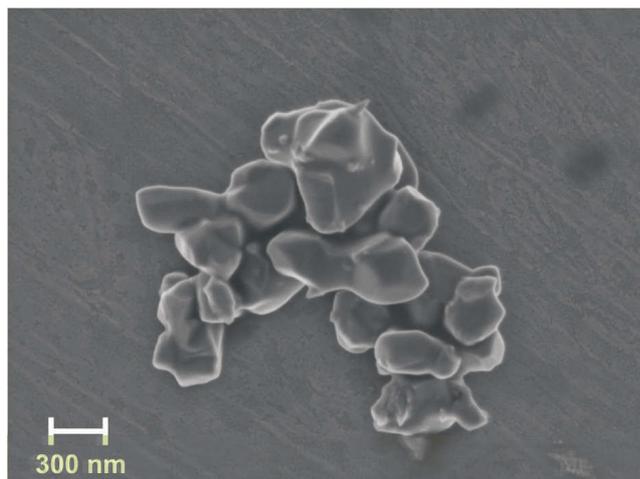


Figura 65 – Micrografia da amostra BZTPCNI preparada através do método Pechini e submetida a uma calcinação em uma atmosfera rica em nitrogênio seguido de um tratamento em uma atmosfera rica em oxigênio.

A Figura 66 apresenta os difratogramas de raios X das amostras BZTMO, BZTMAE, BZTPC e BZTPCNI após o processo de calcinação. Através desta figura pode ser observado que o tratamento nesta temperatura de calcinação não levou a formação de fases secundárias e todas as reflexões são indexadas a fase BZT. Devido à largura das reflexões causada pela diminuição do tamanho das partículas e a baixa temperatura de tratamento térmico, não foi possível identificar a estrutura da fase formada nesta etapa do processo.

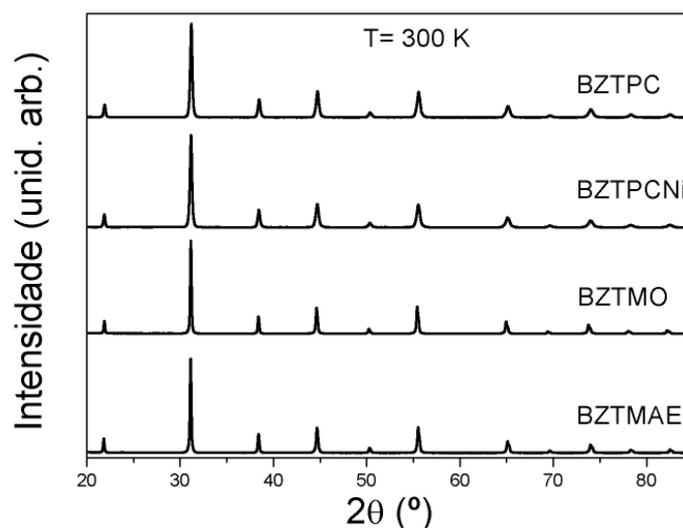


Figura 66 – Difratogramas de raios X das amostras BZT calcinadas em diferentes atmosferas e temperaturas obtidas através do método de mistura de óxidos e Pechini.

4.2.2 Amostra $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) sinterizada através da técnica de Spark Plasma Sintering (SPS)

As amostras nanoestruturadas na forma de pó BZTMO, BZTMAE, BZTPC e BZTPCNI foram utilizadas na obtenção das amostras sinterizadas utilizando a técnica de SPS. A descrição experimental de preparação das amostras através da técnica SPS foi apresentada no capítulo 2.

Como mostra a Figura 67(a), as amostras sinterizadas através da técnica de SPS apresentam uma cor cinza escura, característica de amostras sinterizadas através desta técnica. De acordo com a literatura, esta cor escura está relacionada a uma contaminação por carbono que ocorre durante o processo de síntese (21, 85-86, 136).

Uma maneira de promover a retirada do carbono destas amostras, é submetê-las a um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas em uma atmosfera com fluxo de oxigênio. Neste trabalho, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 0,5 °C/min com um fluxo constante de oxigênio. A Figura 67(b) mostra uma fotografia da amostra apresentada na Figura 67(a) após o tratamento na atmosfera rica em oxigênio.

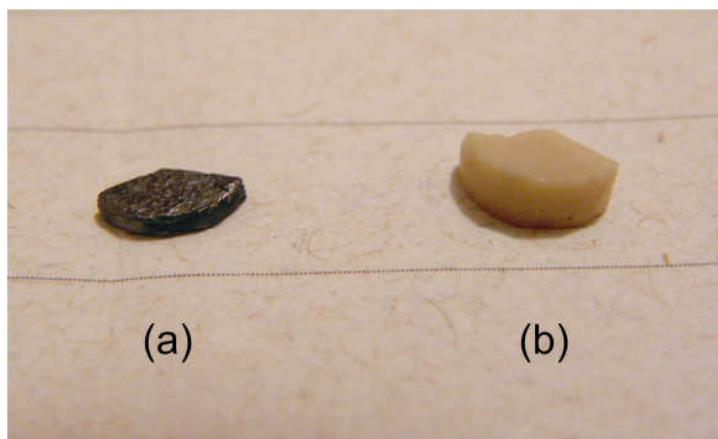


Figura 67 – Fotografia das amostras sinterizadas por SPS. (a) amostra como obtida após o processo de sinterização (b) amostra após o tratamento em uma atmosfera de oxigênio

Para fins de comparação, amostras de mesma composição foram também sinterizadas a partir do método tradicional em um forno elétrico na temperatura de 1300 °C por 3 horas em ar.

Após o processo de retirada do carbono, as amostras foram polidas para a realização das medidas elétricas. Eletrodos de platina foram pintados em ambos os lados e levados ao forno para a evaporação do solvente em uma temperatura de 700 °C/2h. Exceto pelo processo de retirada do carbono, as amostras sinterizadas pela técnica tradicional seguiram o mesmo procedimento de preparação para as medidas das propriedades dielétricas.

O valor da densidade relativa obtida através do método de Arquimedes para as amostras são apresentados na Tabela 14. As amostras sinterizadas pelo método convencional diferem das amostras de SPS somente pelo método de sinterização, por esse motivo, elas serão diferenciadas pelo uso a letra “N” antes do tipo de pó empregado. Desta forma, a amostra preparada por mistura de óxidos e sinterizada por SPS será denominada BZTMO, já a amostra preparada com o mesmo pó sinterizada em forno convencional será denominada BZTNMO.

Tabela 14 – Valores da densidade das amostras BZT sinterizadas através da técnica SPS e em um forno elétrico convencional.

| SPS | Sinterização Convencional | $\rho_{teórica}$ (g/cm ³) | ρ_{medida} (g/cm ³) | ρ_{med} / ρ_{teor} (%) |
|---------|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| BZTMO | - | 6,02 | 6,00 | ~100 |
| BZTMAE | - | 6,02 | 6,00 | ~100 |
| BZTPC | - | 6,02 | 5,69 | 94,5 |
| BZTPCni | - | 6,02 | 5,72 | 95,0 |
| - | BZTNMO | 6,02 | 5,80 | 96,4 |
| - | BZTNMAE | 6,02 | 5,68 | 94,4 |
| - | BZTNPC | 6,02 | 5,45 | 90,6 |
| - | BZTNPCni | 6,02 | 5,64 | 93,7 |

Observa-se da Tabela 14 que as amostras sinterizadas pela técnica de SPS apresentam um valor de densidade superior aos das amostras sinterizadas em forno elétrico. Contrariamente ao esperado, as amostras preparadas a partir do pó obtido

pelo processo de mistura de óxidos apresentaram uma densidade maior que as amostras preparadas pelo método Pechini.

Os difratogramas das amostras BZTPC, BZTPC*Ni*, BZTMO e BZTMAE, obtidas através da técnica de SPS são apresentados na Figura 68. Observa-se a partir dos difratogramas que as amostras apresentam uma cristalinidade melhor que das amostras calcinadas sem a presença de fases secundárias, sendo que a fase determinada como sendo romboédrica (137).

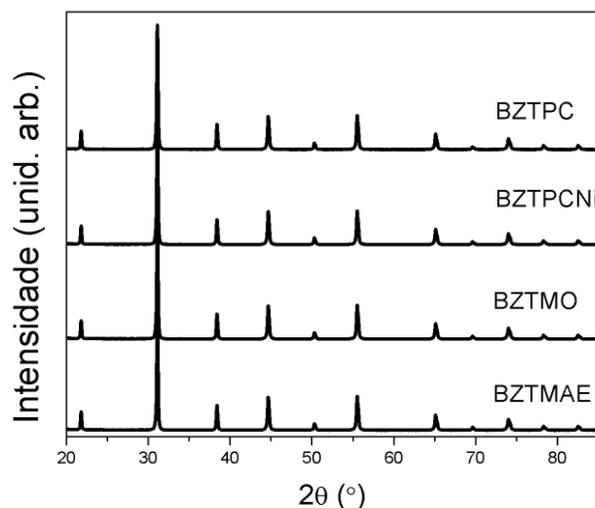


Figura 68 – Digratogramas de raios X das amostras BZTPC, BZTPC*Ni*, BZTMO e BZTMAE preparadas através da técnica de SPS e medidos a temperatura ambiente.

4.2.3 Análise microestrutural das amostras cerâmicas do sistema $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) sinterizadas por SPS e através do método convencional

4.2.3.1 Amostras sinterizadas por SPS

A microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi analisada em amostras fraturadas. A micrografia da amostra BZTMAE apresentada na Figura 69 mostra uma estrutura sem a presença de poros, confirmando os bons resultados obtidos na

medida de densidade desta amostra. Observa-se também que a amostra apresenta tamanhos de grãos variados entre 200 nm e 800 nm com tamanho médio de grão da ordem de 480 nm.

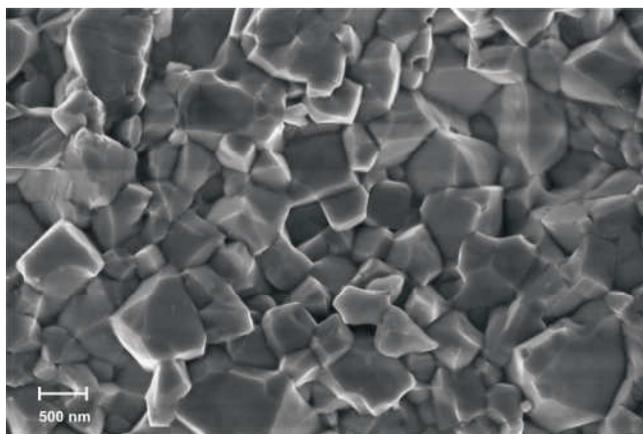


Figura 69 – Micrografia da fratura da amostra BZTMAE após o processo de sinterização SPS.

Um comportamento similar foi observado no caso da amostra BZTMO (Figura 70) sem a presença de poros e como esperado, um tamanho médio de grão da ordem de 730 nm.

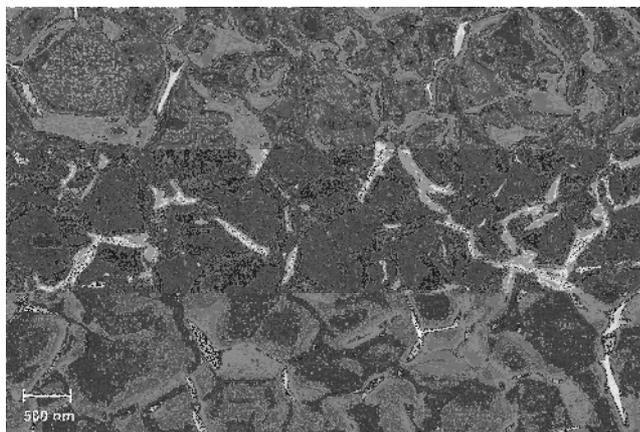


Figura 70 – Micrografia da fratura da amostra BZTMO após o processo de sinterização SPS.

A micrografia da amostra BZTPC é apresentada na Figura 71. É possível observar nesta imagem um menor contraste entre os grãos se comparado com as duas amostras apresentadas anteriormente, impossibilitando a determinação do tamanho médio dos grãos. Apesar do fato da densidade desta amostra ter sido relativamente alta, ~94% da teórica, observa-se a presença de pequenos poros em toda a amostra, entre os contornos de grãos, ou mesmo no interior do grão, fato este

que pode estar contribuindo para a diminuição da densidade do material. Uma possível explicação para a observação desta microestrutura nesta amostra pode ser o material orgânico ainda presente na amostra obtida através do método Pechini e que sofreu algum tipo de reação durante o processo de sinterização por SPS. Apesar dessa possível presença de carbono na matriz, o material apresenta fase única quando analisado por DRX, assim como observado pelo difratograma apresentado na Figura 68.

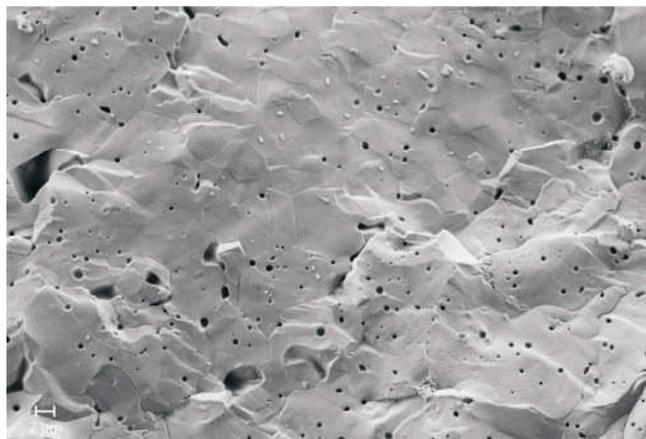


Figura 71 – Micrografia da fratura da amostra BZTPC após o processo de sinterização SPS.

A Figura 72 apresenta a micrografia da amostra BZTPC_{Ni}. Contrariamente a amostra anterior, é possível observar de forma clara o tamanho dos grãos e a presença de poucos poros. Apesar da amostra na forma de pó neste caso apresentar tamanhos de partículas inferiores a amostra BZTMO, após a sinterização, esta amostra apresentou um tamanho médio de grãos da ordem de 1,2 μm muito acima o observado na amostra BZTMO e BZTMAE. A possível razão para tal crescimento poderia residir no fato de que esta amostra, mesmo passando por dois processos térmicos distintos não tenha retirado todo o carbono. Desta forma, a queima deste carbono residual durante o processo de sinterização eleve a temperatura localmente gerando energia suficiente para o crescimento do grão acima do esperado para esta amostra.

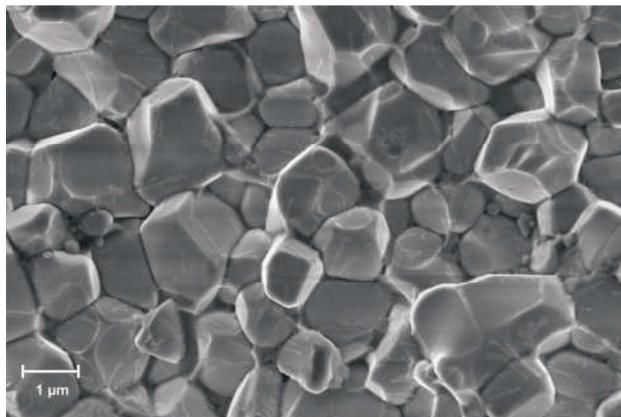


Figura 72 – Micrografia da fratura da amostra BZTPCNI após o processo de sinterização SPS e tratamento térmico em um forno elétrico.

4.2.3.2 Amostras sinterizadas de forma convencional em forno elétrico

A Figura 73 mostra a micrografia da fratura da amostra BZTNMAE que foi sinterizada em um forno convencional a 1300 °C durante 8 horas. A amostra BZTNMAE apresenta um tamanho de grão médio de 4,1 µm evidenciando o crescimento do grão quando comparado a mesma amostra obtida através da técnica de SPS. Nota-se a presença de grãos bem definidos, no entanto, devido ao processo de fratura muitos fragmentos permaneceram na amostra.

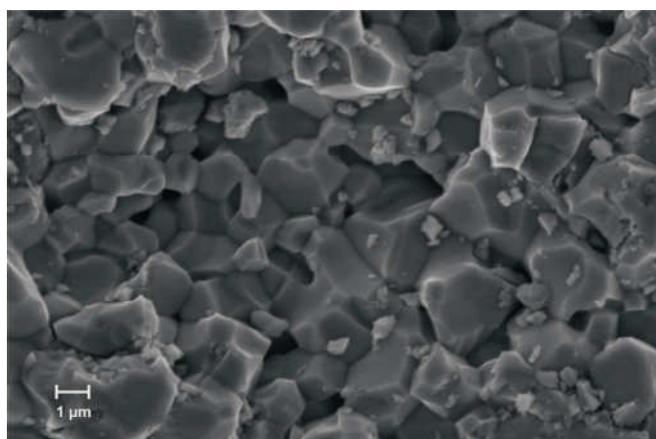


Figura 73 – Micrografia da fratura da amostra BZTNMAE obtida através de um processo de sinterização convencional.

A micrografia da fratura amostra BZTNMO é apresentada na Figura 74 e, assim como no caso da amostra BZTNMAE, observa-se a presença de pequenos fragmentos após a fratura. A amostra não apresenta nenhum tipo de estrutura predominante, contendo grãos dos mais variados formatos, no entanto, bem definidos. Diferentemente da amostra BZTMO, que praticamente não possui poros, é possível observar pequenos poros na região entre os grãos, de acordo com a medida de densidade. Com um tamanho médio de $4,2 \mu\text{m}$, nota-se um grande aumento com relação à amostra preparada por SPS, no entanto, praticamente nenhuma diferença em relação a amostra BZTNMAE.

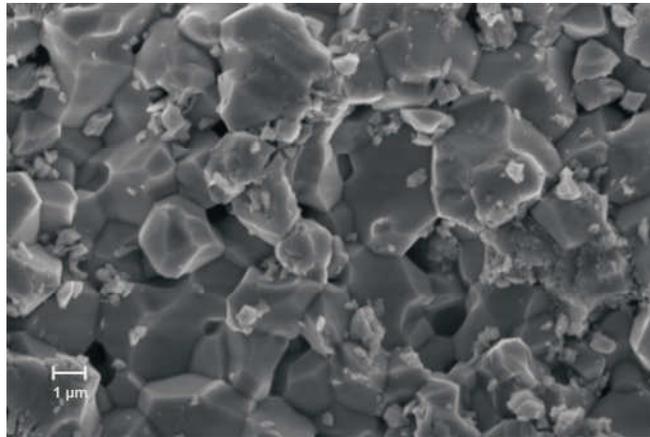


Figura 74 – Micrografia da fratura da amostra BZTNMO obtida através de um processo de sinterização convencional.

A Figura 75 mostra a micrografia da fratura da amostra BZTNPC sinterizada em forno convencional. Observa-se a ausência de fragmentos como nas amostras anteriores e quando comparado com a amostra sinterizada via SPS, nota-se uma estrutura totalmente diferente, visto que na imagem de fratura da amostra BZTPC não foi possível observar os contornos de grãos. A amostra BZTNPC apresenta um tamanho médio de grãos de $5,2 \mu\text{m}$.

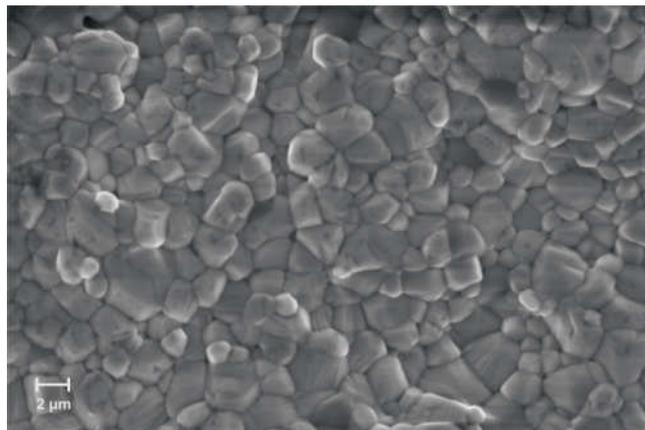


Figura 75 - Micrografia da fratura da amostra BZTNPC obtida através de um processo de sinterização convencional.

A micrografia da fratura da amostra BZTNPCNi sinterizada em um forno convencional é apresentada na Figura 76. Assim como nas micrografias das outras amostras, não se observa nenhuma estrutura predominante de grãos que apresentam um tamanho médio de grão de $7,5 \mu\text{m}$, um tamanho de grão médio bem superior ao observado na amostra BZTPCNI obtida por SPS.

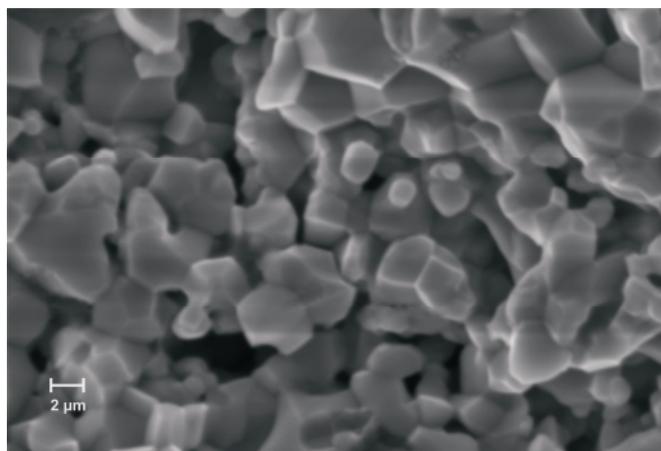


Figura 76 – Micrografia da fratura da amostra BZTNPCNi obtida através de um processo de sinterização convencional.

Comparando os dois métodos de sinterização, conclui-se que os grãos apresentam morfologias muito semelhantes e um tamanho médio muito maior nas amostras preparadas através do método de sinterização convencional. A Tabela 15 apresenta um resumo dos resultados obtidos quanto ao tamanho de grãos observados nas amostras sinterizadas via SPS e por sinterização convencional. A grande vantagem do uso da técnica de SPS é a quase ausência de poros e um tamanho menor dos grãos.

Tabela 15 – Tamanho de grão das amostras do sistema BZT preparadas por SPS e por sinterização convencional.

| Amostra | Tamanho de grão |
|------------------|-------------------|
| BZTMAE | 480 nm |
| BZTMO | 730 nm |
| BZTPC | 6,4 μm |
| BZTPC <i>Ni</i> | 1,2 μm |
| BZTNMAE | 4,1 μm |
| BZTNMO | 4,2 μm |
| BZTNPC | 5,2 μm |
| BZTNPC <i>Ni</i> | 7,5 μm |

Pelo fato da técnica convencional proporcionar o crescimento dos grãos para tamanhos maiores que 1 μm , a cristalinidade do sistema é superior aos das amostras obtidas por SPS. Através dos padrões de DRX apresentados na Figura 77 é possível observar que essas amostras apresentam reflexões bem definidas e boa intensidade e sem a presença de fases secundárias. A análise das reflexões presentes nestes padrões de DRX mostrou que estas amostras apresentam uma estrutura romboédrica, em bom acordo com resultados obtidos por Tang e colaboradores (137).

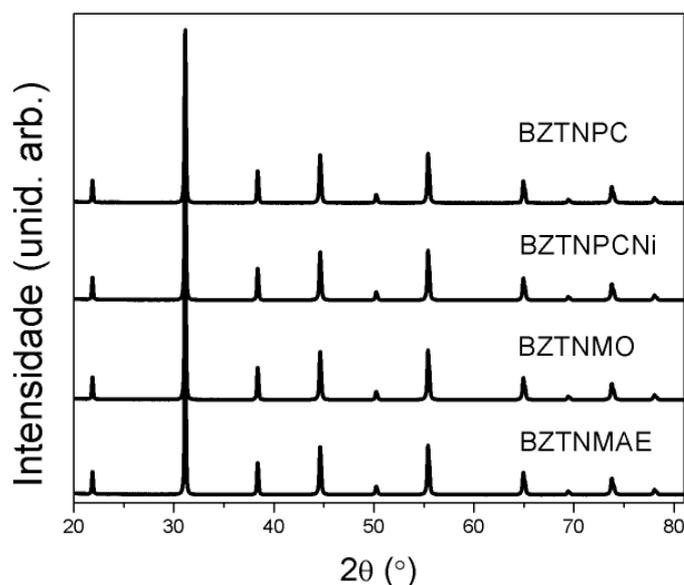
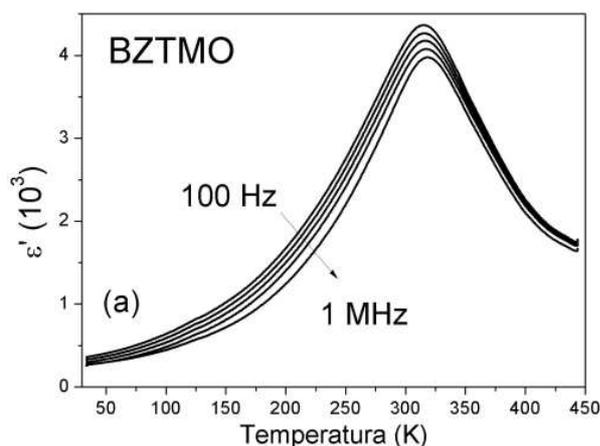


Figura 77 – Difratogramas das amostras BZTNPC, BZTNPC*Ni*, BZTNMO e BZTNMAE, medidos em temperatura ambiente.

4.2.4 Análise das propriedades elétricas das amostras cerâmicas do sistema $\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ (BZT) sinterizadas por SPS e através do método convencional

As curvas de permissividade dielétrica das amostras de composição BZT preparadas através da técnica de SPS são apresentadas na Figura 78. Observa-se que todas as amostras, exceto a amostra BZTPC*Ni*, apresentam um comportamento muito similar quanto ao perfil da curva de permissividade. Como foi observado em algumas das amostras do sistema BSZT, a amostra BZTPC*Ni* apresentou uma anomalia na permissividade em baixas frequências quando em altas temperaturas, que como foi discutido anteriormente, está associado a um movimento lento de cargas em baixas frequências e altas temperaturas na região do contorno de grão (região resistiva), acarretando em um aumento da permissividade (132). Neste caso, este efeito está associado a um maior número de contornos de grão devido a diminuição de seu tamanho. Verifica-se também que as amostras apresentam uma leve dispersão com a frequência quando medidas em função da temperatura, não sendo possível, entretanto classificá-las como apresentando um caráter relaxor.



Continua...

Continuação...

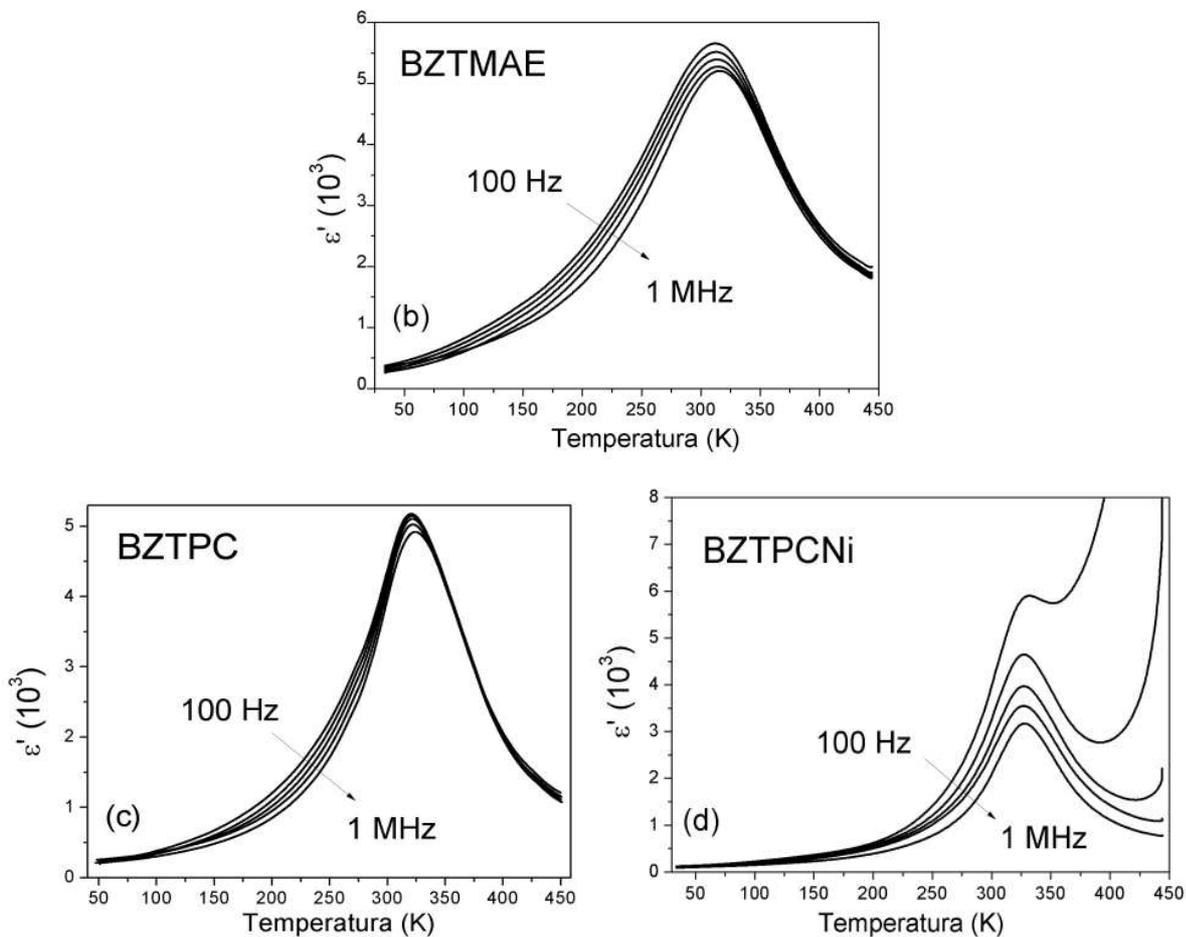
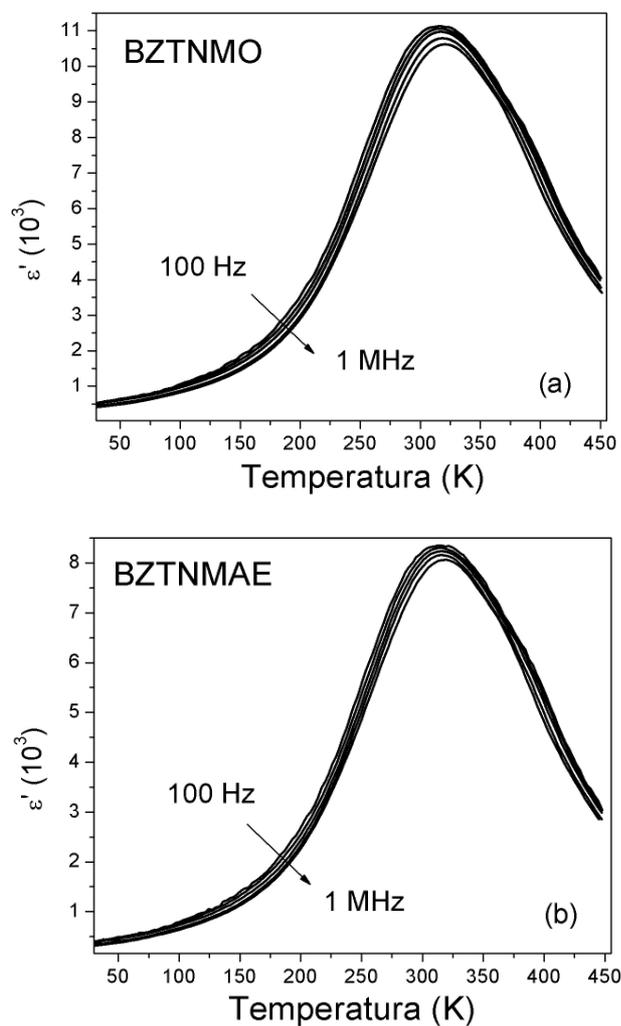


Figura 78 – Permissividade dielétrica das amostras BZT sinterizadas através da técnica de SPS em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz

A Figura 79 apresenta as curvas de permissividade dielétrica das amostras sinterizadas em um forno convencional em função da temperatura e da frequência. Observa-se através da Figura 79 que as amostras BZT sinterizadas pela técnica convencional apresentam um valor da permissividade ligeiramente superior ao das amostras preparadas pela técnica de sinterização por SPS. Esse resultado está em bom acordo com trabalhos presentes na literatura que mostraram que a diminuição do tamanho de grão leva a diminuição do valor máximo da constante dielétrica (10). Em relação à temperatura de máximo das curvas de permissividade dielétrica destas amostras, não foi observada uma mudança muito significativa havendo apenas uma diminuição de alguns graus nas amostras preparadas por SPS. No estudo do composto BaTiO_3 em função do tamanho de grão, Buscaglia e colaboradores observaram que o valor da temperatura de máximo apresentou um decréscimo de 125 °C para uma amostra com tamanho de grão micrométrico para 108 °C para uma

amostra com tamanho de grão nanométrico (82). Aparentemente, nos sistemas a base do composto BT, somente a diminuição do tamanho de grãos para valores de alguns nanômetros causa uma diminuição significativa no valor de T_{max} . O valor da temperatura de máxima encontrado é muito próximo aos valores encontrados por Maiwa e colaboradores quando do estudo das amostras BZT (84, 85).

A Tabela 16 apresenta um resumo das propriedades elétricas para as diferentes amostras estudadas.



Continua...

Continuação...

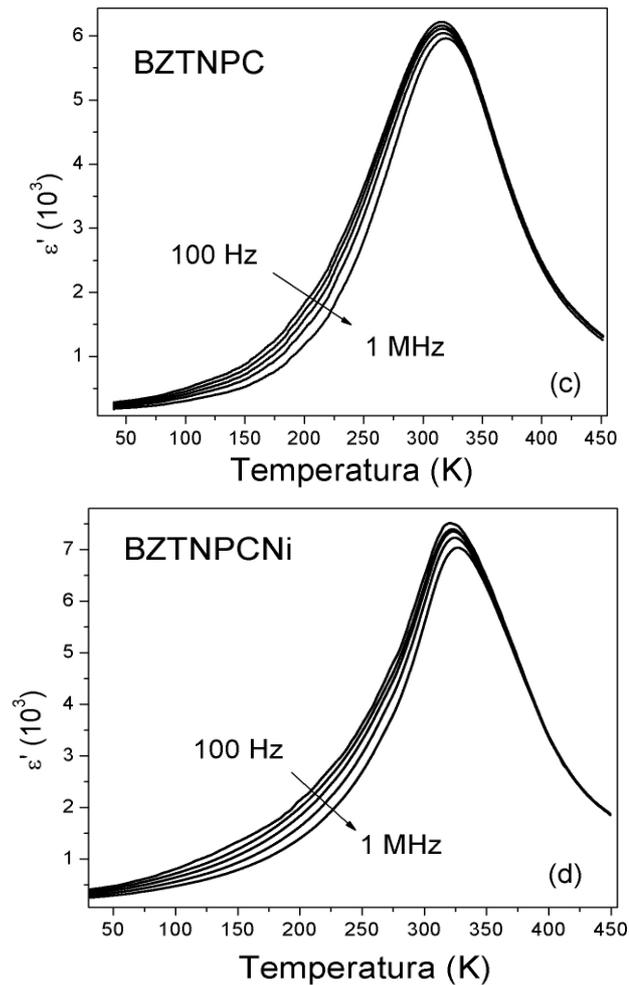


Figura 79 – Permissividade dielétrica das amostras BZT sinterizadas em forno convencional em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz

Tabela 16 – Propriedades dielétricas das amostras da série BZT preparadas através da técnica de SPS e em de forma convencional.

| SPS | Sinterização Convencional | T_{\max} (°C) | ϵ_{\max} | $\rho_{\text{med}} / \rho_{\text{teor}}$ (%) |
|---------|------------------------------|-----------------|-------------------|--|
| BZTMAE | - | 311 | 5650 | ~100 |
| BZTMO | - | 315 | 4360 | ~100 |
| BZTPC | - | 320 | 5180 | 94,5 |
| BZTPCni | - | 327 | 4640 | 95,0 |
| - | BZTNMAE | 314 | 8200 | 94,4 |
| - | BZTNMO | 317 | 10900 | 96,4 |
| - | BZTNPC | 315 | 6100 | 90,6 |
| - | BZTNPCni | 323 | 7400 | 93,7 |

Os dados apresentados na Tabela 16 estão em bom acordo com a literatura, uma vez que a diminuição do tamanho de grão leva a uma menor temperatura de máximo da permissividade dielétrica (10, 82).

A grande vantagem da utilização da técnica de SPS reside no fato de possibilitar a obtenção de amostras com alta densidade e tamanhos de grãos relativamente pequenos. Além disso, a temperatura e o tempo de sinterização são inferiores aos utilizados no processo de sinterização convencional. No estudo das amostras BZT, não foram observadas mudanças muito significativas na temperatura de máximo da permissividade quando se comparam os resultados das diferentes técnicas de preparação ou mesmo relativo à sinterização convencional. Observou-se também que as amostras preparadas pela técnica de SPS apresentaram uma maior densidade e valores menores de permissividade em comparação ao método de sinterização convencional.

5 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo de verificar a influência da mudança de composição nas propriedades elétricas e estruturais de amostras cerâmicas ferroelétricas de composição $Ba_{0,9}R_{0,1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ ($R=Ca$ e Sr) com x igual a 0, 0,9, 0,18, 0,20, 0,22, 0,25 e 0,27) e avaliar o efeito do tamanho dos grãos nas propriedades microestruturais e elétricas de amostras cerâmicas de composição $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$.

O método dos precursores poliméricos mostrou ser eficiente na preparação das mostras nanoestruturadas na forma de pó de composição $Ba_{0,9}Ca_{0,1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ (sistema BCZT), $Ba_{0,9}Sr_{0,1}Zr_xTi_{1-x}O_3$ (sistema BSZT) e $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ (sistema BZT). Apesar de ter sido possível obter amostras apresentando um tamanho nanométrico, em todos os casos observou-se um alto grau de aglomeração, comum neste processo de síntese. Estas amostras nanoestruturadas na forma de pó foram utilizadas na obtenção das amostras cerâmicas que foram sinterizadas através do método convencional (sistemas BCZT e BSZT) e através da técnica de sinterização por plasma (amostra BZT).

A medida da curva de permissividade dielétrica em função da temperatura das amostras BCZT e BSZT microestruturadas mostrou que a substituição do átomo de bário por cálcio ou estrôncio e a substituição do titânio pela zircônia diminui a temperatura de máximo da curva de permissividade dielétrica. Uma mudança do estado ferroelétrico normal para um estado ferroelétrico relaxor foi observado em ambos os sistemas. Entretanto, em ambos os casos, os efeitos foram mais

pronunciados no sistema BCZT principalmente devido à maior diferença do raio iônico entre o Ca^{2+} e o Ba^{2+} .

O estudo estrutural por difração de raios X em alta resolução em função da temperatura das amostras dos sistemas BCZT e BSZT permitiu identificar de forma mais precisa os processos de transição de fase nestes materiais e assim melhor compreender os resultados observados nas medidas da permissividade dielétrica. Em particular, estas medidas de DRX mostraram a existência de um processo de transição de fase estrutural de cúbica para romboédrica na amostra BCZT contendo 18 mol % de Zr apesar desta amostra ter sido caracterizada como apresentando um caráter relaxor. Este tipo de transição de fase, não esperado em amostras apresentando um caráter relaxor é denominado de espontâneo uma vez que ocorre sem a aplicação de um campo elétrico externo.

Os resultados das medidas elétricas e estruturais por DRX permitiram a construção de um diagrama de fase para as amostras do sistema BCZT.

Os resultados de XANES obtidos na borda K do átomo de titânio mostraram claramente nas amostras BCZT e BSZT a existência de um grau de desordem local está principalmente ligada ao átomo de titânio. O aumento da quantidade dos átomos de zircônia acima de certo limite nos sistemas BCZT e BSZT causa a quebra da ordem ferroelétrica presente nas amostras ferroelétricas normais levando a estabilização das regiões nanopolares, ou seja, dos nanodomínios ferroelétricos. A comparação do espectro XANES das amostras BCZT e BSZT da amostra BaTiO_3 na borda K do átomo de titânio mostrou que a estrutura local nestas amostras é muito similar apesar de apresentarem comportamento elétrico diferente principalmente no caso das amostras relaxoras. Os resultados de XANES e EXAFS na borda K do átomo de bário mostraram que a ordem local referente às três primeiras esferas de coordenação não são afetadas de maneira significativa pela substituição do titânio pela zircônia. Em ambos os casos, a ordem local também não é afetada pela mudança de fase estrutural das amostras.

Os dados de microscopia Raman confirmaram a existência de uma desordem local através da observação de modos Raman mesmo em amostras caracterizadas por DRX como sendo cúbicas. A análise da variação da intensidade do modo Raman em 525 cm^{-1} mostrou que abaixo de 50K o processo de correlação entre os

nanodomínios, que são os responsáveis pelo fenômeno da relaxação nos ferroelétricos relaxores, se estabiliza.

Estes resultados mostraram ser necessário duas condições fundamentais para o surgimento das características relaxoras nestes materiais, a desordem estrutural local e a desordem química. Neste trabalho a desordem química foi obtida através da substituição do átomo de titânio pela zircônia. A desordem estrutural, que dá origem aos dipolos elétricos, é uma propriedade intrínseca destes materiais e foi observada nas amostras classificadas como ferroelétricos normais, relaxoras e paraelétricas. Assim, essa propriedade de desordem local é necessária, mas não suficiente para se observar o caráter relaxor.

Finalmente, a partir de uma metodologia de síntese relativamente nova foi possível estudar o sistema o efeito do tamanho dos grãos nas propriedades elétricas e microestruturais das amostras cerâmicas BZT. As amostras obtidas através da técnica de SPS utilizando uma menor temperatura e tempo de sinterização apresentou uma maior densidade se comparada às mesmas amostras preparadas através do processo de sinterização convencional. Ainda que o tamanho dos grãos após sinterização tenha aumentado em relação ao pó precursor, o tamanho dos grãos é relativamente inferior aos da mesma amostra sinterizada através do método convencional.

Apesar da diminuição do tamanho dos grãos para uma escala nanométrica, não foi observada uma mudança significativa no valor da temperatura de máximo da permissividade dielétrica. Entretanto, a redução do tamanho dos grãos levou ao aparecimento de uma dispersão dielétrica nas medidas de baixa frequência e alta temperatura.

REFERÊNCIAS

- 1 DIXIT, A.; MAJUMDER, S.B.; KATIYAR, R.S.; BHALLA, A.S. Studies on the relaxor behavior of sol-gel derived $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) thin films. **Journal of Materials Science**, v.41, n. 1, p. 87-96, 2006.
- 2 RAVEZ, J.; VON DER MUHLL, R.; SIMON, A.; SCIAU, P. A perovskite ceramic of composition $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}(\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{O}_3$ with both ferroelectric and relaxor properties. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, n. 11, p. 2829-2832, 1999.
- 3 SEN, S.; CHOUDHARY, R.N.P. Effect of doping Ca ions on structural and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ electroceramics. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v.15, n. 10, p. 671-675, 2004.
- 4 SIMON, A.; RAVEZ, J.; MAGLIONE, M. Relaxor properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.067}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. **Solid State Sciences**, v.7, n. 8, p. 925-930, 2005.
- 5 HAERTLING, G.H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 6 DIXIT, A.; AGRAWAL, D.C.; MOHAPATRA, Y.N.; MAJUMDER, S.B.; KATIYAR, R.S. Studies on the dielectric and relaxor behavior of sol-gel derived barium strontium zirconate titanate thin films. **Materials Letters**, v.61, n. 17, p. 3685-3688, 2007.
- 7 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Structure-property phase diagram of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n. 6, p. 1769-1780, 2008.

- 8 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.
- 9 LAULHE, C.; HIPPERT, F.; KREISEL, J.; MAGLIONE, M.; SIMON, A.; HAZEMANN, J.L.; NASSIF, V. EXAFS study of lead-free relaxor ferroelectric $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ at the ZrK edge. **Physical Review B**, v.74, n. 1, p. 014106, 2006.
- 10 SAMARA, G.A., Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics, in: EHRENREICH, H.; SPAEPEN, F. (Eds.). **Solid state physics**. San Diego: Academic Press, 2001. v. 56. p. 239-458.
- 11 SMOLENSKII, G.A.; ISUPOV, V.A.; AGRANOVSKAYA, A.I.; POPOV, S.N. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. **Soviet Physics-Solid State**, v.2, n. 11, p. 2584-2594, 1961.
- 12 CROSS, L.E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v.76, n. 3-4, p. 241-267, 1987.
- 13 DOBAL, P.S.; KATIYAR, R.S. Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.33, n. 6, p. 405-423, 2002.
- 14 FARHI, R.; EL MARSSI, M.; SIMON, A.; RAVEZ, J. A Raman and dielectric study of ferroelectric $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. **European Physical Journal B**, v.9, n. 4, p. 599-604, 1999.
- 15 GUPTA, S.; KATIYAR, R.S.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Study of structural phase transitions in solid-solution (1-x)PZN-xPT relaxor ferroelectric using Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.31, n. 10, p. 921-924, 2000.
- 16 KUMAR, A.; RIVERA, I.; KATIYAR, R.S. Investigation of local structure of lead-free relaxor $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})\text{O}_3$ by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.40, n. 4, p. 459-462, 2009.
- 17 PASHA, U.M.; ZHENG, H.; THAKUR, O.P.; FETEIRA, A.; WHITTLE, K.R.; SINCLAIR, D.C.; REANEY, I.M. In situ Raman spectroscopy of A-site doped barium titanate. **Applied Physics Letters**, v.91, n. 6, p. 062908, 2007.
- 18 RAVEL, B.; STERN, E.A.; VEDRINSKII, R.I.; KRAIZMAN, V. Local structure and the phase transitions of BaTiO_3 . **Ferroelectrics**, v.206, n. 1-4, p. 407-430, 1998.

- 19 SHUVAEVA, V.; AZUMA, Y.; YAGI, K.; TERAUCHI, H.; VEDRINSKI, R.; KOMAROV, V.; KASATANI, H. Ti off-center displacements in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ studied by EXAFS. **Physical Review B**, v.62, n. 5, p. 2969-2972, 2000.
- 20 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, v.17, n. 4, p. 475-481, 1921.
- 21 BUSCAGLIA, V.; BUSCAGLIA, M.T.; VIVIANI, M.; MITOSERIU, L.; NANNI, P.; TREFILETTI, V.; PIAGGIO, P.; GREGORA, I.; OSTAPCHUK, T.; POKORNY, J.; PETZELT, J. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. In: COST 525 MEETING ON GRAIN BOUNDARY ENGINEERING OF ELECTRONIC CERAMICS. 2005, Portoroz, SLOVENIA. **Proceedings...** Portoroz, SLOVENIA: Elsevier Sci Ltd., 2005.
- 22 DELGADO, E.; OSTOS, C.; MARTINEZ-SARRION, N.L.; MESTRES, L.; PRIETO, P. Characterization and electrical properties of new perovskite films of $Ba(Ti,Zr)O_3$ type doped with lanthanum (BLZT). **Physica Status Solidi C**, v.4, n. 11, p. 4099-4106, 2007.
- 23 HANSEN, P.; HENNINGS, D.; SCHREINEMACHER, H. Dielectric properties of acceptor-doped $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ ceramics. **Journal of Electroceramics**, v.2, n. 2, p. 85-94, 1998.
- 24 KERFAH, A.; TAIBI, K.; GUEHRIA-LAIDOUDI, A.; SIMON, A.; RAVEZ, J. Ferroelectric relaxor behaviour of $Ba_{(1-x)}A_{(x)}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ and $Ba_{(1-x)}A'_{(2x/3)}\diamond_{(x/3)}(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O_3$ compositions (A = Ca, Sr ; A' = Y, La, Bi). **Solid State Sciences**, v.8, n. 6, p. 613-618, 2006.
- 25 LEE, J.; LEE, S.; HACKLEY, V.A.; PAIK, U. Influence of $[Ba+Ca]/[Ti+Zr]$ ratio on the interfacial property of $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ (BCTZ) powders in an aqueous medium. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n. 6, p. 1034-1036, 2003.
- 26 SCIAU, P.; CALVARIN, G.; RAVEZ, J. X-ray diffraction study of $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ and $Ba_{0.92}Ca_{0.08}Ti_{0.75}Zr_{0.25}O_3$ compositions: influence of electric field. **Solid State Communications**, v.113, n. 2, p. 77-82, 1999.
- 27 JAFFE, B.; COOK JUNIOR., W.R.; JAFFE, H., **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.

- 28 SAMARA, G.A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites. **Journal of Physics- condensed matter**, v.15, n. p. R367-R411, 2003.
- 29 XU, Y., **Ferroelectric materials and their applications**. London: North Holland, 1991.
- 30 PÃES, C. **Transições de fases estruturais do sistema PZT estudados por espectroscopia no infravermelho**. 2006. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2006.
- 31 LEMANOV, V.V.; SOTNIKOV, A.V.; SMIRNOVA, E.P.; WEIHNACHT, M.; KUNZE, R. Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v.110, n. 11, p. 611-614, 1999.
- 32 CORDERO, F.; CORTI, M.; CRACIUN, F.; GALASSI, C.; PIAZZA, D.; TABAK, F. Polar and nonpolar atomic motions in the relaxor ferroelectric $Pb_{1-3x/2}La_xZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ from dielectric, anelastic, and NMR relaxation. **Physical Review B**, v.71, n. 9, p. 2005.
- 33 ZHANG, L.L.; WANG, X.S.; YANG, W.; LIU, H.; YAO, X. Structure and relaxor behavior of $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ - $SrTiO_3$ ternary system ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 1, p. 014104, 2008.
- 34 SETTER, N. et al. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. **Journal of Applied Physics**, v.100, n. 5, p. 051606, 2006.
- 35 ZAMBRANO, M.V. **Obtenção, propriedades e fenomenologia de materiais ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. 2007. 131 p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 36 SIMON, A.; RAVEZ, J.; MAGLIONE, M. The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions. **Journal of Physics- condensed matter**, v.16, n. 6, p. 963-970, 2004.
- 37 ISUPOV, V.A. Causes of phase transition broadening and the nature of dielectric polarization relaxation in some ferroelectrics. **Soviet Physics- solid state**, v.5, n. 1, p. 136-140, 1963.

- 38 BURNS, G.; DACOL, F.H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. **Physical Review B**, v.28, n. 5, p. 2527-2530, 1983.
- 39 ZHU, W.D.; AKBAR, S.A.; ASIAIE, R.; DUTTA, P.K. Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO₃ powders. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.36, n. 1A, p. 214-221, 1997.
- 40 SMOLENSKII, G.A.; BOKOV, V.A.; ISUPOV, V.A.; KRAINIK, N.N.; PASYNKOV, R.E.; SOKOLOV, A.I. **Ferroelectrics and related materials**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- 41 LINES, M.E.; GLASS, A.M., **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- 42 KWEI, G.H.; LAWSON, A.C.; BILLINGE, S.J.L.; CHEONG, S.W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. **Journal of Physical Chemistry**, v.97, n. 10, p. 2368-2377, 1993.
- 43 ISHIWARA, H.; OKUYAMA, M.; ARIMOTO, Y., **Ferroelectric random access memories: fundamentals and applications**. Berlin: Springer, 2004.
- 44 LEE, J.K.; LEE, Y.H.; HONG, K.S.; JANG, J.W. Role of internal stress on room-temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films. **Journal of Applied Physics**, v.95, n. 1, p. 219-225, 2004.
- 45 MERZ, W.J. The dielectric behavior of BaTiO₃ single domain crystals. **Physical Review**, v.75, n. 4, p. 687-687, 1949.
- 46 YU, Z.; GUO, R.Y.; BHALLA, A.S. Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals. **Applied Physics Letters**, v.77, n. 10, p. 1535-1537, 2000.
- 47 YU, Z.; GUO, R.Y.; BHALLA, A.S. Growth of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals by the laser heated pedestal growth technique. **Journal of Crystal Growth**, v.233, n. 3, p. 460-465, 2001.
- 48 HANSEN, P.; HENNINGS, D.; SCHREINEMACHER, H. High-K dielectric ceramics from donor/acceptor-codoped (Ba_{1-x}Ca_x)Ti_{1-y}Zr_y)O₃ (BCTZ). **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n. 5, p. 1369-1373, 1998.

- 49 WANG, Z.; JIANG, S.L.; LI, G.X.; XI, M.P.; LI, T. Synthesis and characterization of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ nanopowders by citric acid gel method. **Ceramics International**, v.33, n. 6, p. 1105-1109, 2007.
- 50 MITSUI, T.; WESTPHAL, W.B. Dielectric and x-ray studies of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ AND $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$. **Physical Review**, v.124, n. 5, p. 1354- 1359, 1961.
- 51 TIWARI, V.S.; SINGH, N.; PANDEY, D. Structure and properties of $(Ba,Ca)TiO_3$ ceramics prepared using $(Ba,Ca)CO_3$ precursors. 1. Crystallographic and microstructural studies. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, n. 7, p. 1813-1818, 1994.
- 52 RAVEZ, J.; BROUSTERA, C.; SIMON, A. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ - $CaTiO_3$ system. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, n. 7, p. 1609-1613, 1999.
- 53 TANG, X.G.; CHEW, K.H.; WANG, J.; CHAN, H.L.W. Dielectric tunability of $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.75}Zr_{0.25})O_3$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v.85, n. 6, p. 991-993, 2004.
- 54 DEMATHAN, N.; HUSSON, E.; CALVARIN, G.; MORELL, A. Structural study of a poled $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramic at low temperature. **Materials Research Bulletin**, v.26, n. 11, p. 1167-1172, 1991.
- 55 DAI, X.H.; XU, Z.; VIEHLAND, D. Normal to relaxor ferroelectric transformations in lanthanum-modified tetragonal-structured lead zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.79, n. 2, p. 1021-1026, 1996.
- 56 TAGANTSEV, A.K.; SHERMAN, V.O.; ASTAFIEV, K.F.; VENKATESH, J.; SETTER, N. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. **Journal of Electroceramics**, v.11, n. 1-2, p. 5-66, 2003.
- 57 SENGUPTA, L.C.; SENGUPTA, S. Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials. **Materials Research Innovations**, v.2, n. 5, p. 278-282, 1999.
- 58 LIANG, X.F.; MENG, Z.Y.; WU, W.B. Effect of acceptor and donor dopants on the dielectric and tunable properties of barium strontium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, n. 12, p. 2218-2222, 2004.

- 59 WEBER, U.; GREUEL, G.; BOETTGER, U.; WEBER, S.; HENNINGS, D.; WASER, R. Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O₃ -based ferroelectrics for capacitor applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n. 4, p. 759-766, 2001.
- 60 TANG, X.G.; WANG, X.X.; CHEW, K.H.; CHAN, H.L.W. Relaxor behavior of (Ba,Sr)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics. **Solid State Communications**, v.136, n. 2, p. 89-93, 2005.
- 61 DOBAL, P.S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R.S.; YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system. **Journal of Applied Physics**, v.89, n. 12, p. 8085-8091, 2001.
- 62 TENNE, D.A.; SOUKIASSIAN, A.; XI, X.X.; CHOOSUWAN, H.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Lattice dynamics in Ba_xSr_{1-x}TiO₃ single crystals: A Raman study. **Physical Review B**, v.70, n. 17, p. 174302, 2004.
- 63 YUN, S.N.; WANG, X.L.; LI, J.F.; SHI, J.; XU, D.L. Investigation of dielectric relaxation mechanism in bismuth doped barium calcium titanate ceramics by dielectric and Raman spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v.116, n. 2-3, p. 339-343, 2009.
- 64 LAPPALAINEN, J.; LANTTO, V.; FRANTTI, J.; HILTUNEN, J. X-ray diffraction and Raman investigations of thickness dependent stress effects on Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. **Applied Physics Letters**, v.88, n. 25, p. 252901, 2006.
- 65 COLOMBAN, P.; SLODCZYK, A. Raman intensity: An important tool to study the structure and phase transitions of amorphous/crystalline materials. **Optical Materials**, v.31, n. 12, p. 1759-1763, 2009.
- 66 SHANTHAKUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, M.; PEASE, D.M.; FRENKEL, A.I.; POTREPKA, D.M.; KRAIZMAN, V.; BUDNICK, J.I.; HINES, W.A. X-ray study of the ferroelectric [Ba_{0.6}Sr_{0.4}] [(YTa)_(0.03)Ti_{0.94}]O₃. **Physical Review B**, v.74, n. 17, p. 174103, 2006.
- 67 YACOBY, Y.; RECHAV, B.; SICRON, N.; STERN, E.A.; REHR, J.J.; RAVEL, B. Order and disorder in structural phase transitions. **Physica B- condensed matter**, v.208, n. 1-4, p. 259-262, 1995.

- 68 TANAKA, I.; MIZOGUCHI, T.; YAMAMOTO, T. XANES and ELNES in ceramic science. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, n. 8, p. 2013-2029, 2005.
- 69 JAN, J.C.; TSAI, H.M.; PAO, C.W.; CHIOU, J.W.; ASOKAN, C.K.; KUMAR, K.P.K.; PONG, W.F.; TANG, Y.H.; TSAI, M.H.; KUO, S.Y.; HSIEH, W.F. Direct experimental evidence of hybridization of Pb states with O 2p states in ferroelectric perovskite oxides. **Applied Physics Letters**, v.87, n. 1, p. 012103, 2005.
- 70 ANKUDINOV, A.L.; REHR, J.J. Development of XAFS theory. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.10, n. 3, p. 366-368, 2003.
- 71 REHR, J.J.; ALBERS, R.C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v.72, n. 3, p. 621-654, 2000.
- 72 WARREN, E.B., **X-ray diffraction**. London: Addison-Wesley, 1959.
- 73 DENG, X.Y.; WANG, X.H.; WEN, H.; CHEN, L.L.; CHEN, L.; LI, L.T. Ferroelectric properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **Applied Physics Letters**, v.88, n. 25, p. 3, 2006.
- 74 FREY, M.H.; XU, Z.; HAN, P.; PAYNE, D.A. The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics. **Ferroelectrics**, v.206, n. 1-4, p. 337-353, 1998.
- 75 TANG, X.G.; CHAN, H.L.W. Effect of grain size on the electrical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ relaxor ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.97, n. 3, p. 034109, 2005.
- 76 BATRA, I.P.; SILVERMA,B.D. Thermodynamic stability of thin ferroelectric films. **Solid State Communications**, v.11, n. 1, p. 291-298, 1972.
- 77 LUBENSKY, T.C.; RUBIN, M.H. Critical phenomena in semi infinite systems. 2. Mean field theory. **Physical Review B**, v.12, n. 9, p. 3885-3901, 1975.
- 78 ATSUKI, T.; SOYAMA, N.; YONEZAWA, T.; OGI, K. Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by sol gel method. In: MEETING ON FERROELECTRIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS,12, 1995, Tyoto, Japan. **Proceedings...** Tyoto, Japan,1995.

- 79 LI, B.R.; WANG, X.H.; CAI, M.M.; HAO, L.F.; LI, L.T. Densification of uniformly small-grained BaTiO₃ using spark-plasma-sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v.82, n. 1, p. 173-180, 2003.
- 80 PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor**. U.S.Patent nº 3,330.697, 1967
- 81 XIE, G.Q.; LUO, M.F.; HE, M.; FANG, P.; MA, J.M.; YING, Y.F.; YAN, Z.L. An improved method for preparation of Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_Y solid solutions with nanoparticles smaller than 10 nm. **Journal of Nanoparticle Research**, v.9, n. 3, p. 471-478, 2007.
- 82 LICHERI, R.; FADDA, S.; ORRU, R.; CAO, G.; BUSCAGLIA, V. Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n. 5, p. 2245-2253, 2007.
- 83 DENG, X.Y.; WANG, X.H.; WEN, H.; KANG, A.G.; GUI, Z.L.; LI, L.T. Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.89, n. 3, p. 1059-1064, 2006.
- 84 MAIWA, H. Structure and properties of Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics prepared by spark plasma sintering. **Journal of Materials Science**, v.43, n. 19, p. 6385-6390, 2008.
- 85 MAIWA, H. Dielectric and electromechanical properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.1 and 0.2) ceramics prepared by spark plasma sintering. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1**, v.46, n. 10B, p. 7013-7017, 2007.
- 86 TAKEUCHI, T.; SUYAMA, Y.; SINCLAIR, D.C.; KAGEYAMA, H. Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol-crystal method. **Journal of Materials Science**, v.36, n. 9, p. 2329-2334, 2001.
- 87 KINOSHITA, K.; YAMAJI, A. Grain size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.47, n. 1, p. 371-373, 1976.
- 88 HUNGRIA, T.; ALGUERO, M.; HUNGRIA, A.B.; CASTRO, A. Dense, fine-grained Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering. **Chemistry of Materials**, v.17, n. 24, p. 6205-6212, 2005.

- 89 LI, B.R.; WANG, X.H.; LI, L.T.; ZHOU, H.; LIU, X.T.; HAN, X.Q.; ZHANG, Y.C.; QI, X.W.; DENG, X.Y. Dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ prepared by spark-plasma-sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v.83, n. 1, p. 23-28, 2004.
- 90 HWANG, H.J.; NAGAI, T.; OHJI, T.; SANDO, M.; TORIYAMA, M.; NIIHARA, K. Curie temperature anomaly in lead zirconate titanate silver composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n. 3, p. 709-712, 1998.
- 91 HIROSHIMA, T.; TANAKA, K.; KIMURA, T. Effects of microstructure and composition on the Curie temperature of lead barium niobate solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n. 12, p. 3235-3242, 1996.
- 92 TAI, L.W.; LESSING, P.A. Modified resin intermediate processing of perovskite powders. 1. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, v.7, n. 2, p. 502-510, 1992.
- 93 KUMAR, S.; MESSING, G.L.; WHITE, W.B. Metal organic resin derived barium titanate. 1. Formation of barium titanium oxycarbonate intermediate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, n. 3, p. 617-624, 1993.
- 94 CALLLISTER, J., W.D., **Materials science and engineering: an introduction**. John Wiley & Sons Ltd., 2008.
- 95 SHAW, N.J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics - a review of the models. 3. Coarsening. **Powder Metallurgy International**, v.21, n. 6, p. 25-29, 1989.
- 96 BARSOUM, M.W., **Fundamentals of ceramics**. Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 2003.
- 97 SUNIL, B.R.; SIVAPRAHASAM, D.; SUBASRI, R. Microwave sintering of nanocrystalline WC-12Co: Challenges and perspectives. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.28, n. 2, p. 180-186, 2010.
- 98 VELJOVIC, D.; ZALITE, I.; PALCEVSKIS, E.; SMICIKLAS, I.; PETROVIC, R.; JANACKOVIC, D. Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bioceramics. **Ceramics International**, v.36, n. 2, p. 595-603, 2010.

- 99 KORNEV, I.A.; BELLAICHE, L.; BOUVIER, P.; JANOLIN, P.E.; DKHIL, B.; KREISEL, J. Ferroelectricity of perovskites under pressure. **Physical Review Letters**, v.95, n. 19, p. 4, 2005.
- 100 GALLAS, M.R.; ROSA, A.R.; COSTA, T.H.; DAJORNADA, J.A.H. High pressure compaction of nanosize ceramic powders. **Journal of Materials Research**, v.12, n. 3, p. 764-768, 1997.
- 101 COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R.; BENVENUTTI, E.V.; DAJORNADA, J.A.H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.220, n. 2-3, p. 195-201, 1997.
- 102 SU, B.; HE, J.Y.; CHENG, B.L.; BUTTON, T.W.; LIU, J.; SHEN, Z.; NYGREN, M. Dielectric properties of spark plasma sintered (SPS) barium strontium titanate (BST) ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, v.61, n. 3, p. 117-122, 2004.
- 103 INOUE, K. **Apparatus for electrically sintering discrete bodies**. US Patent 3,250,892, 10 maio 1966
- 104 INOUE, K. **Electric-discharge sintering**. US Patent 3,241,956, 22 março 1966
- 105 RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 106 HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Peak shape variation in fixed wavelength neutron powder diffraction and its effect on structural parameters obtained by Rietivel analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v.18, n. 3, p. 173-180, 1985.
- 107 LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, v.86, n. 2, p. 748, 1994.
- 108 TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v.34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- 109 ALAIN, M.; JACQUES, M.; DIANE, M.B.; KARINE, P. *MAX: Multiplatform Applications for XAFS*. **Journal of Physics: conference series**, v.190, 2009. doi: 10.1088/1742-6596/190/1/012034. . Proceedings of the 14th International Conference on X-RAY Absorption Fine Structure, 26–31 July, Camerino, Italy, 2009.

- 110 HASNAIN, S.S. Report on the international workshops on standards and criteria in XAFS. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURES, 6. 2002, New York. **Proceedings...** New York: Ellis Horwood, 2002.
- 111 ANKUDINOV, A.L.; RAVEL, B.; REHR, J.J.; CONRADSON, S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v.58, n. 12, p. 7565-7576, 1998.
- 112 MACDONALD, J.R., (Ed.) **Impedance spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1987.
- 113 SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996. 223 p.
- 114 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM Standards v.03.01**. standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. West Conshohocken, PA -USA, 1991
- 115 KOMINE, S.; IGUCHI, E. Dielectric properties in A-site substitution type relaxor ferroelectric perovskite titanates $Ba_{1-x}(La_{0.5}Na_{0.5})_xTiO_3$. **Journal of Physics-condensed matter**, v.14, n. 8, p. 2043-2051, 2002.
- 116 BOKOV, A.A.; YE, Z.G. Phenomenological description of dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. **Solid State Communications**, v.116, n. 2, p. 105-108, 2000.
- 117 VON HIPPEL, A., **Dielectric material and applications**. New York: WileyLondon: Chapman & Hall, 1954.
- 118 WITTELS, M.C.; SHERRILL, F.A. Fast neutron effects in tetragonal barium titanate. **Journal of Applied Physics**, v.28, n. 5, p. 606-609, 1957.
- 119 EVANS, H.T. An x-ray diffraction study of tetragonal barium titanate. **Acta Crystallographica**, v.14, n. 10, p. 1019-1026, 1961.
- 120 SHIRANE, G.; DANNER, H.; PEPINSKY, R. Neutron diffraction study of orthorhombic $BaTiO_3$. **Physical Review**, v.105, n. 3, p. 856-860, 1957.

- 121 HEWAT, A.W. Structure of rhombohedral ferroelectric barium titanate. **Ferroelectrics**, v.6, n. 3-4, p. 215-218, 1974.
- 122 QUINTANA, J.P.; BUTLER, B.D.; HAEFFNER, D.R. Experimentally determined anomalous scattering factors for Mn, Fe, Ni, Cu, Zr and Hg using the KRAMERS-KRONIG relation. **Journal of Applied Crystallography**, v.24, n. 2, p. 184-187, 1991.
- 123 RAVEZ, J.; SIMON, A. Lead-free ferroelectric relaxor ceramics derived from BaTiO₃. **European Physical Journal- applied physics**, v.11, n. 1, p. 9-13, 2000.
- 124 VEDRINSKII, R.V.; KRAIZMAN, V.L.; NOVAKOVICH, A.A.; DEMEKHIN, P.V.; URAZHDIN, S.V. 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.
- 125 LAULHE, C.; HIPPERT, F.; BELLISSENT, R.; SIMON, A.; CUELLO, G.J. Local structure in BaTi_{1-x}Zr_xO₃ relaxors from neutron pair distribution function analysis. **Physical Review B**, v.79, n. 6, p. 10, 2009.
- 126 CHEMARIN, C.; ROSMAN, N.; PAGNIER, T.; LUCAZEAU, G. A high-pressure Raman study of mixed perovskites BaCexZr_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 1). **Journal of Solid State Chemistry**, v.149, n. 2, p. 298-307, 2000.
- 127 SOMPHON, W.; SRILOMSAK, S. X-Ray absorption spectroscopy study of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x=0.0-0.2) at the Ti-K and Ba-L-III edges. **Smart Materials**, v.55-57, n. 1, p. 157-160, 2008.
- 128 MEGAW, H.D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society*, v.58, n.2, 1946. doi 10.1088/0959-5309/58/2/301.
- 129 ITIE, J.P.; COUZINET, B.; FLANK, A.M.; LAGARDE, P.; POLIAN, A. High pressure XAS at the TiK edge on titanate perovskites. **X-Ray Absorption Fine Structure-XAFS13**, v.882, n. 2, p. 241-243, 2007.
- 130 MASTELARO, V.R.; MASCARENHAS, Y.P.; NEVES, P.P.; MIR, M.; DORIGUETTO, A.C.; MICHALOWICZ, A.; MOSCOVICI, J.; LENTE, M.H.; EIRAS, J.A. Spontaneous long and short-range ferroelectric ordering in Pb_{0.55}La_{0.30}TiO₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.107, n. 11, p. 114103, 2010.

- 131 HA, J.Y.; CHOI, J.W.; KANG, C.Y.; KIM, J.S.; YOON, S.J.; CHOI, D.J.; KIM, H.J. Improvement of dielectric loss of (Ba,Sr)(Ti,Zr)O₃ ferroelectrics for tunable devices. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n. 8-9, p. 2747-2751, 2007.
- 132 M'PEKO, J.C.; PORTELLES, J.; CALDERON, F.; RODRIGUEZ, G. Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v.33, n. 6, p. 1633-1637, 1998.
- 133 LI, W.; XU, Z.J.; CHU, R.Q.; FU, P.; HAO, J.G. Sol-gel synthesis and characterization of Ba_(1-x)Sr_xTiO₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.499, n. 2, p. 255-258, 2010.
- 134 YU, Z.; GUO, R.Y.; BHALLA, A.S. Dielectric behavior of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v.88, n. 1, p. 410-415, 2000.
- 135 DOBAL, P.S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R.S.; YU, Z.; GUO, R.; BHALLA, A.S. Phase transition behavior of BaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.32, n. 1, p. 69-71, 2001.
- 136 LIU, J.; SHEN, Z.J.; NYGREN, M.; SU, B.; BUTTON, T.W. Spark plasma sintering behavior of nano-sized (Ba, Sr)TiO₃ powders: Determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.89, n. 9, p. 2689-2694, 2006.
- 137 TANG, X.G.; LIU, Q.X.; WANG, J.; CHAN, H.L.W. Electric-field dependence of dielectric properties of sol-gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v.96, n. 4, p. 945-952, 2009.

APÊNDICE A

A1 Espectroscopia de absorção de raios X (1, 2)

A1.1 Absorção de fótons pela matéria

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

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

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

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

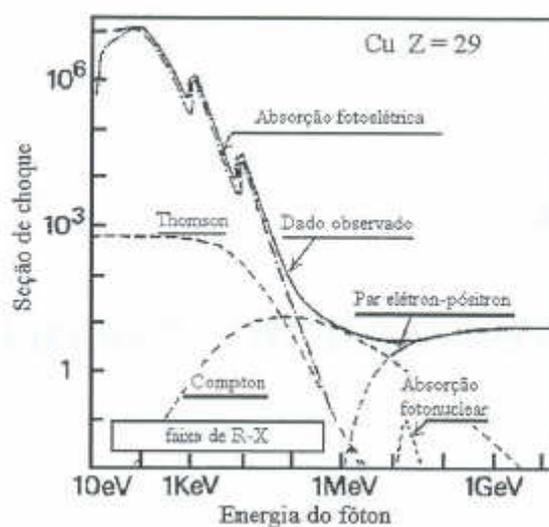


Figura 1 – Seção de choque de absorção para um átomo de cobre

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

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 é a intensidade incidente e t a espessura do material.

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

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (2)$$

Na equação acima, p é o momento linear do elétron, E_0 é a sua energia de ligação e $h\nu$ é a energia do fóton incidente, ν a frequência da radiação incidente e h a constante de Planck.

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

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

A1.2 A espectroscopia de absorção de raios-X

Na espectroscopia de absorção de raios-X, um fóton de energia definida atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro mostra um salto como mostra a Figura 2. A esse salto dá-se o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos essa borda de absorção K e de borda L quando o elétron é retirado do nível $n = 2$, a borda M corresponde ao nível $n = 3$ e assim sucessivamente. Na verdade, existem 3 bordas L pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}) e $2p_{3/2}$ (L_{III}). Analogamente, existem 5 bordas M . A Figura 2 mostra um espectro de absorção para o cobre metálico medido na região da borda K .

Para fótons com energias maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação, surgem as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na Figura 2. Oscilações chamadas de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A análise destas oscilações

fornece informações estruturais sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor.

Na Figura 2, o espectro de absorção está dividido em três regiões: a região de pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS. A pré-borda que está localizada entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção, pode apresentar estruturas de absorção de raios-X devido a transições eletrônicas de níveis internos (1s, 2s, etc) para níveis externos parcialmente preenchidos ou não preenchidos. A probabilidade de transição e a intensidade da absorção observadas na região de pré-borda são determinadas em parte pela simetria do sítio do átomo absorvedor. A análise da posição e da intensidade da transição presente na região da pré-borda pode fornecer informações sobre o estado de oxidação e sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor. A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção e se estende para cerca de 60 a 80 eV após a borda. Para valores de energia logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo, a análise do espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. Nessa região, em geral, os fotoelétrons possuem energias cinéticas abaixo de 50 eV. Com esses valores de energia, a probabilidade de ocorrerem espalhamentos múltiplos do fotoelétron com os átomos vizinhos ao absorvedor é alta. Por isso, a estrutura do espectro de XANES é muito sensível a geometria local do sítio ocupado pelo átomo absorvedor e sua análise é mais complexa.

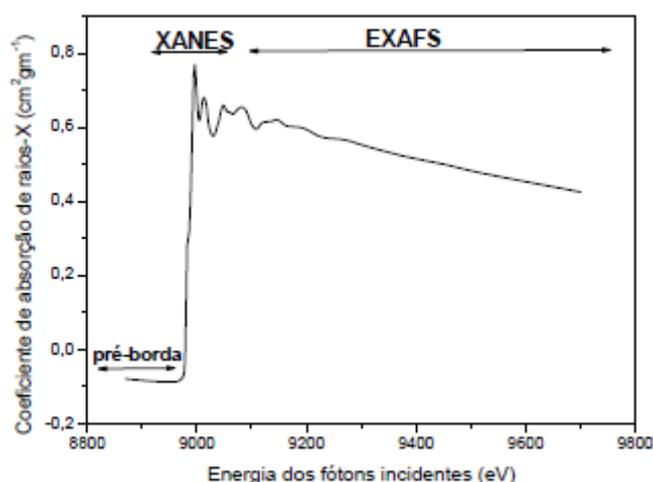


Figura 2 – Coeficiente de absorção de raios X na borda K do átomo de cobre para uma amostra de cobre metálico

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

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local e de médio alcance dos átomos em amostras no estado sólido, líquido e mesmo gasoso. Em contraste com o método de difração de raios X, esta técnica pode ser aplicada no estudo estrutural de materiais que não apresentem ordem a longo alcance. Através da escolha adequada da borda de absorção, essa técnica fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor. Nos últimos anos, está técnica vem sendo aplicada no estudo de uma grande variedade de sistemas desde sólidos amorfos a sistemas dispersos, assim como filmes finos e materiais cristalinos.

A1.2.1 Oscilações EXAFS

A1.2.1.1 Origem do sinal EXAFS

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

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

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material e $\hbar\nu$ a energia do

fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia. O potencial de intervalo V pode ser escrito em uma expansão de múltiplos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expressão, obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação, existe uma relação de simetria entre o estado inicial e o estado final do fotoelétron que dá origem as chamadas regras de seleção na aproximação dipolar, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta s = 0$. Assim, ao medirmos um espectro de absorção nas bordas K (nível 1s) e L_I (nível 2s), estaremos sondando estados finais de simetria p ; nas bordas L_{II} e L_{III} (níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) sondamos estados s e d e assim por diante.

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

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

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (5)$$

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

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

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

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

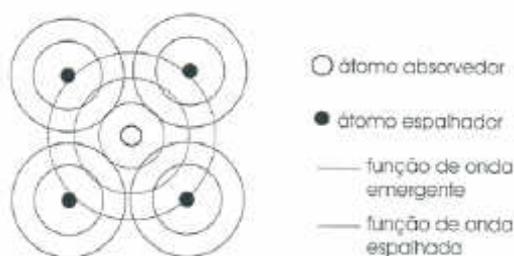


Figura 3 – Esquema da função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva ou destrutiva, a amplitude total do estado final eletrônico será ampliada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a equação (4). Variando-se a energia do fóton incidente e , conseqüentemente, λ_e , a fase relativa entre a onda emergente e a fração retroespalhada é modificada. Por isso, o coeficiente de absorção em função da energia do fóton, alterna entre picos e vales (como visto na Figura2) correspondentes às interferências construtivas e destrutivas.

A1.2.1.2 A Equação de EXAFS

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

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

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

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

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^3} |F_j(k, \pi)| \text{sen}[2kR_j + \phi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{2R_j/L(k)} \quad (8)$$

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

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

onde E_0 é a energia de ligação do fotoelétron.

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

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

onde $\psi_j(k)$ é a diferença de fase devido ao espalhamento da função de onda eletrônica pelo potencial atômico central. O fator 2 conta está relacionado ao processo de ida e de volta. A Figura 4 apresenta exemplos de funções de fase calculadas para diferentes elementos químicos. Podemos ver que para elementos leves, a função de fase tem um comportamento quase linear com k . O termo $F_j(k, \pi)$ na equação (8) corresponde a amplitude de retroespalhamento e é dado pela probabilidade da função de onda do fotoelétron ser espalhada em um ângulo de 180° pelos átomos vizinhos. Como mostra a Figura 4, para átomos leves, $F(k, \pi)$ é grande para pequenos valores de k , decrescendo rapidamente com o aumento de k .

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

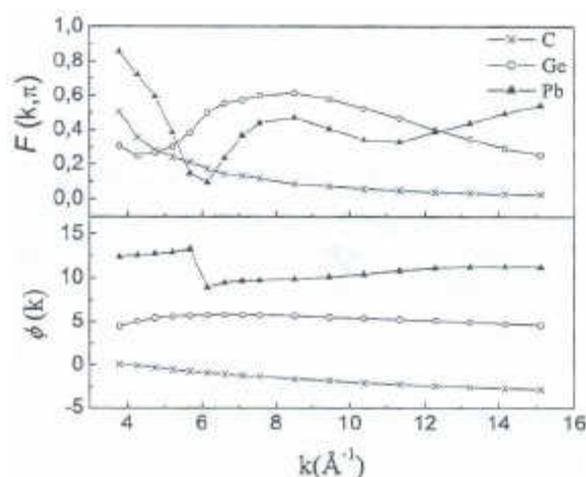


Figura 4 – Funções de fase e amplitude calculadas teoricamente. Os dados para esta figura foram retirados da referência (5).

Devido ao efeito de desordem tanto térmico como estrutural, os átomos espalhadores de uma mesma esfera de vizinhos não estão todos exatamente a mesma distância do absorvedor. Aproximando a distribuição de distâncias interatômicas por uma forma gaussiana (chamada de aproximação harmônica), o efeito da desordem é descrito na equação de EXAFS pelo termo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$, onde σ^2 é o desvio quadrático médio da distribuição de distâncias, definido como $\sigma^2 = \langle |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2 \rangle$. O termo $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ também é chamado de fator de Debye-Waller.

No entanto, cabe ressaltar que o fator de Debye-Waller obtido na análise das oscilações EXAFS apresenta algumas diferenças em relação ao obtido por difração de raios-X. O EXAFS não é sensível a variações angulares que mantêm a distância interatômica fixa. Além disso, como σ^2 mede a largura da distribuição de distâncias em torno de \mathbf{R}_j , no caso de haver uma desordem estrutural estática na esfera de vizinhos j , essa desordem também será incluída no valor de σ^2 medido por EXAFS. Finalmente, devido a maneira como o fator de Debye-Waller é extraído dos dados experimentais, seu valor é, em geral, relativo a um padrão utilizado.

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

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

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

A1.2.13 Análise padrão das oscilações EXAFS

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

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

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

O sinal EXAFS é sempre mostrado em função do número de onda k , como mostra a Figura 5a. A relação entre k e a energia do fóton incidente é dada pela equação (9), onde E_o é a energia de ligação do elétron excitado. Normalmente,

estipula-se E_0 como sendo um ponto característico da subida da borda, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros.

O sinal EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de vizinhos, representada pela somatória na equação EXAFS (equação (8)). Ou seja, $\chi(k)$ é dado pela soma de senóides de diferentes freqüências. Para separar as contribuições de cada distância (ou freqüência), é feita uma transformada de Fourier do espectro da Figura 5 Figura b. Como o sinal EXAFS decai exponencialmente em k através do termo de Debye- Waller, usualmente, antes de passar pela transformação de Fourier, o sinal $\chi(k)$ é multiplicado por um fator de peso em $k(k_1, k_2 \text{ e } k_3)$. Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam de maneira equivalente.

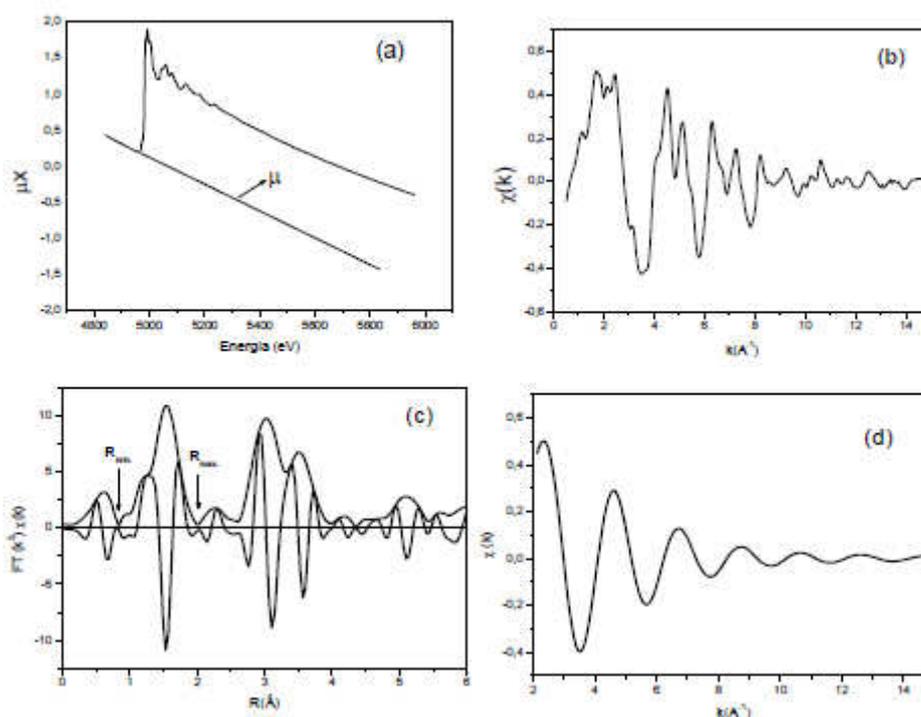


Figura 5 – Diferentes etapas na análise de dados de EXAFS (a) subtração da linha de base μ_b e da absorção atômica μ . (b) Sinal EXAFS extraído em k em função do número de onda k . (c) Transformada de Fourier do sinal EXAFS indicando o intervalo usado para a transformada inversa, mostrada em (d).

A transformada de Fourier é feita de $-\infty$ a $+\infty$. No entanto, a medida possui um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a transformação de Fourier o decaimento abrupto das oscilações nos extremos do intervalo medido gera um ruído de alta freqüência no sinal transformado. Os efeitos de borda, como são chamados,

podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tenda suavemente a zero nos extremos. Além disso, toma-se o cuidado de definir os extremos dos intervalos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero. É claro que mesmo uma janela suave modifica o resultado da transformada de Fourier de alguma maneira. Por isso, é imprescindível que dados que serão comparados posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em k e mesmas janelas. Além disso, o intervalo Δk escolhido para a transformação deve ser o mesmo para todos espectros, pois o intervalo em k modifica a resolução em R .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A1.2.1.4 Efeito do intervalo em k do sinal EXAFS

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

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

A1.2.2 Análise dos espectros XANES

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

A análise da região da pré-borda tem sido utilizada por muitos pesquisadores na obtenção de informações estruturais e eletrônicas, principalmente no estudo de metais de transição. A região de pré-borda de absorção K da maioria dos elementos de transição é caracterizada por apresentar estruturas de absorção as quais estão

relacionadas a transições para níveis internos do átomo. As estruturas observadas na região da pré-borda nos elementos de transição dependem da geometria e das distâncias de ligação com os átomos vizinhos, bem como do estado de oxidação do átomo absorvedor. Tem sido observado que quanto maior o grau de desordem ao redor do átomo absorvedor, maior será a intensidade das estruturas na região da pré-borda. Para um mesmo átomo com o mesmo número de oxidação, a intensidade e a posição da estrutura da pré-borda pode variar com o número de coordenação do átomo absorvedor (7, 8).

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

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

Referências

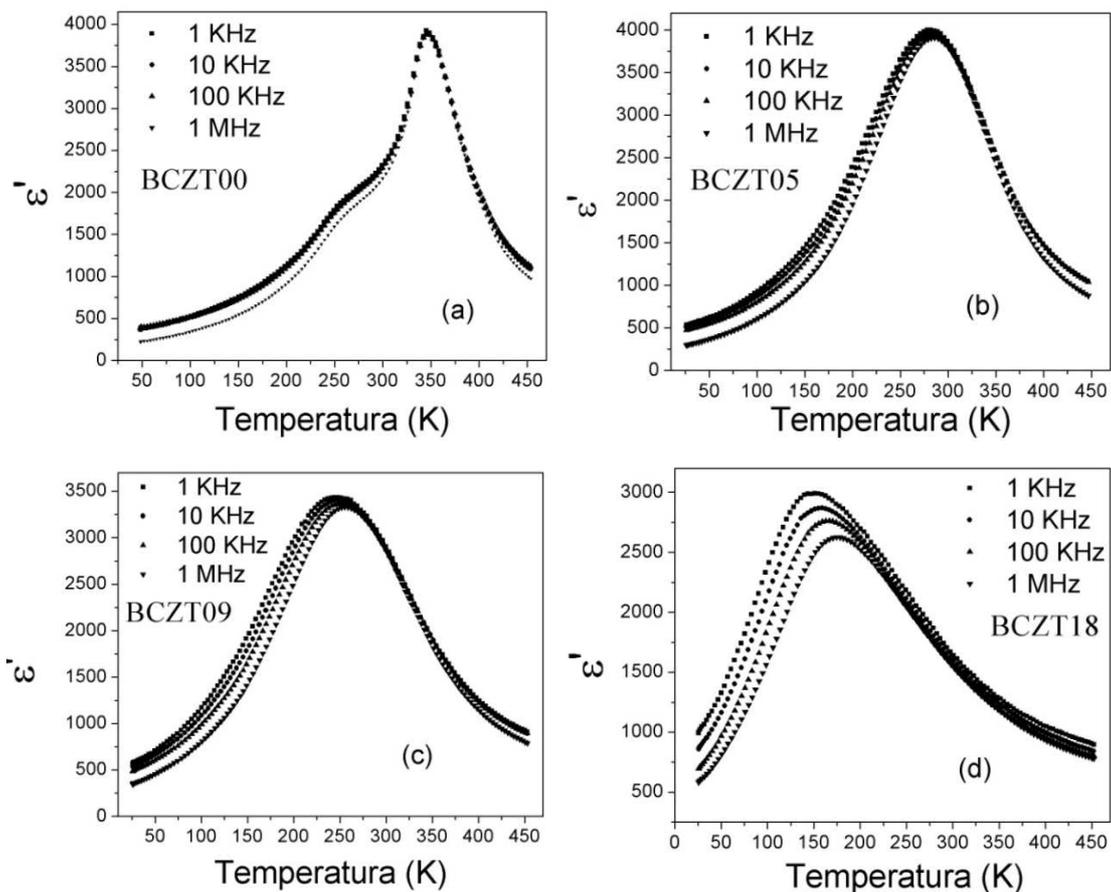
- 1 MASTELARO, V.R. "**A espectroscopia de absorção de raios X aplicadas ao estudo da estrutura atômica de materiais inorgânicos**". 2004. 144 p. Tese (Livre-Docência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2004.

- 2 PIAMONTESE, C. **"Estrutura atômica em niquelatos (TRNiO₃) através de espectroscopia de níveis profundos"** 2004. 162 p. Tese (Doutora em Física) - Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 3 EUGEN, M., **Quantum mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- 4 KONINSBERGER, D.C.; PRINS, R., **X-Ray Absorption - principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- 5 TEO, B.K.; LEE, P.A. Abinitio calculations os amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v.101, n. 11, p. 2815-2832, 1979.
- 6 REHR, J.J.; ALBERS, R.C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v.72, n. 3, p. 621-654, 2000.
- 7 FARGES, F. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.204, n. 1, p. 53-64, 1996.
- 8 FARGES, F.; BROWN, G.E.; REHR, J.J. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts .1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v.60, n. 16, p. 3023-3038, 1996.
- 9 ANKUDINOV, A.L.; REHR, J.J. Development of XAFS theory. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.10, n. 3, p. 366-368, 2003.
- 10 REHR, J.J.; ZABINSKY, S.I.; ANKUDINOV, A.; ALBERS, R.C. Atomic XAFS and XANES. **Physica B-Condensed Matter**, v.208, n. 1-4, p. 23-26, 1995.

APÊNDICE B

B1 Medidas da permissividade dielétrica do sistema BCZT

Os gráficos da permissividade em função da temperatura medidos em diversas frequências estão apresentados nas figuras abaixo.



Continua...

Continuação...

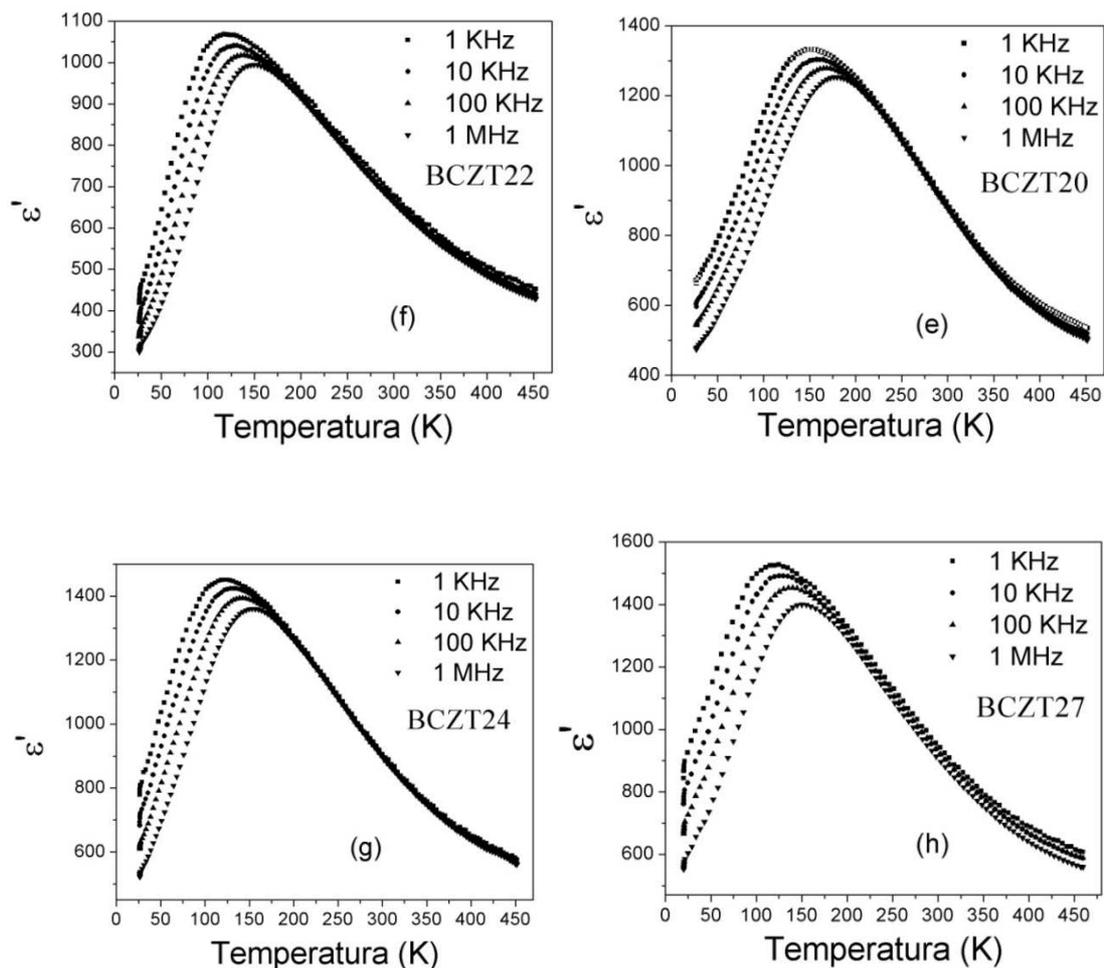


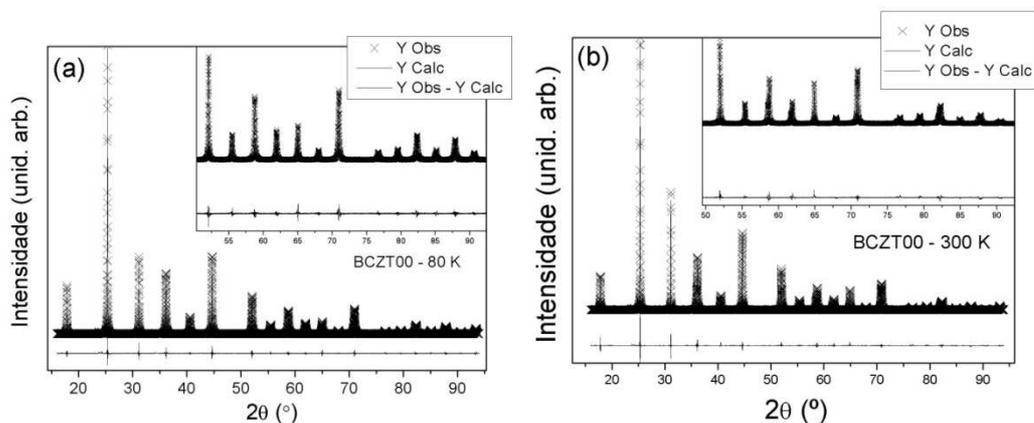
Figura 1 – Gráficos da permissividade dielétrica do sistema BCZT em função da temperatura em diversas frequências de medidas.

Destes gráficos, observa-se um alargamento sistemático das curvas de permissividade com o aumento da quantidade de Zr^{+4} na matriz, partindo desde uma cerâmica ferroelétrica normal até uma cerâmica ferroelétrica relaxora.

APÊNDICE C

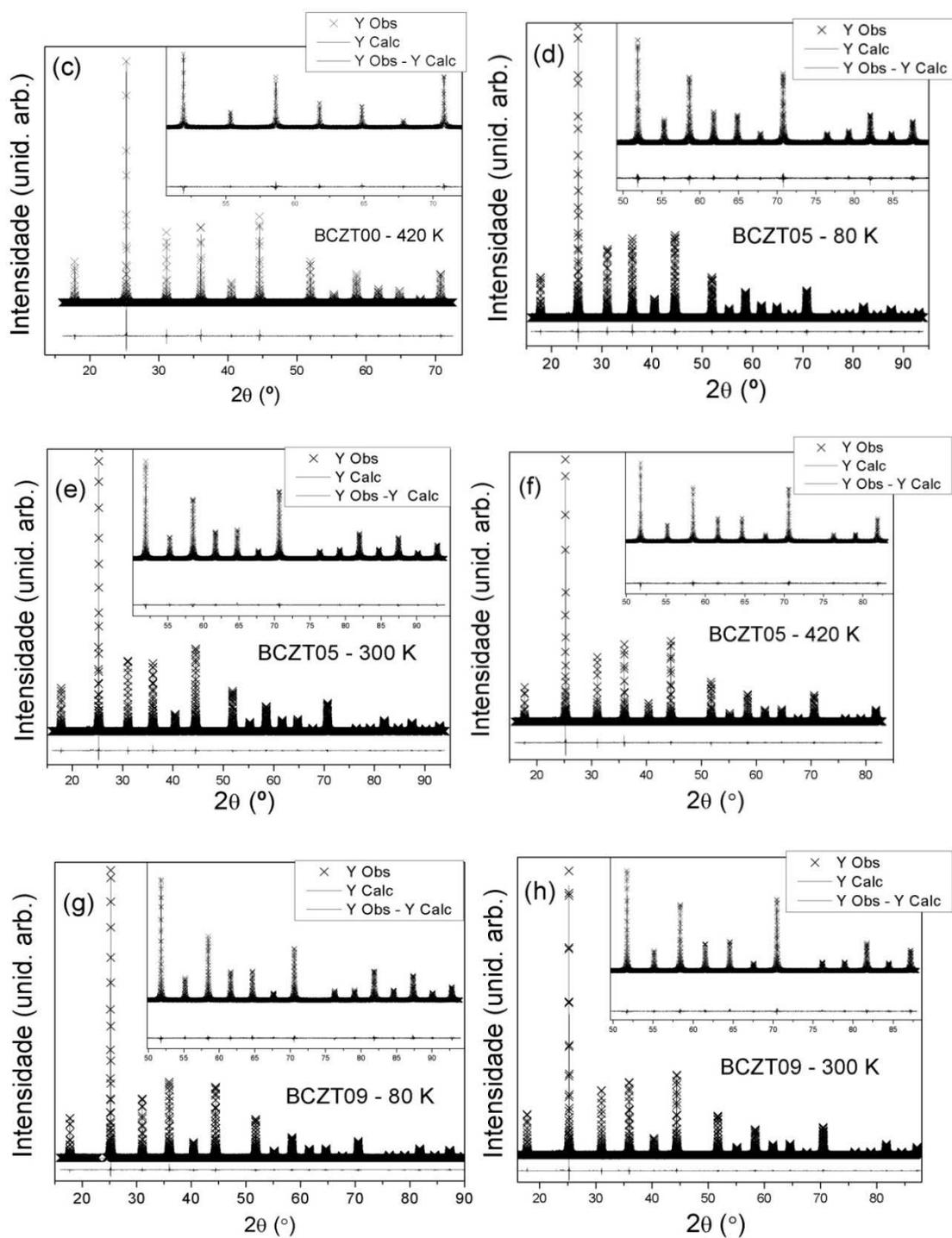
C1 Refinamento das estruturas do sistema BCZT

Os gráficos de (a) a (s) apresentados na Figura 1 mostram os resultados a partir do refinamento das estruturas pelo método de Rietveld para todas as amostras do sistema BCZT em diversas temperaturas. Pelo fato das amostras BCZT00, BCZT05 e BCZT09 apresentarem diferentes simetrias abaixo de T_C , estas amostras foram medidas em 3 temperaturas distintas, 80, 300 e 420 K. O restante do sistema, pelo fato de apresentar o comportamento relaxor, foi medido nas temperaturas de 30 e 300 K.



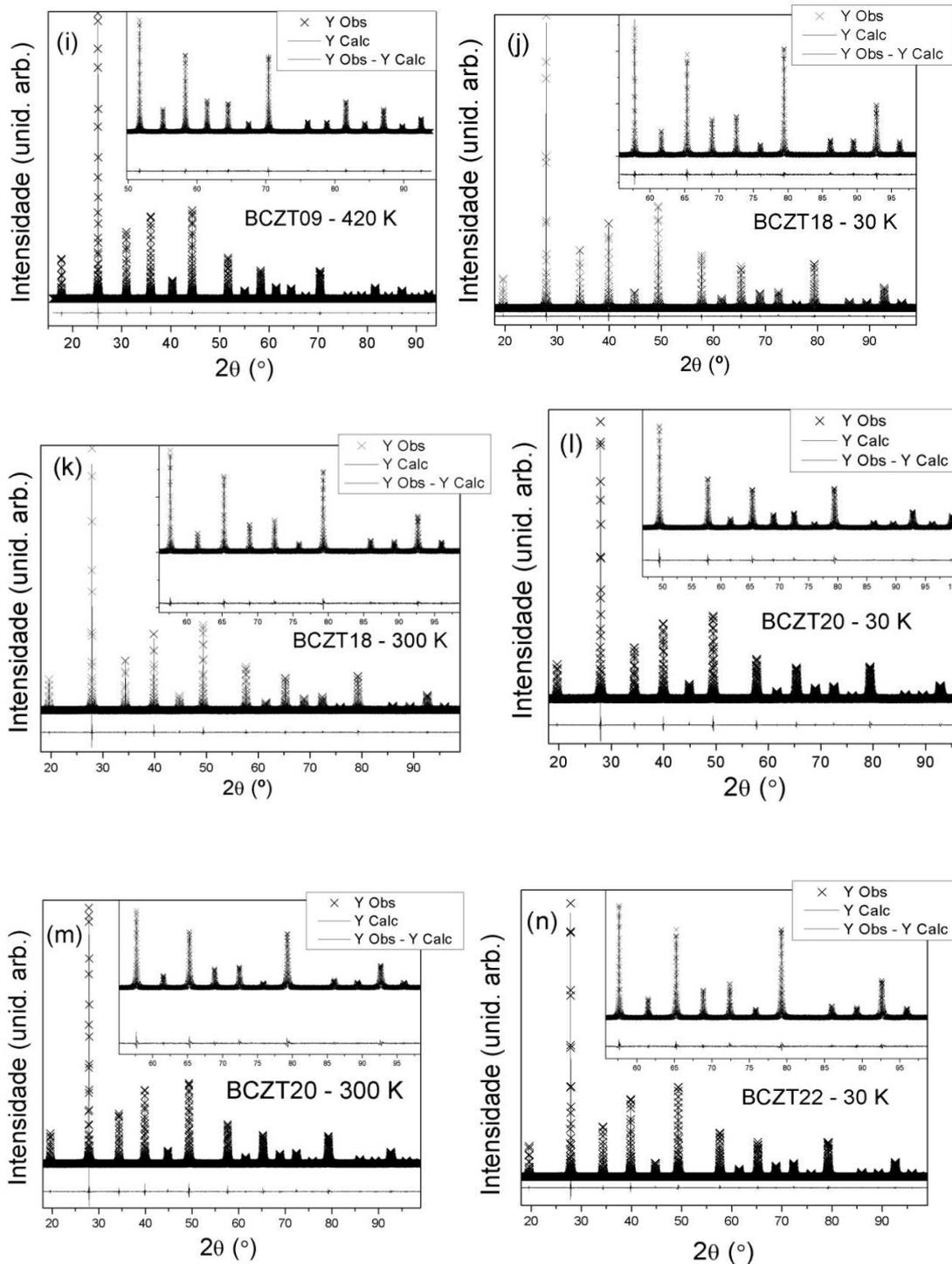
Continua...

Continuação...



Continua...

Continuação...



Continua...

Continuação...

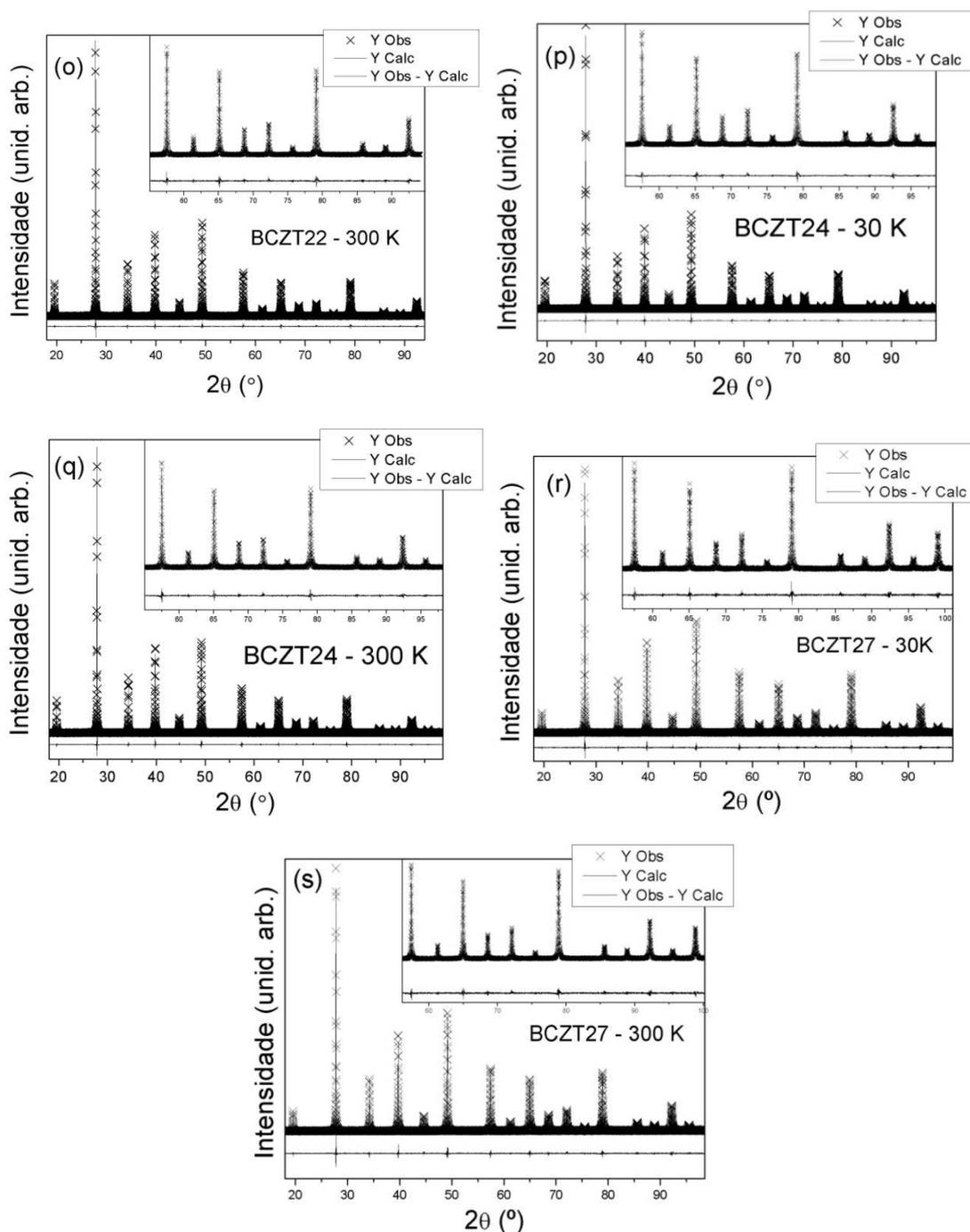
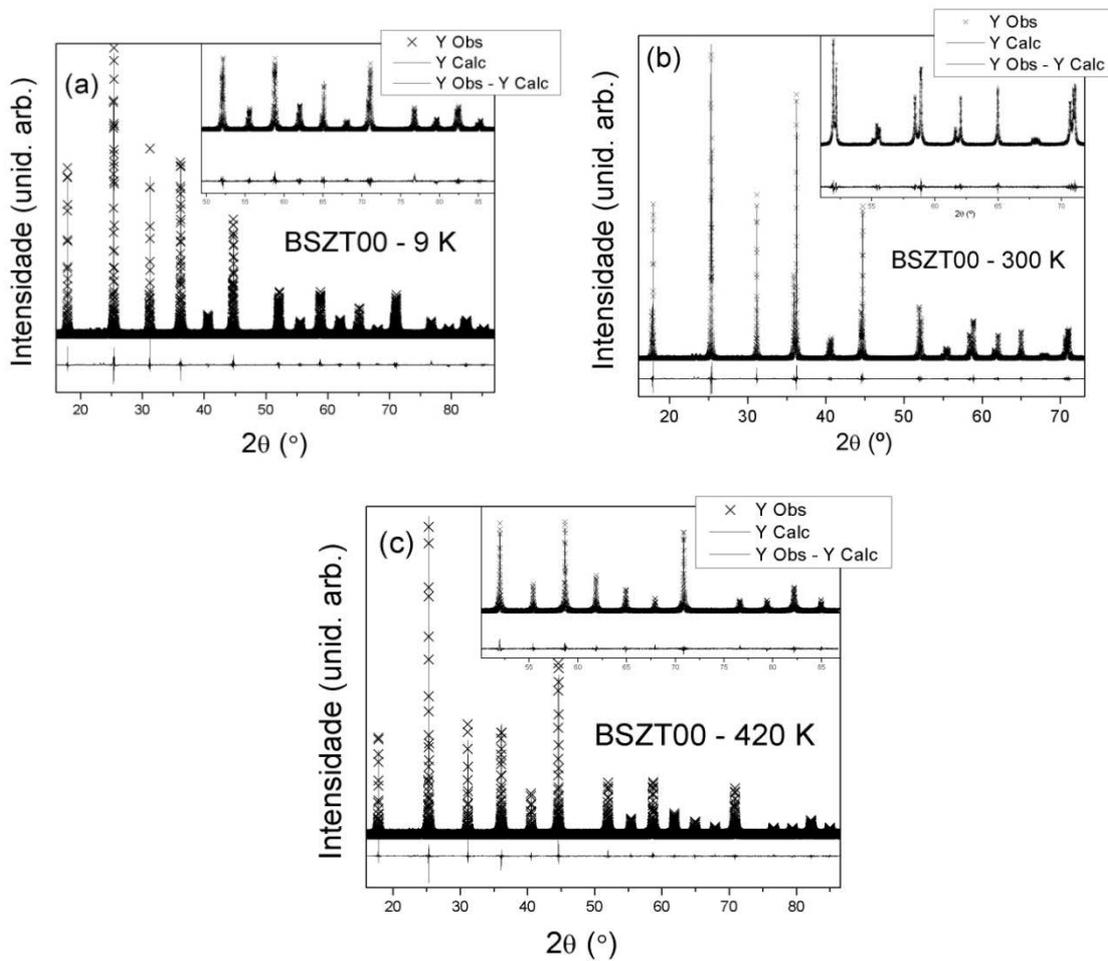


Figura 1 – Difratogramas experimentais (Y Obs), difratogramas simulados pelo método de Rietveld (Y Calc) e a diferença entre os dois difratogramas (Y Obs – Calc) de todas as amostras do sistema BCZT medidos nas temperaturas acima e abaixo de temperatura de transição identificada pela espectroscopia de impedância.

Observa-se, dos resultados apresentando, que os difratogramas calculados apresentam boa concordância com os difratogramas experimentais, mostrando que o método de Rietveld é capaz de prover bons resultados na determinação de estruturas por difração de raios X.

APÊNDICE D

D1 Refinamento das estruturas do sistema BSZT



Continua...

Continuação...

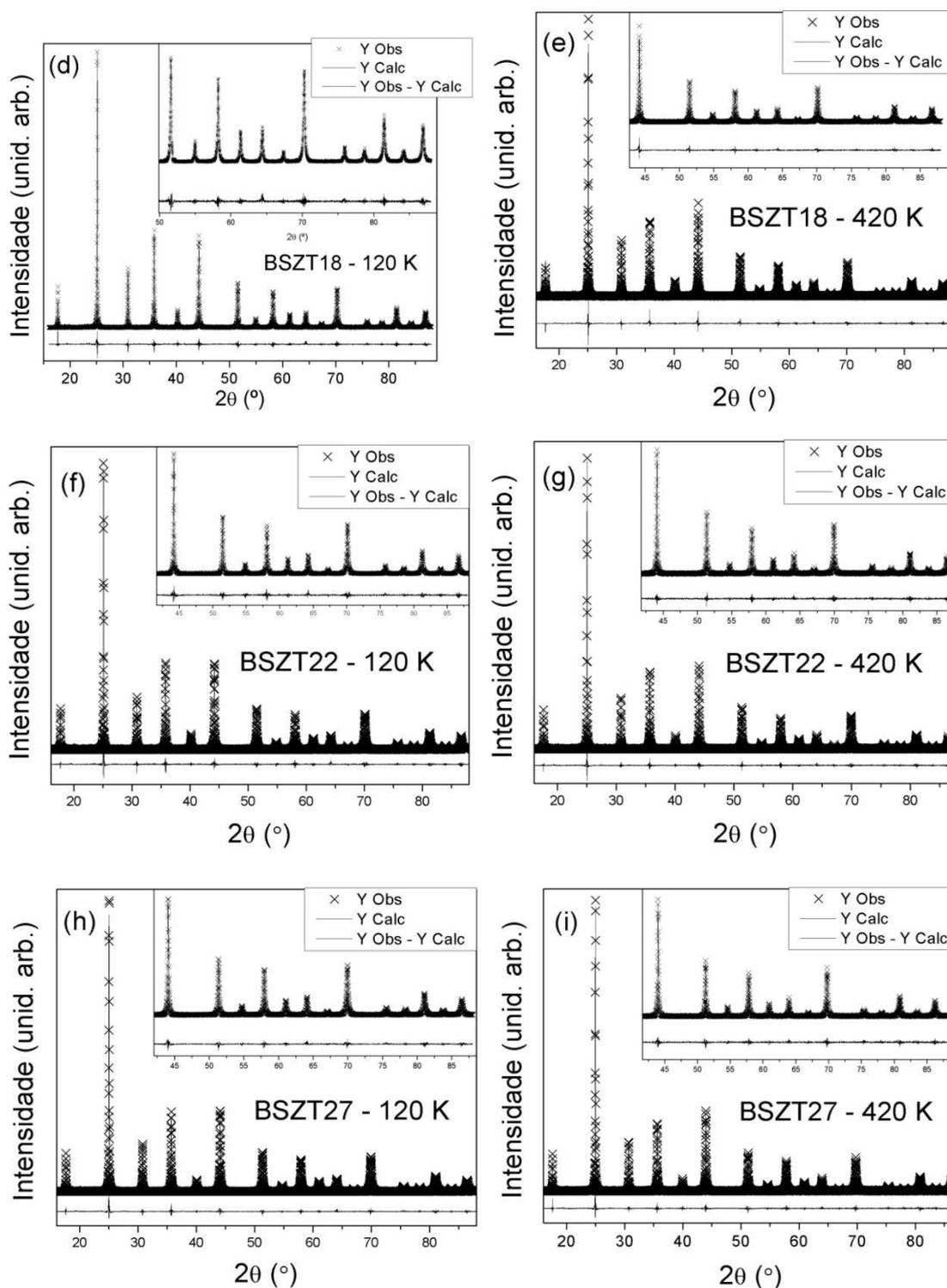


Figura 1 – Difratogramas experimentais (Y Obs), calculados (Y Calc) e a diferença entre os dois difratogramas (Y Obs - Y Calc) das amostras refinadas pelo método de Rietveld do sistema BSZT. (a) BSZT00 - 9K, (b) BSZT00 - 300 K, (c) BSZT00 - 420 K, (d) BSZT18 - 120 K, (e) BSZT18 - 420 K, (f) BSZT22 - 120 K, (g) BSZT22 - 420 K, (h) BSZT27 - 120 K e (i) BSZT27 - 420 K.

Os gráficos apresentados de (a) a (i) na Figura 1 são referentes aos refinamentos do sistema BSZT a partir do método de Rietvel nas diferentes temperaturas de medidas.

Observa-se, dos resultados apresentando, que os difratogramas calculados apresentam boa concordância com os difratogramas experimentais, mostrando que o método de Rietveld é capaz de prover bons resultados na determinação de estruturas por difração de raios X.

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](#)