



Arian Paulo de Almeida Moraes

*Propriedades estruturais, elétricas e
vibracionais da cerâmica de
(Ba_{0,77}Ca_{0,23})_{1-x}(TR)_xTiO₃ (x = 0; 0,01 e
0,02; TR = Terras Raras - Nd, Sm, Pr e
Yb).*

Fortaleza – CE

24 de Abril de 2009

Arian Paulo de Almeida Moraes

*Propriedades estruturais, elétricas e
vibracionais da cerâmica de
(Ba_{0,77}Ca_{0,23})_{1-x}(TR)_xTiO₃ (x = 0; 0,01 e
0,02; TR = Terras Raras - Nd, Sm, Pr e
Yb).*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fortaleza – CE

24 de Abril de 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M818p Moraes, Arian Paulo de Almeida.

Propriedades estruturais, elétricas e vibracionais da cerâmica de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ ($x = 0$; 0,01 e 0,02, TR = Terras Raras – Nd, Sm, Pr e Yb) / Arian Paulo de Almeida Moraes. – 2009.
91 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2009.

Orientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

Coorientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

1. Espectroscopia Raman. 2. Transições de fase. 3. Defeitos estruturais. I. Título.

CDD 530

Tese de Doutorado sob o título *Propriedades estruturais, dielétricas e vibracionais da cerâmica de $(Ba_{0,77}Ca_{0,23})_{1-x}(TR)_xTiO_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$; $TR = Terras Raras - Nd, Sm, Pr$ e Yb)*, defendida por Arian Paulo de Almeida Moraes e aprovada em 24 de Abril de 2009, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará
Orientador

Prof. Dr. Antonio Gomes Souza Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará
Co-orientador

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes
Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Mauro Miguel Costa
Instituto de Física - Universidade Federal de Mato Grosso

Dedicatória

*Aos meus pais,
Gamaliel S. R. de Moraes,
Ioneide N. de Almeida,
e minha irmã,
Kenia P. de A. M. dos Anjos,
e meu cunhado, Rogerio M. do Anjos
por sempre terem confiança no que eu faço.
À minha esposa, Karla
por estar ao meu lado me dando força.
À toda minha família,
pelo apoio incondicional em todos os momentos.*

Agradecimentos

- À Deus, pela vida;
- Aos meus pais, Gamaliel S. R. de Moraes e Ioneide N. de Almeida, pelos exemplos de coragem e perseverança;
- Ao Professor Josué Mendes Filho pela oportunidade, atenção, orientação, e principalmente pela dedicação;
- Ao Professor Antônio Gomes de Souza Filho, pelo incentivo e pelas importantes discussões referentes a este trabalho;
- Ao Professor Antonio Carlos Hernandes (Instituto de Física de São Carlos - IFSC - USP) pela atenção e confiança quando da minha estada em seus Laboratórios sob sua orientação;
- Aos integrantes do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP especialmente ao Eduardo Antonelli pela paciência e sugestões na preparação das amostras;
- Aos professores do Grupo de Crescimento de Cristais de Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, em especial ao Professores Valmor Mastelaro e J. Peko, pelas diversas conversas sobre este trabalho;
- Ao Professor A.P. Ayala pela montagem do forno resistivo que foi utilizado durante as medidas em altas temperaturas, e ao Professor Paulo de Tarso pela montagem da célula de pressão;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncronon (LNLS), em particular ao Professor Gustavo Azevedo, pela ajuda fundamental na realização das medidas de Absorção de Raios-X;
- Ao Professor Ross do Laboratório Nacional de Los Alamos pela realização das medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica;
- Aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso, e aos professores da Universidade Federal do Ceará pela importante contribuição na minha

vida acadêmica;

– À família Marcondes pela hospitalidade durante a minha permanência em São Carlos;

– Aos colegas de Grupo de Espectroscopia Vibracional: Francisco, Bartolomeu, Cleilton, José Alves, Gilberto, Gardênia, Cleânio, Éder, Euzenil, Daniel Valim e Aldilene pela grande ajuda prestada;

– Aos demais os colegas da pós-graduação pela amizade e pelas discussões sob temas relacionados a esse trabalho que me ajudou bastante;

– À coordenação do curso de pós-graduação em Física;

– Às secretárias do curso de pós graduação em Física, Rejane e Ana Cleide;

– Aos funcionários do Departamento de Física da UFC;

– Aos funcionários da Biblioteca Setorial de Física;

– À instituição de fomento à pesquisa CNPq pelo auxílio financeiro.

*“Bendize ó minha alma ao Senhor
e tudo que há em mim, bendiga o seu Santo nome.”*

Salmos 103.1

Resumo

As propriedades estruturais, dielétricas e vibracionais do material cerâmico ferroelétrico $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$; TR = Terras Raras - Nd, Sm, Pr e Yb) (BCT-TR) foram estudadas por diferentes técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de Impedância, microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS) e espectroscopia Raman. As amostras de BCT-TR foram obtidas pela reação estado-sólido e sinterizadas à temperatura de 1450°C por 4 horas. As amostras apresentaram microestrutura densa. O uso de íons TR como dopantes afetam a microestrutura das cerâmicas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BCT23) e suas propriedades estruturais, vibracionais, etc. Os difratogramas obtidos indicam que os íons TR são responsáveis pela contração do volume da célula unitária. Medidas obtidas pela técnica de espectroscopia de impedância em função da temperatura e frequência do campo elétrico aplicado mostram que o BCT23 dopado com Itérbio (Yb) apresenta um limite de solubilidade inferior a 1%, cujo resultado está de acordo com imagens obtidas via MEV, que mostram a formação de uma fase secundária identificada como $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Os picos de emissão obtidos pela medidas de luminescência sugerem que os íons Sm^{3+} ocupam o sítio A da estrutura ABO_3 . Essa identificação é baseada no fato de que as emissões do Sm^{3+} na série de alcalinos terrosos e sulfetos tem a tendência de apresentar um deslocamento para o azul (“blue-shift”) nas energias de transições eletrônicas com o aumento da distância entre cátions e ânions na matriz. Medidas dielétricas mostram que as transições de fase apresentam propriedades de uma transição de fase difusa que se torna mais pronunciado com o aumento da concentração dos dopantes, com exceção do Yb. A evolução dos espectros Raman em função da temperatura (300 a 513K) indicam que a temperatura de Curie da transição de fase ferro-paraelétrica (tetragonal-cúbica) depende da concentração dos íons TR. Os resultados são discutidos em termos do comportamento do modo superamortecido (modo de baixa frequência) pertencente a representação irreduzível $[\text{E}(1\text{TO})]$. O efeito da dopagem na temperatura de transição é discutido e explicado com base na teoria do modo “soft”. Defeitos na estrutura do BCT dopado são gerados pelo mecanismo de compensação de cargas devido a incorporação de elementos com diferentes valências

(estado de oxidação) em relação aos elementos da matriz de BCT23 pura. Medidas de EPR mostram a existência de vacâncias de Ti na estrutura do BCT dopado com íons TR.

Abstract

The structural, dielectric and vibrational properties of both pure and RE-doped $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (BCT23) (RE = rare earths - Nd, Sm, Pr e Yb) ceramics obtained through solid-state reaction were investigated. The pure and RE-doped BCT23 ceramics sintered at 1450°C during 4h showed a dense microstructure. The use of RE ions as dopants introduced lattice-parameter changes and is responsible for a contraction in the volume of the unit cell. RE-doped BCT samples exhibit a more homogenous microstructure without a Ti-rich phase on the grain boundaries. A new Raman mode was observed in the Raman spectra of BCT-RE thus indicating that the local symmetry of TiO_6 octahedra is being perturbed by the introduction of RE ions in the BCT23 lattice. The Raman scattering measurements indicated that the Curie temperature of the ferroelectric phase transition depends on RE ions content, except for Yb doping which did not affect ferroelectric phase transition temperature. The Curie temperature shifts toward lower values as RE content increases. The phase transition behavior is explained by using the standard soft mode model. Defects in the structure of RE-doped BCT23 are generated by charge compensation mechanism due to the incorporation of elements with different valence state relative to the ions of pure BCT23 ceramics. Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) showed the existence of Ti vacancies in the structure of RE-doped BCT23. This Ti vacancy is responsible for the activation of a Raman mode at 840 cm^{-1} .

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 1
Introdução	p. 1
1 Os materiais ferroelétricos	p. 4
1.1 Materiais cerâmicos	p. 4
1.2 Estrutura das perovskitas	p. 5
1.3 Cristais ferroelétricos	p. 7
1.3.1 Curvas de Histerese Ferroelétrica	p. 9
1.3.2 Propriedades Dielétricas	p. 13
1.4 Defeitos em ferroelétricos	p. 14
1.5 Sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$	p. 15
1.6 Os íons Terras Raras	p. 19
1.7 Objetivos do Trabalho	p. 20
2 Materiais e Procedimentos Experimentais	p. 21
2.1 Preparação das cerâmicas	p. 21
2.2 Métodos de Caracterização	p. 22
2.2.1 Medidas de densidade	p. 22
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	p. 23

2.2.3	Difratometria de raios-X	p. 25
2.2.4	Espectroscopia de Impedância	p. 27
2.2.5	Luminescência	p. 28
2.2.6	Espectroscopia de absorção de raios-X	p. 30
2.2.7	Ressonância Paramagnética Eletrônica	p. 33
2.2.8	Espectroscopia Raman	p. 34
3	Resultados e Discussões	p. 37
3.1	Difração de raios-X	p. 37
3.2	Densidade e microestrutura	p. 41
3.3	Medidas dielétricas	p. 45
3.4	Luminescência do Sm^{3+}	p. 53
3.5	Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)	p. 57
3.6	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	p. 60
3.7	Espectroscopia Raman	p. 63
3.7.1	Temperatura ambiente	p. 63
3.7.2	Dependência do espectro Raman com a temperatura e pressão	p. 68
4	Conclusões	p. 81
	Anexo A	p. 83
	Anexo A	p. 83
	Descrição Clássica do Efeito Raman	p. 83
	Referências	p. 87

Lista de Figuras

1	Configurações estável e instável da coordenação ânion-cátion. Círculos abertos representam os ânions, círculos cheios denotam os cátions. . . .	p. 5
2	Estrutura da perovskita ABO_3 na fase cúbica ilustrada para o $SrTiO_3$.	p. 6
3	Interrelação de piezoelétricos e subgrupos sobre as bases da simetria. .	p. 10
4	Comportamento da polarização em função do campo elétrico para um material ferroelétrico. Esse ciclo é chamado de curva de histerese. . . .	p. 11
5	Curvas típicas de histerese a partir de várias cerâmicas ferroelétricas:(A) capacitor $BaTiO_3$, (B) PZT, (C) relaxor PLZT, e (D) material anti-ferroelétrico PSZT.	p. 12
6	Sequências de transformações estruturais observadas no BT (1). A direção de polarização nas fases ferroelétricas estão ilustradas pelo vetor \mathbf{P} . . .	p. 16
7	Variação da Polarização espontânea em função da temperatura para o $BaTiO_3(1)$	p. 17
8	Espectro Raman de cerâmica de BT à temperatura ambiente. A simetria e o caráter polar dos diversos modos estão indicados na Figura.	p. 18
9	Diagrama de fase Temperatura vs Concentração para o BCT (59). . . .	p. 19
10	Fluxograma ilustrando o processo de preparação das cerâmicas de BCT dopadas com terras raras.	p. 22
11	Esquema do equipamento utilizado para as medidas de densidade pelo método de Arquimedes.	p. 24
12	Organização geral do microscópio eletrônico de varredura mostrando os principais elementos.	p. 25
13	Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').	p. 26
14	Processo de excitação e emissão para um material hipotético.	p. 29

15	Representação esquemática da variação do valor do coeficiente de absorção de raios-X para um dado material em função da energia.	p. 31
16	Representação esquemática de um espectro de absorção de raios-X e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.	p. 32
17	Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman e Luminescência.	p. 35
18	Difração de raios-X para os pós calcinados a 1350°C durante 4 horas. Houve formação das fases BT e CT. Os asteriscos indicam uma terceira fase formada nas amostras dopadas com Yb ³⁺ que provavelmente do tipo pirocloro.	p. 38
19	Difração de raios-X para as amostras BCT-TR dopadas com a) Nd ³⁺ , b) Sm ³⁺ , c) Pr ³⁺ e d) Yb ³⁺ (1 e 2%) sinterizadas em 1450°C.	p. 39
20	Comportamento do parâmetro de rede <i>c</i> para o BCT em função da concentração de íons terras raras.	p. 41
21	Imagens de MEV mostrando a microestrutura da amostra BCT23 pura.	p. 42
22	Imagens de MEV mostrando a microestrutura das amostras de a) BCT-1%Nd, b) BCT-2%Nd, c) BCT- 1%Sm, e d) BCT-2%Sm.	p. 43
23	Imagens de MEV mostrando a microestrutura das amostras de a) BCT-1%Pr, b) BCT-2%Pr, c) BCT- 1%Yb, e d) BCT-2%Yb.	p. 44
24	Constante dielétrica versus temperatura medida com frequência de 1 kHz para as cerâmicas de BCT23 pura e dopada com diferentes íons TR.	p. 45
25	Temperatura de Cúrie (<i>T_C</i>) em função da concentração de íons terras (Nd, Sm, Pr e Yb) obtida a partir dos resultados de medidas dielétricas.	p. 46
26	Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT pura em função da temperatura.	p. 47
27	Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Nd e BCT-2Nd com a temperatura e medidas com diferentes frequências.	p. 48
28	Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Sm e BCT-2Sm com a temperatura e medidas com diferentes frequências.	p. 49

29	Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Pr e BCT-2Pr com a temperatura e medidas com diferentes frequências.	p. 50
30	Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Yb e BCT-2Yb com a temperatura e medidas com diferentes frequências.	p. 51
31	Espectro de emissão do BCT23 contendo Sm. a) 1% e b) 2% de Sm. O comprimento de onda utilizado na excitação é de 514,5 nm.	p. 54
32	Representação esquemática das emissões do Sm^{3+} na estrutura do BCT.	p. 55
33	Espectro de absorção de raios-X normalizada da borda K do Ti para as amostras de BCT pura e dopada com 2% de Nd.	p. 58
34	Absorção de raios-X normalizada da borda K do Ti das amostras pura e dopada com 2% de Pr e 2% de Sm.	p. 59
35	Espectros de EPR das cerâmicas de BCT pura e dopada com íons TR.	p. 61
36	Espectro de EPR (experimental e calculado) das cerâmicas de BCT dopada com 2% de Pr. O cálculo foi realizado usando o software XShope.	p. 62
37	Espectros Raman do BCT23 puro e dopado com diferentes íons terras raras e diferentes concentrações. a) 1% e b) 2% de TR.	p. 64
38	Espectros Raman do BCT23 dopado com Nd e Sm. Esses espectros foram obtidos usando a linha de laser 488,0 nm como excitação e estão corrigidos pelo fator de Bose-Einstein.	p. 65
39	Espectros Raman do BCT23 puro e dopado com diferentes terras raras e diferentes concentrações. (a) 1% e (b) 2% de TR. A intensidade do espectro está corrigida com o fator de Bose-Einstein $n(\omega)$ (ver texto).	p. 66
40	Valores de $\omega^2_{E(1TO)}$ em função da concentração de íons TR.	p. 67
41	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 puro. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.	p. 71
42	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Nd. a) 1% e b) 2% de Nd. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.	p. 72

43	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Sm. a) 1% e b) 2% de Sm. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.	p. 73
44	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Pr. a) 1% e b) 2% de Pr. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.	p. 74
45	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Yb. a) 1% e b) 2% de Yb. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.	p. 75
46	Evolução do espectro Raman em função da temperatura do BCT23 puro.	p. 76
47	Evolução do espectro Raman em função da temperatura do BCT dopado com 1 e 2% Sm	p. 77
48	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para do BCT-1% Pr.	p. 78
49	Evolução do espectro Raman em função da temperatura para do BCT-1% Yb.	p. 79
50	Evolução do espectro Raman em função da pressão hidrostática para o BCT23 dopado com a) 1% Nd e b) 1% Sm.	p. 80
A.1	Esquema dos mecanismos de espalhamento.	p. 86

Lista de Tabelas

- 1 Dados sobre os reagentes utilizados na preparação das amostras. p. 21
- 2 Valores dos parâmetros de rede obtidos a partir das medidas de DRX. p. 40
- 3 Tamanho médio dos grãos para o BCT23 puro e dopado com TR. p. 43

Introdução

Materiais ferroelétricos tais como o BaTiO_3 (BT) e o KNbO_3 (KN) têm sido alvo de intensa pesquisa por várias décadas devido serem sistemas modelos para os ferroelétricos e possuírem uma série de aplicações (1, 2). As pesquisas no BT e KN são direcionadas para aplicações fotorefrativas, tais como armazenamento de dados óticos e processamento de imagens (3). Os altos valores dos coeficientes eletro-óticos (4) e a grande sensibilidade holográfica (5) do BT o tornaram um material promissor para aplicações desta natureza. No entanto, este material possui algumas desvantagens que impedem o seu uso em dispositivos fotorefrativos que operam próximo à temperatura ambiente (6). Dois são os fatores principais :

- i) crescimento de monocristais é extremamente difícil e a taxa de crescimento é muito pequena;
- ii) a transição de fase tetragonal-ortorrômbica, que ocorre em 280 K.

Porém com a adição de Ca^{2+} no BT, essas desvantagens são superadas, e os estudos (6, 7) revelam que:

- i) monocristais de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT) podem ser facilmente crescidos pelo método Czochralski com altas taxas de crescimento;
- ii) a transição de fase tetragonal-ortorrômbica não é observada no intervalo de temperatura de 300K a 153 K;
- iii) alguns coeficientes eletro-óticos no BCT são maiores que no BT.

Essas características são favoráveis e conferem ao $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com concentração $x=0,23$ um material alternativo para substituir o BT (7, 8) nas aplicações fotorefrativas. A introdução de Fe como dopante no BCT23 também promove melhorias nas propriedades fotorefrativas diminuindo o tempo de resposta e aumentando significativamente a sensibilidade(9).

Os óxidos de metais alcalinos terrosos na estrutura das perovskitas são de fundamental importância, apesar de suas funções não serem bem entendidas. Os íons de Ba, Ca e Sr são conhecidos por induzirem transporte de cargas em materiais cerâmicos. Esses mesmos íons contribuem para a variedade das propriedades físicas apresentadas pelas perovskitas (10, 11). O BT dopado com Ca tem sido usado como capacitor cerâmico e é um material fotorefrativo promissor (12). Materiais da família das perovskitas contendo metais de transição 3d apresentam uma dependência de suas propriedades físicas e químicas em função da composição do metal de transição, da temperatura, e da pressão. As interações entre os orbitais dos metais alcalinos terrosos e os metais de transição 3d, e a quantidade de hibridização covalente 2p do oxigênio (O) e 3d do metal de transição são também questões essenciais a serem compreendidas nessas perovskitas.

Além das aplicações como material fotorefrativo, as cerâmicas BCT são também adequadas para a preparação de capacitores de multi-camadas (MLCs - do inglês Multilayer Ceramic Capacitors) permitindo que sua produção seja realizada sobre eletrodos de baixo custo sem prejuízo para as propriedades dielétricas que se assemelham ao material BT (13). Devido à estas propriedades, tem sido realizado um considerável esforço no estudo da preparação e caracterização das cerâmicas de BCT. Em alguns trabalhos observou-se (14, 15) que o comportamento das transições de fase ferroelétrica-paraelétrica depende do método de preparação das amostras. Um dos problemas relatados na preparação das cerâmicas à base de BT é a formação de uma fase rica em titânio nos contornos dos grãos e o crescimento irregular dos grãos. Ambos efeitos influenciam as propriedades elétricas das cerâmicas (16, 17). As pesquisas têm proposto o uso de dopantes como o Zr^{4+} , Mn^{2+} , e íons de terras raras (TR), visando controlar o tamanho dos grãos e melhorar as propriedades dielétricas das cerâmicas (18–22). Entre os vários dopantes, os óxidos de terras raras são os aditivos mais importantes, usados na preparação de materiais à base de BT para a fabricação de MLCs. Somente os efeitos de dopantes como Nd^{3+} , Nb^{5+} e La^{3+} tem sido investigado em maior profundidade (23–28). O mecanismo de incorporação dos dopantes é baseado nos raios iônicos dos átomos, e através do fator de tolerância podemos fazer uma análise qualitativa (29, 30). Apesar de terem sido realizados alguns estudos sobre a influência da adição de dopantes na cerâmica de BCT (5, 23, 31) ainda existem algumas lacunas na literatura sobre os efeitos da adição de terras raras nas propriedades físicas (estruturais, elétricas, vibracionais e óticas) da cerâmica de BCT.

Neste trabalho, apresentamos um estudo das propriedades estruturais, dielétricas e vibracionais da cerâmicas de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT23) pura e dopadas com íons TR (Nd, Sm, Pr e Yb). O foco do trabalho concentra-se na espectroscopia Raman cujos expe-

rimentos foram realizados em diferentes condições de temperatura e pressão hidrostática. Verificamos que a temperatura de Curie da transição tetragonal-cúbica diminui com o aumento da concentração de TR. O volume da célula unitária do BCT diminui à medida que os íons TR são adicionados a rede cristalina. Os efeitos da concentração do dopante TR na estrutura do BCT são similares aos efeitos da pressão hidrostática no BT. O comportamento da transição de fase é explicada usando o modelo clássico do modo “soft”.

Esta Tese está organizada da seguinte forma:

No Capítulo 1 faremos uma introdução geral aos materiais cerâmicos. Discutiremos brevemente sobre a ferroeletricidade e as propriedades básicas da estrutura perovskita enfatizando as propriedades do sistema BCT.

No Capítulo 2 faremos uma discussão detalhada dos procedimentos experimentais utilizados desde a preparação de amostras até as técnicas de caracterização.

No Capítulo 3 discutiremos os resultados obtidos para as cerâmicas de BCT23 pura e dopada com TR analisando as propriedades estruturais usando difração e absorção de raios-X e as propriedades vibracionais obtidas usando espectroscopia Raman em função da temperatura para diferentes concentrações de íons Terras Raras.

No Capítulo 4 concluiremos sobre o estudo do BCT23 e as oportunidades abertas para novos estudos neste material visando um melhor entendimento de sua estrutura e propriedades.

No Anexo A, apresentamos uma breve descrição da teoria clássica do espalhamento Raman.

1 *Os materiais ferroelétricos*

Neste Capítulo apresentamos as propriedades gerais do BCT23 as motivações para a realização do nosso trabalho.

1.1 Materiais cerâmicos

Os materiais denominados cerâmicos abrangem uma grande variedade de sistemas, tais como: vidros, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos entre outros(32, 33). Devido as cerâmicas serem compostas de pelo menos dois elementos, e frequentemente mais, suas estruturas cristalina são em geral mais complexas que a dos metais.

As ligações químicas nestes materiais variam desde puramente iônica a totalmente covalente e muitas cerâmicas exibem uma combinação destes dois tipos de ligações. O grau do caráter iônico depende da eletronegatividade dos átomos. As ligações iônicas conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta, temperatura de fusão em média superior à dos metais e materiais orgânicos. De maneira geral, são também mais duros e mais resistentes às alterações químicas.

Para aqueles materiais cerâmicos onde a ligação química é predominantemente iônica, as estruturas dos cristais podem ser imaginadas como sendo compostas por íons carregados eletricamente em vez de átomos. Os íons metálicos, ou cátions, são carregados positivamente, devido à doação de seus elétrons da camada de valência aos íons não metálicos, ou ânions, que são carregados negativamente. Duas características dos íons que compõem os materiais cerâmicos e que influenciam na estrutura do cristal são: a magnitude da carga elétrica sobre cada um dos íons e o tamanho relativo dos cátions e ânions. Em relação a primeira característica, o cristal deve ser eletricamente neutro, isto é, as cargas positivas devem ser contrabalanceadas por um número igual de cargas negativas dos ânions. A fórmula química de um composto indica a razão de cátions e

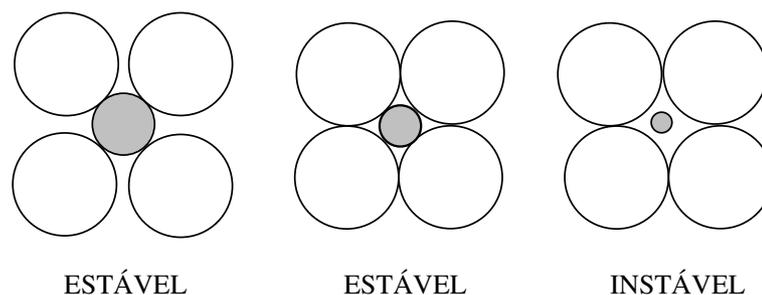


Figura 1: Configurações estável e instável da coordenação ânion-cátion. Círculos abertos representam os ânions, círculos cheios denotam os cátions.

ânions, ou a composição que obtém este balanço de cargas. A segunda característica envolve os raios iônicos dos cátions e ânions, R_C e R_A , respectivamente. Devido os elementos metálicos doarem seus elétrons quando ionizados, os cátions são normalmente menores que os ânions, e conseqüentemente, a razão R_C/R_A é menor que 1. A estrutura atômica da cerâmica é estável quando esses ânions que cercam um cátion estão todos em contato com tal cátion, como ilustrado na Figura 1. O número de coordenação (ou seja, o número de ânions vizinhos ao cátion) é relacionado à razão de raio cátion-ânion. Para um número de coordenação específico, existe uma razão R_C e R_A mínima ou crítica para que este contato cátion-ânion seja estabelecido, e que a razão pode ser determinada a partir de considerações geométricas. Dois fatores controlam o número de coordenação de um átomo. O primeiro é a covalência, onde o número de ligações covalentes em torno de um átomo depende do número de seus elétrons de valência. O segundo fator que afeta o número de coordenação é o fator de empacotamento atômico. Como há liberação de energia quando átomos ou íons se aproximam, os compostos iônicos tem geralmente altos números de coordenação. Para que não haja introdução de forças mútuas de repulsão entre íons igualmente carregados, os vizinhos devem ser introduzidos até que essa configuração não se altere.

1.2 Estrutura das perovskitas

A perovskita ideal tem um arranjo muito simples de íons. Trata de uma estrutura cúbica simples contendo três átomos diferentes com fórmula química ABO_3 conforme ilustra a Figura 2. A estrutura cúbica (isometria) é tipificada pelo $SrTiO_3$ com $a = 3,905\text{Å}$, $Z = 1$, e grupo espacial O_h^1 - $Pm3m$, onde o Estrôncio (Sr) é o elemento A e o Titânio (Ti) é elemento B. Os átomos de Sr estão localizados nos vértices, e os átomos de Ti no centro dos cubos. Os oxigênios estão localizados nos centros das faces do cubo,

dando origem a octaédros regulares de TiO_6 (ângulos de 90° entre as ligações Ti-O e seis ligações Ti-O de $1,952\text{\AA}$). Cada átomo de Sr está rodeado por doze oxigênios equidistante de $2,761\text{\AA}$. A fórmula estrutural escrita explicitamente com o número de coordenação de cada íon e a simetria local é a seguinte (34, 35):

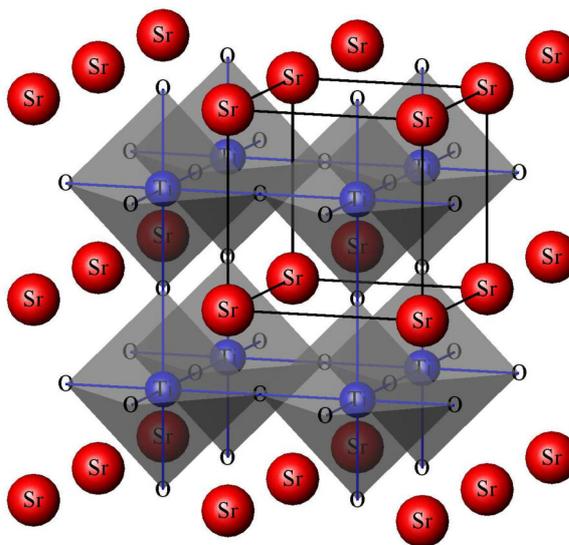
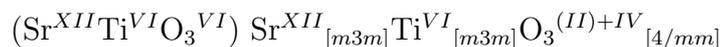


Figura 2: Estrutura da perovskita ABO_3 na fase cúbica ilustrada para o SrTiO_3 .

Goldschmidt (36) entre 1924 e 1926 estudou um grande número de perovskitas sintéticas com diferentes composições, incluindo o BaTiO_3 , estabelecendo o que continuou sendo o primeiro princípio de materiais sintéticos:

- i) O raio iônico é fundamental para a estrutura.
- ii) A razão dos raios iônicos dos cátions e ânions R_c/R_a determina o número de coordenação do cátion (=formação do poliédro).
- iii) O processo de formação dos poliédros segue uma regra simples (que depois foi sistematizada por Pauling (37)).

Uma consideração geométrica proposta por Goldschmidt (36) mostra que para uma perfeita conexão entre os raios iônicos, é válida a expressão

$$R_A + R_O = 2(R_B + R_O), \quad (1.1)$$

onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos dos átomos A, B e Oxigênio, respectivamente. Para muitos compostos tendo estrutura perovskita a relação acima não é exatamente válida devido às variações nos tamanhos dos íons A e B. Portanto, a equação acima deve ser reescrita da seguinte maneira:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}t(R_B + R_O), \quad (1.2)$$

onde t é o fator de tolerância e assume valores no intervalo de 0,95 à 1,06 (1). No caso do SrTiO_3 , onde $t = 1$, a estrutura é perfeitamente simétrica, o fenômeno da ferroeletridade não é observado nesta fase. Entretanto, aplicando um campo elétrico, este produzirá um deslocamento de íons aparecendo então um momento de dipolo elétrico. Quando $t \neq 1$, os efeitos estruturais são pequenas distorções na rede cristalina induzindo efeitos significativos sobre as propriedades dielétricas.

O nosso trabalho está relacionado ao sistema ferroelétrico $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ que também possui estrutura cúbica do tipo perovskita em altas temperaturas. A seguir iremos descrever as particularidades desse sistema.

1.3 Cristais ferroelétricos

Os ferroelétricos são materiais polares que tem pelo menos duas orientações de equilíbrio da polarização espontânea que pode ser trocada através da aplicação de um campo elétrico externo (2, 38–41). As duas condições necessárias em um material para classificá-lo como ferroelétrico são:

- i) a existência da polarização espontânea,
- ii) reorientação da polarização através de um campo elétrico.

O fenômeno da ferroeletricidade foi descoberto em 1921 por Valasek (42) em um cristal chamado sal de Rochelle. Em 1945 foi descoberto a ferroeletricidade no Titanato de Bário - BaTiO_3 (BT) (43). Esta descoberta tem uma grande importância histórica no estudo da ferroeletricidade porque os estudos sobre BT foram intensificados devido à descoberta de inúmeras propriedades apresentadas por este material e compostos pertencentes à mesma família das perovskitas (1). O conhecimento da natureza ferroelétrica da cerâmica de BaTiO_3 provou ser fundamental quando foi verificado, que um campo elétrico poderia orientar os domínios dentro dos grãos. Esse alinhamento elétrico, foi

então identificado como a “chave” para tornar uma cerâmica inerte em um material ativo eletromecanicamente e com muitas possibilidades de uso comercial e industrial (40).

Para um dado material, as propriedades ferroelétricas são geralmente limitadas a uma determinada faixa de temperatura. Os cristais apresentam uma transição de fase estrutural da fase paraelétrica (altas temperaturas) à fase ferroelétrica (baixa temperatura). A transição de fase estrutural ocorre quando as forças iônicas que são dependentes da temperatura e pressão estabilizam em outra estrutura cristalina. A temperatura de transição de fase para os materiais ferroelétricos é chamada de temperatura de Curie T_C . Nesta temperatura o valor da polarização espontânea vai a zero. A alta permissividade dielétrica que é típica para os ferroelétricos depende da temperatura e do campo elétrico aplicado e possui o valor máximo na temperatura de Curie. Uma descrição microscópica do comportamento ferroelétrico necessita das propriedades da dinâmica da rede cristalina. Esta descrição é chamada teoria do modo “soft” (2). Um cristal ferroelétrico da família das perovskitas (ABO_3) consiste de duas sub-redes: uma é feita de cátions (A^+) e outra de octaedros de oxigênios ao cercando o segundo cátion (BO_6). Os cátions estão localizados sob um eixo de simetria C_4 (o cristal sofre uma rotação de 90° ao longo do eixo principal). Eles estão deslocados a partir do centro da rede dos ânions. Então tal cristal possui um campo elétrico interno, um momento de dipolo permanente e uma polarização espontânea. Na fase paraelétrica, o cristal tem uma alta simetria e pode ser polarizado ao longo de qualquer um dos três eixos equivalentes.

O parâmetro de ordem da transição - polarização - está associado com uma característica de um modo vibracional da rede (fônons). As frequências dos modos vibracionais dependem da temperatura e devido ao caráter iônico da rede temos modos transversais ou longitudinais. Quando ocorre uma transição de fase ferroelétrica, o modo ótico transversal exibe uma instabilidade e sua frequência tende a zero.

Quando um cristal ferroelétrico (ABO_3) experimenta uma transição da fase cúbica paraelétrica para uma fase tetragonal paraelétrica, a orientação da polarização espontânea tem igual probabilidade em qualquer uma das seis direções equivalentes da rede cúbica. A direção da polarização depende então das condições de contorno elétrica e mecânica do cristal. Como consequência temos o surgimento de pequenas regiões diferentemente polarizadas dentro do cristal, chamadas de domínios. Elas são formadas espontaneamente para minimizar a energia do campo despolarizado e a energia de tensões. As paredes de domínio são os limites nos quais as regiões mudam suas orientações de polarização. Devido aos domínios, o crescimento dos cristais tem uma redução da polarização espontânea. Seus

efeitos piroelétricos e piezoelétricos também são reduzidos. Em cerâmicas ferroelétricas as condições de contorno são mais complicadas e esses materiais apresentam diversos domínios. Eles causam uma polarização total igual a zero e proíbe as propriedades piro-piezoelétricas. Porém, pela aplicação de um campo elétrico sobre condições específicas, podemos levar o material para um estado polar. O processo é chamado “poling”, ou seja, reorientação dos domínios ferroelétricos dentro do material ao longo da direção do campo aplicado.

Quatro tipos de cerâmicas ferroelétricas são também mostradas na Figura 3, como uma subcategoria dos grupos gerais de materiais ferroelétricos, baseado na estrutura da célula unitária:

- i) grupo tungstênio-bronze,
- ii) grupo de octaédros de oxigênios,
- iii) grupo pirocloro,
- iv) grupo de estrutura linear do bismuto.

Destes grupos, o grupo de perovskitas do tipo ABO_3 é consideravelmente a categoria mais importante do ponto de vista econômico. A família de composições listadas ($BaTiO_3$ (BT), $PbZrTiO_3$, $PbLaZrTiO_3$, $PbTiO_3$, $(Na,K)NbO_3$) representa o “bulk” das cerâmicas ferroelétricas. Por causa da natureza empírica da determinação da reversibilidade dos dipolos (como detectada por uma medida de histerese ferroelétrica), não podemos prever a existência de ferroeletricidade em um novo material com muita precisão. Contudo, a base para a existência da ferroeletricidade apóia-se primeiramente sobre considerações estruturais e de simetria. A relação especial entre os ferroelétricos como um subgrupo de piezoelétricos infere que todos os ferroelétricos são piezoelétricos, mas nem todos os piezoelétricos são ferroelétricos. O número atual de ferroelétricos está em milhares quando incluído as muitas cerâmicas cuja composição é uma solução sólida.

1.3.1 Curvas de Histerese Ferroelétrica

A curva de histerese da polarização ferroelétrica é observada experimentalmente, e depende da resposta da polarização em relação ao campo elétrico aplicado. A resposta da polarização ao campo aplicado é não linear. Esta curva é similar a uma curva de histerese magnética obtida a partir de um material ferromagnético. O nome “ferroelétrico” foi

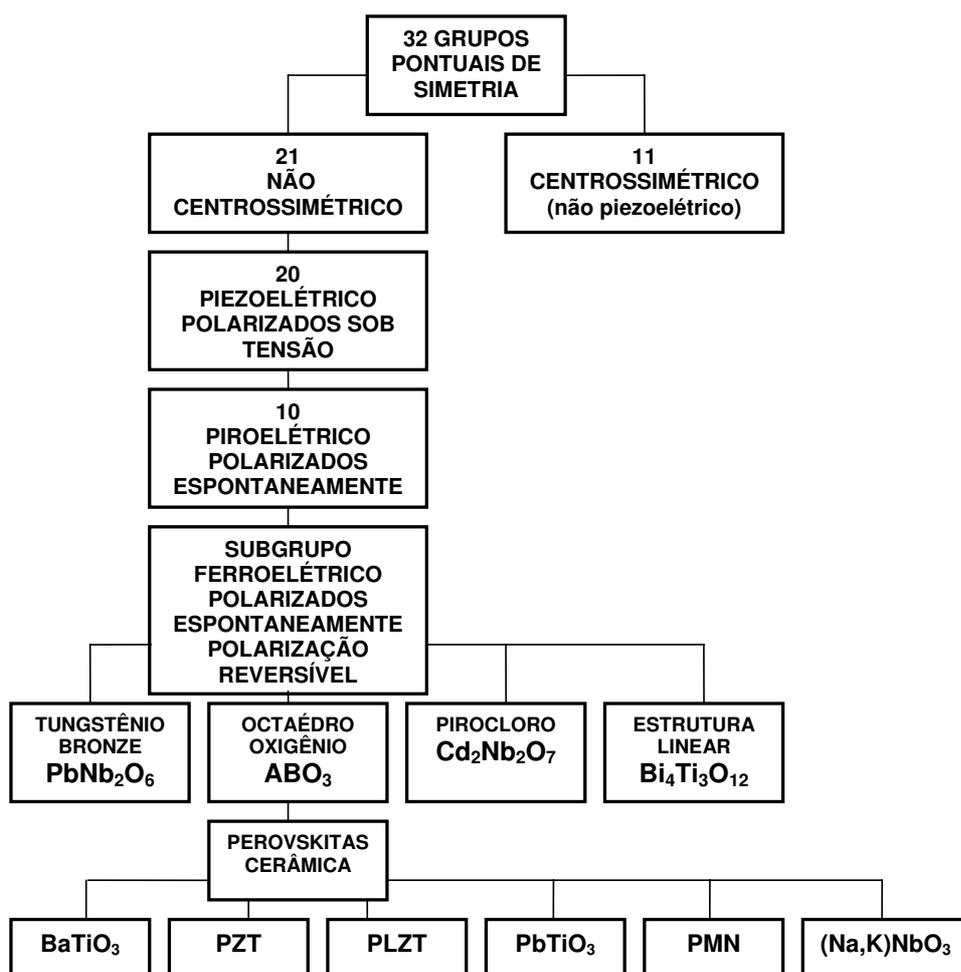


Figura 3: Interrelação de piezoelétricos e subgrupos sobre as bases da simetria.

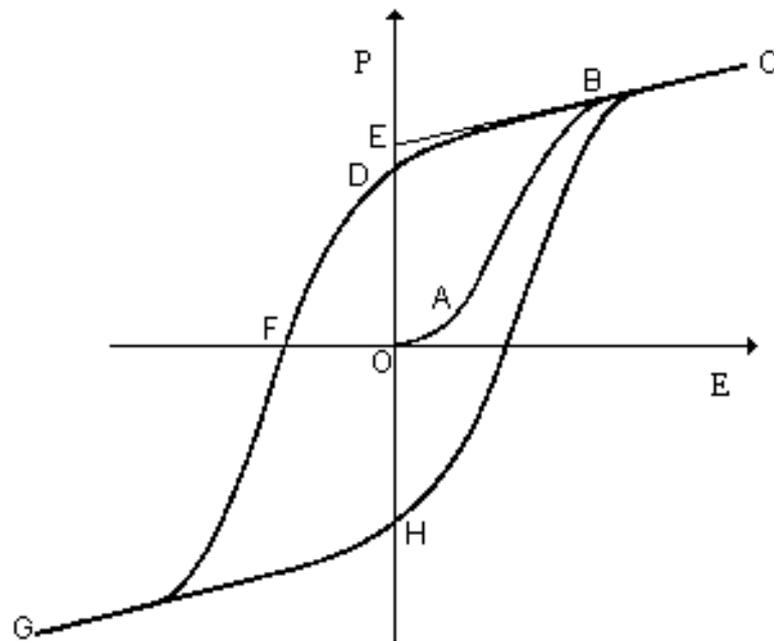


Figura 4: Comportamento da polarização em função do campo elétrico para um material ferroelétrico. Esse ciclo é chamado de curva de histerese.

escolhido a partir desta similaridade. Descreveremos de forma sucinta o comportamento da polarização \vec{P} em função do campo elétrico \vec{E} , para um material ferroelétrico.

Inicialmente (ponto O) as polarizações espontâneas de cada célula estão aleatoriamente orientadas pelo material, tendo uma resultante igual à zero (ver Figura 4). À medida que um campo elétrico é aplicado os dipolos tendem a se alinhar com o campo (curva AB). Para campos mais intensos (trechos BC) todos os dipolos ficam alinhados na mesma direção, resultando na Polarização de Saturação (representada pelo ponto E). Fazendo o campo aplicado retornar a zero (trecho D), muitos dipolos continuarão na configuração anterior e isso resultará em uma polarização para $E = 0$, denominada de Polarização Remanescente (ponto D). Aplicando o campo na direção oposta em relação à direção inicial (trecho DF) a polarização resultante anula-se para um valor de campo E_C , denominado de Campo Coercivo (representado pelo ponto F). Aumentando o campo, todos os dipolos estarão orientados na direção oposta ao alinhamento inicial, trecho B-C (representada pelo ponto G). Este ciclo que relaciona \vec{P} e \vec{E} leva à curva de histerese ferroelétrica que é a assinatura digital de um material ferroelétrico.

A propriedade essencial de um ferroelétrico não é devido ao fato deste possuir uma polarização espontânea mas sim que esta polarização espontânea possa ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo. Curvas de histerese típicas obtidas a partir de vários materiais cerâmicos ferroelétricos são ilustradas na Figura 5.

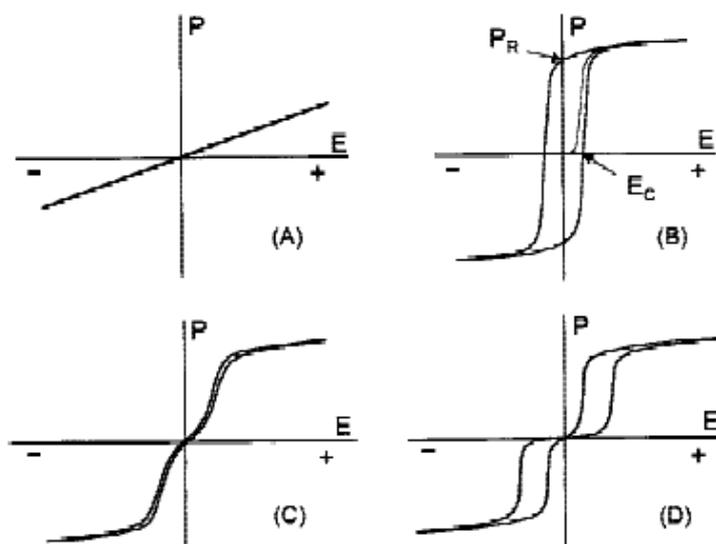


Figura 5: Curvas típicas de histerese a partir de várias cerâmicas ferroelétricas: (A) capacitor BaTiO_3 , (B) PZT, (C) relaxor PLZT, e (D) material anti-ferroelétrico PSZT.

Uma quantidade considerável de informações pode ser obtida a partir da curva de histerese. A Figura 5, mostra também que: a curva em (B) revela que o material possui um alto valor de polarização Remanescente, e isso tem como aplicação as memórias ferroelétricas, enquanto a curva em (C) indica que o material não possui essa característica. A alta polarização remanescente (P_R) é relacionada à alta polarizabilidade interna, tensão, acoplamento eletromecânico e a atividade eletroótica. A mudança do campo coercivo (E_C) é uma indicação do tamanho de grão para um dado material (baixo valor de E_C indica tamanho de grãos maiores, enquanto E_C com valores altos representa tamanho de grãos menores). Um alto ciclo de histerese quase “quadrado” (squareness) normalmente indica uma melhor homogeneidade e uniformidade do tamanho do grão. Uma curva fora do centro a partir do ponto zero de voltagem (a curva normalmente é simetricamente centrada em torno da voltagem zero) indica algum grau de predisposição dielétrica interna que pode ser causada pela mudança da carga externa. O afinamento das pontas da curva indica uma alta resistividade elétrica (40).

Diversos cristais ferroelétricos perdem a orientação de seus dipolos e tornam-se apolares, passando para uma fase paraelétrica acima da temperatura de Curie T_c . Quando o cristal é resfriado a partir da fase paraelétrica T_c , geralmente ele apresenta domínios ferroelétricos. Cada domínio tem uma direção de polarização. As paredes de domínio são os limites nos quais os dipolos mudam suas orientações. Aplicando sobre o cristal um campo elétrico ou pressão, as paredes de domínio normalmente apresentam uma dinâmica

característica de cada sistema.

A ferroeletricidade clássica é uma propriedade estrutural e muitos óxidos ferroelétricos cristalizam-se em uma estrutura perovskita possuindo altos valores de polarização espontânea e constante dielétrica que determinam suas propriedades piroelétricas, piezoelétricas e opto-eletrônicas (39). Existem importantes aplicações para os cristais ferroelétricos em configuração de monodomínio. Tais sistemas podem estar na forma de “bulk” ou filmes finos de acordo com sua aplicação, mas estes quase sempre apresentam dificuldades no processo de preparação. Os óxidos ferroelétricos na forma policristalina são largamente utilizados e comercializados com sucesso para uso em componentes eletrônicos como capacitores, detectores térmicos, e elementos piezoelétricos devido ao seu baixo custo e escala na produção industrial.

1.3.2 Propriedades Dielétricas

A investigação das propriedades dielétricas permitem o entendimento da estrutura da matéria frente à variação dos parâmetros termodinâmicos. Geralmente, qualquer classe de transição em materiais dielétricos é acompanhada por uma anomalia na constante dielétrica. Em alguns ferroelétricos, a dependência da temperatura da constante dielétrica acima da temperatura de transição pode ser descrita pela lei de Curie-Weiss

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}, \quad (1.3)$$

onde o termo ϵ_0 é independente da temperatura e pode ser frequentemente desconsiderada, C é a constante de Curie e T_0 a temperatura de Curie-Weiss. Lyddane, Sachs e Teller (44) deduziram uma expressão (chamada de LST) simples relacionando as frequências dos fônons com a constante dielétrica dos cristais. A expressão para a constante dielétrica de uma rede em termos de um oscilador harmônico pode ser escrita como

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \omega_{TO}^2 \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}, \quad (1.4)$$

onde ϵ_∞ é o valor da constante dielétrica quando $\omega \rightarrow \infty$, e ω_{TO} é o valor da frequência do fônon transversal ótico. A frequência do fônon longitudinal ótico ω_{LO} ocorre quando $\epsilon(\omega)=0$. Assim, temos que

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \left[\frac{\omega_{LO}}{\omega_0} \right]^2. \quad (1.5)$$

Fröhlich (45) observou em 1949 que a ferroeletricidade [$\epsilon_0 \rightarrow \infty$ como $T_\infty \rightarrow T_0$] produz uma anomalia equivalente em $\omega_0(T)$, como indica a equação 1.5.

1.4 Defeitos em ferrolétricos

Defeitos não-estequiométricos, composição química ideal levemente alterada, em muitos cristais e combinações iônicas tem sido mostrado ser de fundamental importância para as propriedades elétricas. A introdução de íons em materiais ferrolétricos tem um profundo impacto sobre as propriedades físicas tais como condutividade elétrica, constante dielétrica, etc.

Cristais podem conter dois tipos de defeitos: defeitos pontuais ou deslocamentos. Defeitos pontuais ocorrem quando está faltando átomos em uma rede regular (vacâncias) ou quando os átomos estão deslocados entre os sítios regulares e interstícios. Os deslocamentos são defeitos lineares que levam ao desalinhamento dos átomos. Eles violam a periodicidade dos cristais. O defeito pontual pode ser acessado em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os defeitos pontuais são classificados em dois tipos: defeitos “Schottky” são aqueles sítios de íons não ocupados; defeitos “Frenkel” são íons deslocados intersticialmente. Os portadores de cargas efetivos dos defeitos são sempre compensados por alguma outra carga real ou efetiva para conservar a neutralidade da rede cristalina.

Em materiais da família ABO_3 os defeitos importantes são as vacâncias, impurezas substitucionais. Assumindo que o cristal tenha somente os defeitos mencionados acima, as suas concentrações em equilíbrio termodinâmico podem ser calculadas. As concentrações dos defeitos são relacionadas pela seguinte expressão:

$$[V_A''] \approx [V_B'''] \approx \frac{1}{3}[V\ddot{O}]. \quad (1.6)$$

As impurezas substitucionais são os defeitos pontuais mais importante em perovskitas ferroelétricas. A substituição isovalente não altera a configuração da carga local, e conseqüentemente não tem impacto sobre a neutralidade do sistema. Substituição aliovalente - substituição de íons com uma carga que difere da carga do íon substituído - necessita da criação de outros defeitos para manter a neutralidade das cargas. Uma substituição aliovalente de um íon com uma carga positiva maior que a do íon substituído, é chamado de doador, e um íon com uma carga menor é chamado aceitador. Por exemplo,

no caso do $BaTiO_3$, o íon Nd^{3+} substituindo Ba^{2+} é um doador, e Nd^{3+} substituindo Ti^{4+} é um aceitador. As cargas são compensadas por elétrons e vacâncias de oxigênio. O raio iônico é um parâmetro fundamental em relação ao estudo da ocupação preferencial dos dopantes (29, 30). Através da comparação entre os raios iônicos podemos estimar a posição preferencial do sítio ocupado pelos dopantes. Cátions com raios iônicos maiores preferem substituir o cátion A, enquanto cátion com raios iônicos menores normalmente ocupam o sítio B. Waser et al. (46) demonstraram que defeitos com cargas maiores são menos prováveis quando defeitos com cargas menores são formados. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica tem sido fundamental no estudo de defeitos substitucionais (47–49).

1.5 Sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

O titanato de bário (BT) ainda é o material ferroelétrico mais investigado. É um sistema modelo para a física do estado sólido no sentido de permitir o entendimento dos fenômenos ferroelétricos em geral. O BT é interessante também do ponto de vista de aplicações devido possuir boa estabilidade química e mecânica, exibir propriedades ferroelétricas em uma larga faixa de temperatura e principalmente por ser facilmente preparado e usado na forma de cerâmica policristalina.

À temperatura ambiente a sua fase cristalina é tetragonal pertencente ao grupo espacial C_{4v}^1 com uma fórmula por célula unitária (1, 39). Os modos Raman ativos são previstos pela análise de teoria de grupos e estão distribuídos dentro das representações irredutíveis do grupo de ponto C_{4v} como $3A_1 + B_1 + 4E$. O BT exibe uma seqüência de transições de fase bem determinada em função da temperatura (ver Figura 6). A temperatura de Curie (T_c) do BT é em torno de 120°C . A simetria da fase não polar é cúbica (grupo pontual $m\bar{3}m$), e portanto centrossimétrica e não piezoelétrica. A simetria da fase polar à temperatura ambiente até 5°C é tetragonal com grupo pontual $4mm$. A fase tetragonal do BT tem sido o objeto de maior investigação deste cristal, visto que, esta fase é estruturalmente simples e bastante estável à temperatura ambiente (5°C a 120°C). Abaixo de 5°C surge uma nova fase, que possui simetria ortorrômbica pertencendo ao grupo pontual mm . A fase ortorrômbica do BT é estável a partir de 5°C até -90°C . Uma terceira transição ocorre em -90°C e a simetria muda de ortorrômbica para romboédrica. O grupo de ponto desta fase é $R\bar{3}m$. As transições entre essas fases são acompanhadas por uma mudança na direção e no módulo da polarização conforme ilustrações das Figuras 6 e 7 (1).

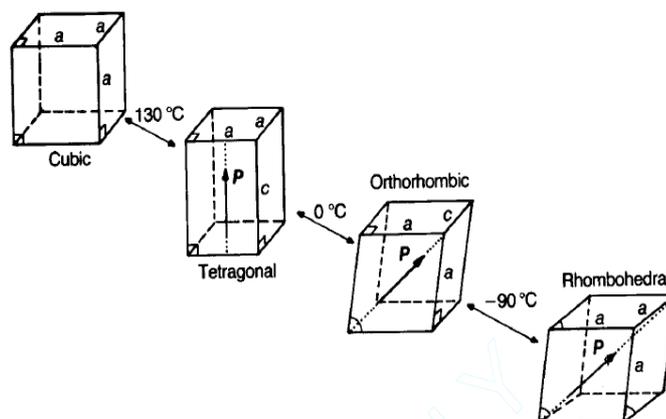


Figura 6: Sequências de transformações estruturais observadas no BT (1). A direção de polarização nas fases ferroelétricas estão ilustradas pelo vetor \mathbf{P} .

O forte caráter iônico (polar) do composto favorece a quebra das regras de seleção e a separação dos modos óticos nas componentes transversal ótica (TO) e longitudinal ótica (LO) para os modos A_1 e E. Na Figura 8, mostramos o espectro Raman do $BaTiO_3$. Os modos do BT são identificados na literatura de acordo com a simetria e caráter LO e TO (50–52).

Cerâmicas de titanato de bário são de grande interesse para aplicações eletromecânicas devido a sua constante dielétrica ter valores elevados, alto acoplamento eletromecânico, e por se manterem constante em condições atmosféricas adversas (35, 40). Além disso, estas cerâmicas podem ser convenientemente aplicadas pra uso em transdutores e capacitores de multi-camadas de uma variedade de formas e tamanhos. Entre as composições do $BaTiO_3$ modificadas, o sistema $(Ba, Ca)TiO_3$ tem atraído considerável atenção. A substituição parcial do bário pelo cálcio melhora o comportamento eletromecânico e aumenta o intervalo de temperatura onde a fase tetragonal ferroelétrica é estável (7, 53, 54).

Os trabalhos sobre a influência da dopagem de Ca^{2+} no (BT) iniciaram-se por volta de 1950. Berlincourt et.al (55) observaram que a adição de $CaTiO_3$ no $BaTiO_3$ provocava um leve deslocamento no valor da temperatura de transição. Em 1955 Vries et. al (56) estudaram o limite de solubilidade do $CaTiO_3$ (CT) no $BaTiO_3$, e concluíram que o limite de solubilidade era de 18% de CT a 1580°C. Foram também realizados estudos para tentar determinar quais sítios da estrutura perovskita eram substituídos pelos íons de Ca^{2+} . Kwestroo et. al (57) observaram em seus estudos que íons de Ca^{2+} não ocupavam

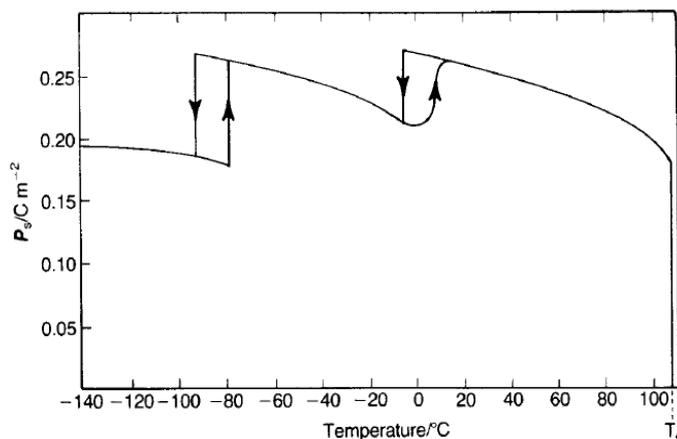


Figura 7: Variação da Polarização espontânea em função da temperatura para o $BaTiO_3(1)$.

somente os sítios dos íons Ba^{2+} mas em determinadas concentrações, ambos Ba^{2+} e Ti^{4+} poderiam ser substituídos pelos íons de Ca^{2+} . Análises feitas por Zhuang et. al (58) reportam sobre o efeito da dopagem de Ca^{2+} no $BaTiO_3$ e mostraram que o ponto de Curie (T_c) se altera tanto para a substituição do Ca^{2+} no sítio A como no sítio B. A substituição de íons Ca^{2+} por íons Ti^{4+} provoca uma transição de fase difusa. Mitsui et. al (59) estudaram o efeito da substituição de íons de Ba^{2+} por Ca^{2+} através da técnica de raios-X e de medidas dielétricas, e chegaram à conclusão que o ponto de Curie do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ aumentava com a concentração de Ca^{2+} até $x = 0,08$. A partir dessa concentração T_C diminuía, e verificou-se um aumento na estabilidade da fase tetragonal (ver Figura 9). Em 1989 Tiwari et. al (14) estudaram as propriedades dielétricas do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, e chegaram à conclusão que os resultados das medidas dielétricas, eram dependentes do método de preparação das cerâmicas e do sítio que o Ca^{2+} ocupava quando era substituído na estrutura do BT. Observaram ainda que os íons de Ca^{2+} predominantemente ocupam o sítio A e a transição de fase se torna difusa. Krishna et. al. (60) observaram que os íons Ca^{2+} ocupavam exclusivamente o sítio Ba^{2+} quando as amostras são preparadas pela técnica de co-precipitação química. Quando preparados por reação estado-sólido os sítios A e B recebem quantidades iguais de Ca^{2+} . Observaram também que a transição de fase era difusa quando as amostras são preparadas por coprecipitação. Quando preparadas via estado-sólido a transição de fase nas amostras de BCT era idêntica ao BT puro. Ceh et. al (61) estudaram o limite de solubilidade e o mecanismo de incorporação do Ca^{2+} no $BaTiO_3$ e concluíram que o limite de solubilidade do Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} é de 3% à

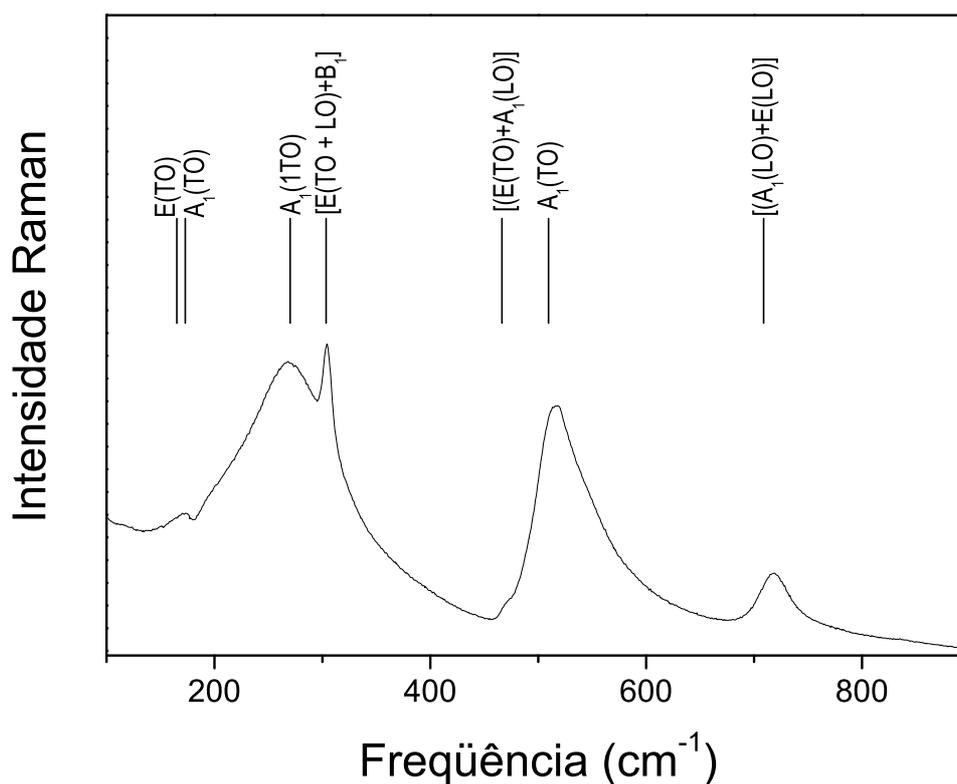


Figura 8: Espectro Raman de cerâmica de BT à temperatura ambiente. A simetria e o caráter polar dos diversos modos estão indicados na Figura.

1450°C. A adição de CaO no BT influencia a microestrutura e as propriedades dielétricas do BT. Em 1998, Schneider et. al (62), através da análise de dados de difração de raios-X, concluíram que os átomos de cálcio ocupam somente os sítios do bário. Estudos realizados por Varatharajan et. al (63) sobre a adição de Ca^{2+} no $BaTiO_3$ mostraram que os valores das constantes dielétricas diminuem com o aumento da concentração de Ca^{2+} e da frequência do campo elétrico. Observaram também que a temperatura de transição aumenta à medida que se adiciona Ca^{2+} , e a transição de fase se torna difusa com a dopagem de Ca^{2+} .

Para o sistema BCT23 estudado nesse trabalho foram utilizados os íons terras

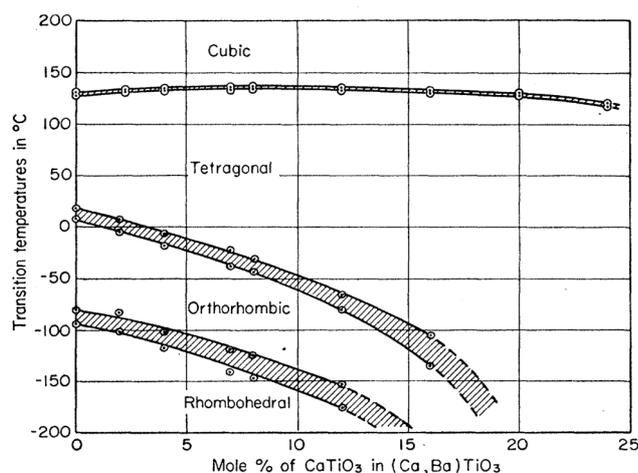


Figura 9: Diagrama de fase Temperatura vs Concentração para o BCT (59).

raras Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} como dopantes.

1.6 Os íons Terras Raras

Os elementos terras raras (TR) ou lantanídeos formam um grupo de elementos quimicamente semelhantes que possuem, em comum, uma camada 4f semi-preenchida. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Ordenado de forma crescente de número atômico temos: Lantânio(La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Galodínio (Ga), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu). Geralmente, os íons TR apresentam-se trivalentes e é nessa configuração que eles possuem interessantes propriedades ópticas. O átomo neutro perde dois elétrons 6s e um elétron 4f ficando com a camada mais externa $5s^25p^6$ completa e os elétrons de valência na camada mais interna 4f. Por esse motivo esses elementos são conhecidos também como elementos de transição interna. A blindagem faz com que os íons TR não “sintam” significativamente a influência do campo cristalino dos elétrons 4f pelas camadas externas presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Devido a esse fenômeno, os estados de energia apresentam caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons TR possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões de fótons desde o infravermelho até o ultravioleta. As transições

ópticas dos íons TR são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, Judd e Ofelt (64, 65) consideraram as transições nos TR como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e 5d. As emissões dos íons TR surgem de transições entre níveis de configurações $4f^N$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis sofrem um desdobramento.

O Samário (Sm) é um emissor forte, tendo fluorescência na região do visível. O Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr) e o Itérbio (Yb) são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

1.7 **Objetivos do Trabalho**

Neste trabalho, objetivamos é estudar as propriedades estruturais e vibracionais da cerâmica de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}\text{TR}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$, TR = terras raras - Nd, Sm, Pr, Yb) sob a variação de temperatura e pressão. Avaliamos os efeitos da incorporação dos íons TR na estrutura do BCT23 verificando a sua influência nas propriedades físicas (dielétricas, estruturais, vibracionais e luminescentes) da cerâmica de BCT23. Objetivamos também determinar os sítios ocupados pelos íons TR na estrutura do BCT23. O nosso trabalho sobre o sistema BCT23 dopado com Nd, Sm, Pr e Yb adiciona novos pontos na construção no diagrama de fase dessa solução sólida.

2 *Materiais e Procedimentos Experimentais*

Neste Capítulo, apresentamos os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}\text{TR}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$, TR = terras raras - Nd, Sm, Pr, Yb)(BCT-TR). Apresentamos também, as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

2.1 Preparação das cerâmicas

Na tabela 1, apresentamos as características iniciais dos reagentes utilizados para a preparação das cerâmicas.

Cerâmicas de BCT-TR foram preparadas pelo método de reação no estado-sólido. Quantidades apropriadas de BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 e TR_2O_3 (TR = Nd, Sm, Pr e Yb) foram pesadas utilizando uma balança Metter Toledo AG285 e submetidas a moagem em moinho de bolas por 72 horas, com álcool isopropílico utilizando bolas de zircônia de diâmetro 0,94mm. A moagem teve como finalidade reduzir e homogeneizar o tamanho das partículas, aumentando assim a área superficial da amostra, visando facilitar a reação no estado-sólido. Após a moagem os pós foram calcinados a uma temperatura de 1350 °C

Reagentes	Pureza(%)	Fornecedor	Fórmula química
Carbonato de bário	99,8	AlfaAesar	BaCO_3
Carbonato de cálcio	99	Merck	CaCO_3
Óxido de titânio	99	Merck	TiO_2
Óxido de neodímio	99,9	Merck	Nd_2O_3
Óxido de samário	99,9	AlfaAesar	Sm_2O_3
Óxido de Praseodímio	99,99	ReAction	Pr_2O_3
Óxido de Itérbio	99,9	AlfaAesar	Yb_2O_3

Tabela 1: Dados sobre os reagentes utilizados na preparação das amostras.

por 4 horas em um forno tipo mufla. Os pós calcinados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) com o objetivo de verificar a formação das fases desejadas. Os pós calcinados a 1350 °C por 4h foram submetidos novamente ao moinho de bolas por 36 horas com álcool isopropílico, e em seguida prensados uniaxialmente sob uma pressão de 1×10^7 N/m². Foram feitas medidas de dilatometria com as amostras após a prensagem visando obter através do ponto de inflexão a temperatura ideal de sinterização. As amostras foram sinterizadas a uma temperatura de 1450 °C por 4 horas. Após a sinterização as cerâmicas obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas físico-químicas.

A seguir é apresentado um fluxograma da preparação das cerâmicas de BCT dopadas com íons terras raras.

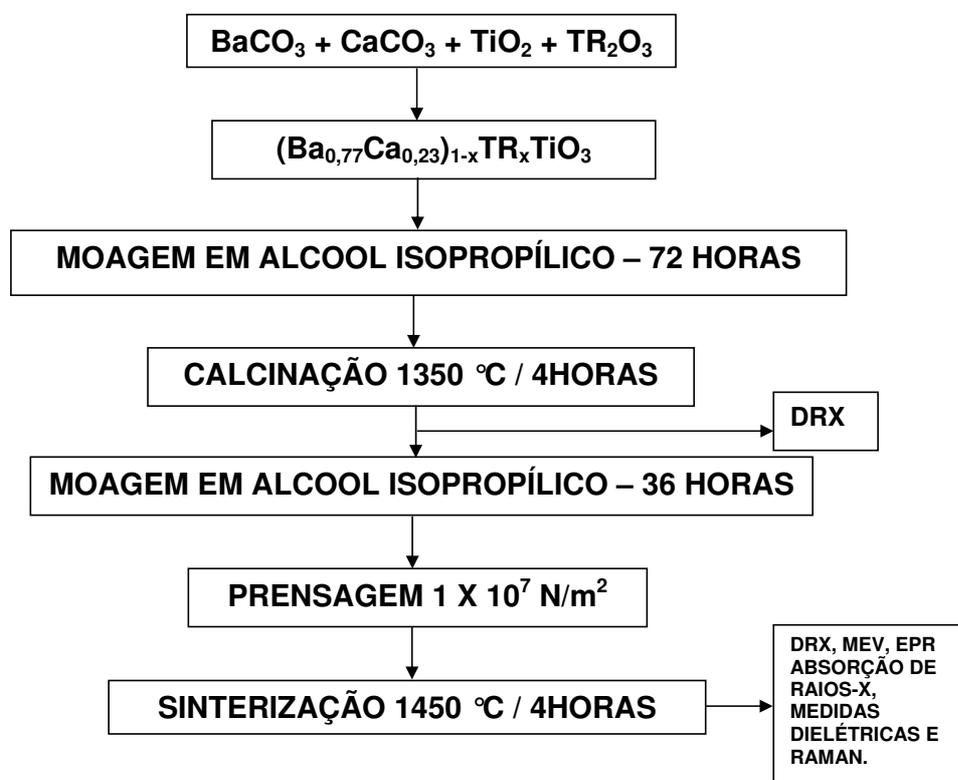


Figura 10: Fluxograma ilustrando o processo de preparação das cerâmicas de BCT dopadas com terras raras.

2.2 Métodos de Caracterização

2.2.1 Medidas de densidade

A densidade é um dos principais parâmetros para a seleção de materiais cerâmicos. As densidades das cerâmicas foram obtidas com base no método de Arquimedes. Os di-

ferentes tipos de materiais podem ser ordenados em termos de densidades: polímeros > vidros > cerâmicas > metais. Este ordenamento reflete diferenças nos principais elementos constituintes, nos tipos de ligação e nos empacotamentos atômicos característicos da estrutura atômica dos materiais. As cerâmicas são constituídas por elementos metálicos muito diversificados e elementos não-metálicos tais como O, N ou C. A ligação é geralmente mista, entre os tipos iônicos e os covalentes.

Entende-se por massa específica a massa por unidade de volume;

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (2.1)$$

De acordo com a eq. 2.1, a massa específica pode ser determinada usando uma pesagem e uma medição do volume da amostra. Contudo, tal medição de volume pode estar sujeita a grandes erros, mesmo que a forma geométrica da amostra seja bastante simples (cubo ou esfera). O método de Arquimedes permite medições bastante rigorosas mesmo quando a forma da amostra é muito irregular. Para que saibamos o valor da densidade das cerâmicas obtidas precisamos saber a massa da cerâmica em três situações distintas: A primeira pesagem é efetuada com a amostra seca (M), após serem limpas em ultra som e secas em estufa. Para a realização da segunda pesagem, a amostra antes deve passar pelo seguinte processo: os corpos foram imersos em água destilada a 100°C por um período de 2 horas, depois colocados em água destilada a temperatura ambiente por um período de 24 horas, o excesso de água é retirado da amostra com um papel toalha úmido. As amostras, então, são colocadas sobre a balança e determina-se a massa úmida M_U . Em seguida, colocamos a amostra sobre a cesta de metal suspensa e determinamos a massa suspensa M_S . As densidades foram calculadas utilizando a equação

$$\rho_{amostra} = \rho_{Liq} \frac{M}{(M_U - M_S)}, \quad (2.2)$$

O esquema utilizado para obtenção dos valores das massas para o cálculo das densidades das amostras está ilustrado na Figura 11.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento projetado para mostrar detalhes dos materiais em alta resolução através da utilização de um feixe de elétrons. Existem dois principais tipos de microscópios eletrônicos, classificados de acordo com o tipo de imagem que produzem: o microscópio de transmissão e o de varredura. Nestes

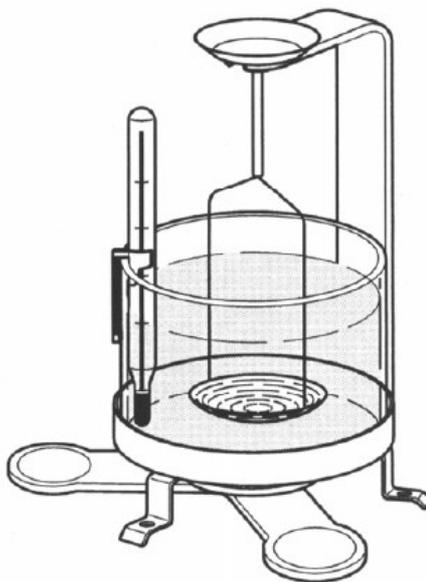


Figura 11: Esquema do equipamento utilizado para as medidas de densidade pelo método de Arquimedes.

microscópios, um feixe de elétrons é impulsionado sobre o material e o que se observa é o resultado da interação dos elétrons com o material. O pequeno comprimento de onda de de Broglie dos elétrons é o responsável pela alta resolução nos microscópios de transmissão (chamados de MET) e nos de varredura (conhecidos como MEV). Na Figura 12 é apresentado uma esquema geral do MEV.

No MEV o material pode ser observado por inteiro. O feixe de elétrons é focado através das lentes do microscópio em um pequeno “spot” sobre o material o qual varre o espécime. Do choque dos elétrons com o material se produz uma série de raios refratados, dentre eles os elétrons secundários, que são elétrons de baixa energia produzidos pelas camadas superficiais da amostra após a irradiação pelo feixe incidente, e os elétrons retro-espalhados (“backscattered”), que por sua vez são elétrons gerados após a interação do feixe eletrônico com a amostra porém sem perder velocidade ou energia. Esses elétrons são coletados por detetores, selecionados e processados, produzindo uma imagem do material.

O sinal gerado pelo choque entre os elétrons e o material é capturado pelo sistema de detetores e de processamento. Cada tipo de sinal gerado pelo espécime é ou pode ser capturado por detetores específicos. Os elétrons secundários são capturados por detetores posicionados em diferentes ângulos. Depois de capturados pelo detetor, os elétrons passam por um fotomultiplicador para amplificação do sinal.

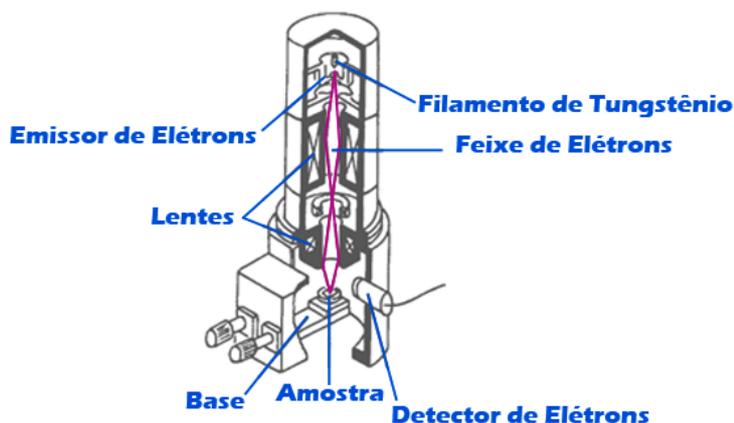


Figura 12: Organização geral do microscópio eletrônico de varredura mostrando os principais elementos.

As amostras sinterizadas utilizadas para observação no MEV foram polidas com lixa d'água 2000 e pasta de diamante $1\mu\text{m}$ e $0,25\mu\text{m}$, respectivamente. Após cada processo de polimento as amostras foram limpas em ultra-som e depois tratadas termicamente a 1400°C por 10 min. O modelo utilizado no nosso trabalho foi o Microscópio Eletrônico de Varredura 6460LV da Jeol.

2.2.3 Difractometria de raios-X

A análise de materiais por Difração de raios-X (DRX), descoberta por Max Laue em 1912, é a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por DRX é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos que são definidos através dos três índices de Müller (hkl). Na identificação do sistema cristalino, é necessário considerar os valores dos parâmetros de rede (a, b e c) e dos ângulos entre esses parâmetros (α , β e γ) (66).

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimento de ondas muito pequenos - da ordem do espaçamento atômico dos sólidos. Quando um feixe de raios-X interage com um material sólido, uma parte desse feixe será espalhado em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que surge dentro do caminho do feixe.

Existem algumas condições necessárias para a difração de raios-X proveniente de um arranjo periódico dos átomos.

Na Figura 13 temos dois planos paralelos A-A' e B-B' que tem os mesmos índices de Müller (h,k,l) e estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Um feixe (em fase) paralelo, monocromático e coerente de raios-X de comprimento de onda λ é incidido sobre estes dois planos fazendo um ângulo de θ . Dois raios desse feixe são espalhados pelos átomos P e Q. Para que a radiação seja detectada a interferência deve ser construtiva. A interferência construtiva dos raios espalhados 1' e 2' ocorre se a distância do caminho entre 1-P-1' e 2-Q-2' é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda. A condição para a difração é:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2.3)$$

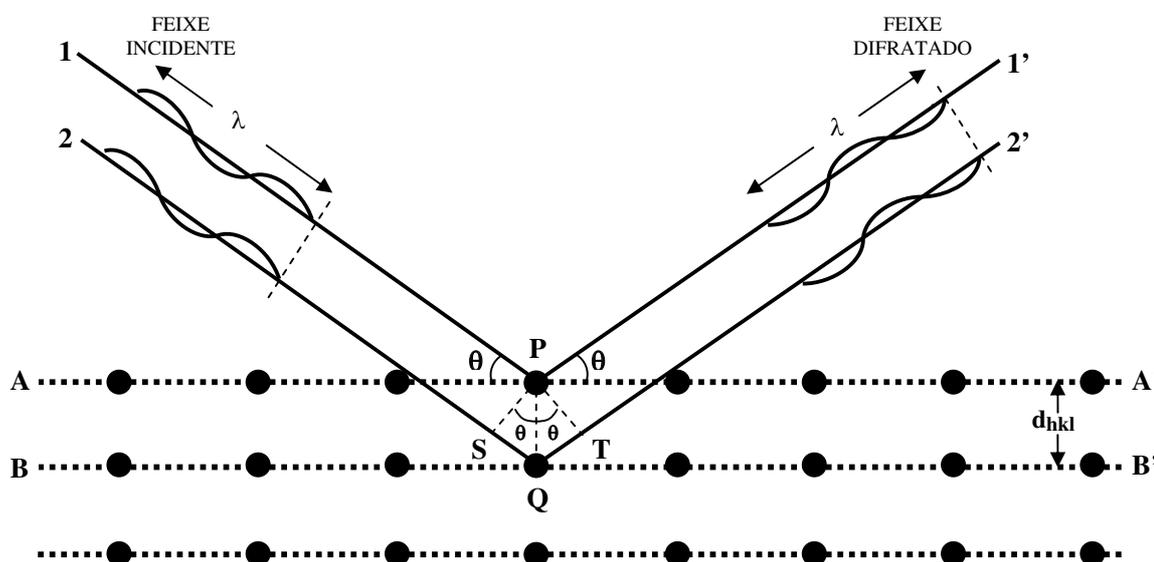


Figura 13: Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B').

Como resultado da análise por DRX obtém-se um gráfico com o registro da intensidade da radiação em todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Braag é satisfeita registram-se os picos. William Braag foi quem estabeleceu uma relação matemática entre o valor de d (distância interplanar) e o ângulo θ de incidência da radiação sobre o plano.

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.4)$$

A equação é conhecida como a lei de Bragg sendo, n é a ordem da reflexão que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3,...) consistente com $\text{sen}\theta$, não excedendo uma unidade.

Nossas análises de difratometria dos pós das amostras estudadas nesse trabalho foram realizadas num intervalo de varredura de $2\theta=20$ a 80° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$. Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no Instituto de Física de São Carlos - USP, utilizando um difratômetro Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação $K\alpha$ do Cu, do Instituto de Física de São Carlos - USP.

2.2.4 Espectroscopia de Impedância

Quando um sinal monocromático $v(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ com frequência de sinal $\nu \equiv \frac{\omega}{2\pi}$, é aplicado em uma amostra o resultado é uma corrente elétrica cujo valor é $i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$. θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. Define-se por impedância a razão $Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)}$, cuja magnitude ou módulo é $|Z(\omega)| = \frac{V_m}{I_m(\omega)}$, e o ângulo de fase é $\theta(\omega)$. A direção e magnitude de $Z(\omega)$ em um sistema de eixos ortogonais, pode ser expressa pelo número complexo $Z(\omega) = Z' + jZ''$. O número imaginário $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\frac{\pi}{2})$ (indica uma rotação anti-horária de $\frac{\pi}{2}$ em relação ao eixo x). Em geral, Z é dependente da frequência como foi definida anteriormente. Convencionalmente a espectroscopia de impedância consiste em medidas de Z em função de ν ou ω . A partir dos resultados de $Z(\omega)$ é possível obter informações acerca das propriedades elétricas do sistema eletrodo-material.

Impedância é por definição uma quantidade complexa, sendo real somente quando $\theta=0$, e então $Z(\omega)=Z'(\omega)$, que é, um comportamento puramente resistivo. Neste caso a impedância é completamente independente da frequência. É possível, a partir dos dados obtidos pelas medidas de impedância, calcular a permissividade elétrica. A permissividade complexa $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + \epsilon''j\omega$, pode ser rescrita da seguinte maneira,

$$\epsilon^* = \frac{l}{AZ^*j\omega\epsilon_0}, \quad (2.5)$$

onde a quantidade ϵ_0 é a permissividade do vácuo, l representa a espessura da amostra, A representa a área do eletrodo, e ϵ' e ϵ'' , são as permissividades real e imaginária, respectivamente. A partir da equação podemos obter ϵ' e ϵ'' separadamente

$$\epsilon' = \frac{lZ''}{A|Z^*|^2\omega\epsilon_0} \quad (2.6)$$

$$\epsilon'' = \frac{lZ'}{A|Z^*|^2j\omega\epsilon_0} \quad (2.7)$$

Para a realização das medidas as pastilhas de cerâmicas foram polidas com lixa

d'água 2000 e limpas em ultra-som enquanto imersas em banho de acetona. Após secas em estufa a 100°C as amostras receberam eletrodos de prata e foram tratados a 400°C por 1h, com o objetivo de cristalizar os eletrodos e eliminar possíveis tensões de interface. As coletas de dados foram realizadas aplicando uma tensão de 1V. A faixa de frequência utilizada foi de 10Hz a 1MHz no intervalo de temperatura entre 20 e 200°C.

2.2.5 Luminescência

Alguns materiais são capazes de absorver energia e então reemitem luz visível em um fenômeno chamado luminescência. Fótons da luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas no material. A energia é absorvida quando um elétron é levado a um estado de energia excitado e a luz é emitida quando o elétron decai para um estado de menor energia. A luminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de decaimento entre os eventos de absorção e reemissão.

A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida e para ambos compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho. Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pela energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência é excitada por uma voltagem elétrica. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é um resultado da absorção de fótons utilizando-se como excitação uma radiação eletromagnética.

Na Figura 14, estão ilustrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético com a representação esquemática dos níveis de energia. E_0 é o estado fundamental e de E_1 a E_5 estão representados os estados de energia excitados. Em baixas temperaturas e na ausência de uma energia de excitação só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo, liberando energia na forma de calor através dos processos envolvendo fônons. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico de maior energia para o

estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1, está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai para o nível 1 emitindo radiação, este decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental.

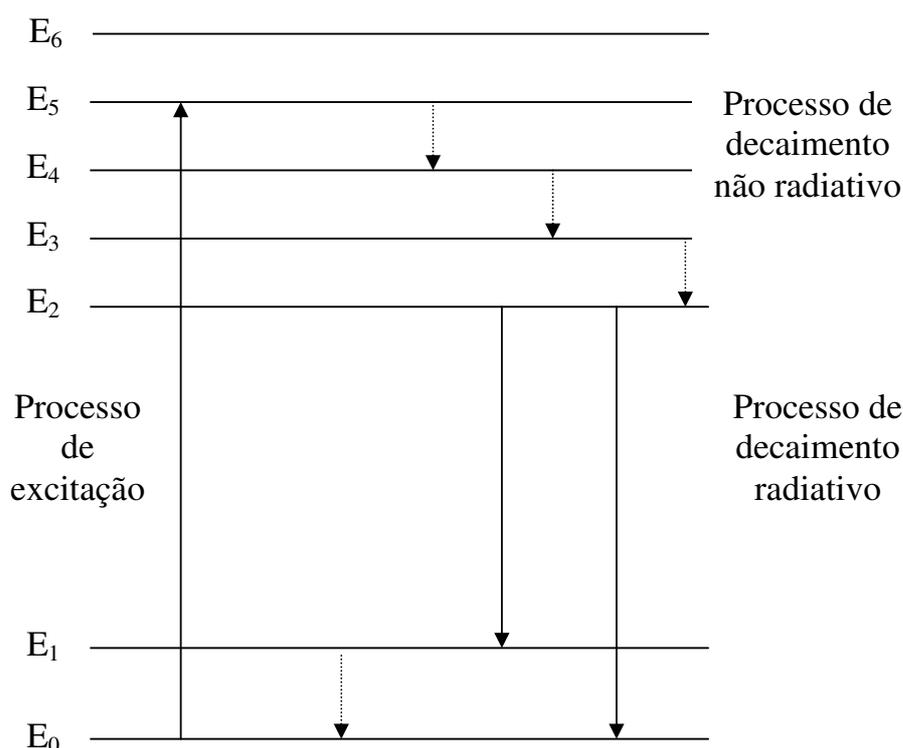


Figura 14: Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

A luminescência na maioria dos sólidos inorgânicos envolve impurezas ou defeitos estruturais que são denominados ativadores. Estas imperfeições são de diversos tipos, atômicas e moleculares, as quais as características dependem da natureza e estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos da matriz sólida. Os estados eletrônicos devido às impurezas envolvidos na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido. Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução separados por um “gap” de energia. A luminescência ocorre pela excitação de elétrons para a banda de condução vazia deixando buracos na banda de valência. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá devido à proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina.

O espectro de absorção dos Lantanídeos (Ln^{3+}) serve como uma base para entendimento de suas propriedades espectrocópicas (67). As intensidades das bandas de absorção são normalmente expressas em termos das forças dos osciladores que são estatisticamente importantes para avaliar a degenerência do estado inicial.

O modelo de Judd-Ofelt (JO)(64, 65) fornece uma estimativa teórica das intensidades das transições f-f intraconfiguracional dos íons Ln^{3+} . De acordo com este modelo, as intensidades das transições são caracterizadas por 3 parâmetros fenomenológicos, conhecidos como parâmetros de intensidade JO, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) que dependem do ambiente local que o íon Ln^{3+} está inserido.

2.2.6 Espectroscopia de absorção de raios-X

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) mede o coeficiente de absorção dos raios-X $\mu(E)$ como uma função da energia da radiação incidente $E = h\nu$ (68, 69). Quando um feixe de fótons de raios-X atravessa um material com intensidade I_o , esta intensidade decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do material que está sendo irradiado. A intensidade do feixe transmitido é I_t dado pela Lei de Beer-Lambert como sendo:

$$I_t = I_o \exp(-\mu x), \quad (2.8)$$

onde o coeficiente de absorção $\mu(E)$ tem origem em vários processos elementares, tais como absorção foton-elétron, espalhamento Compton, espalhamento elástico e produção de pares (70, 71).

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais próximos do caroço (K ou L, no caso de raios-X) do átomo absorvedor (isto é, o átomo que absorve a energia dos fótons de raios-X). Quando a energia de raios-X é próximo das energias de ligações do elétron a radiação é absorvida, determinando as bandas de absorção. A Figura 15 mostra várias descontinuidades, conhecidas como bordas de absorção; elas ocorrem quando a energia do fóton incidente é igual a energia de ligação de um elétron do átomo e são classificadas com letras maiúscula (K, L, M,...) de acordo com o número quântico principal do elétron no estado fundamental ($n = 1, 2, 3, \dots$). Pathikrit Bandyopadhyay (72) apresenta uma tabela que descreve a posição da energia de todas as bordas de absorção para todos os tipos de átomos. A borda de energia é característica de cada átomo.

Um espectro típico de absorção de raios-X para a camada K do Níquel(Ni) do policristal NiO é apresentada na Figura 16. O espectro exibe uma estrutura fina oscilante, a partir da banda de absorção. Essa região é frequentemente separada em duas faixas:

- i) a estrutura de banda próximo à absorção de raios-X (XANES - do inglês “x-ray absorption near-edge structure”)
- ii) a extensão da estrutura fina da absorção de raios-X (EXAFS - do inglês “extended x-ray absorption fine structure”).

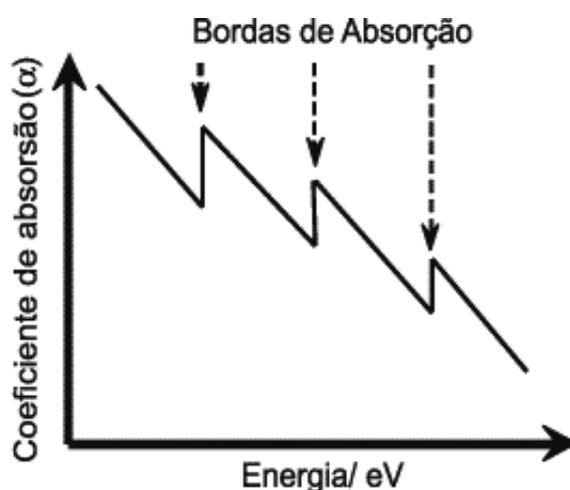


Figura 15: Representação esquemática da variação do valor do coeficiente de absorção de raios-X para um dado material em função da energia.

A região de XANES estende-se até 150 eV a partir do centro da borda de absorção e é determinada pela densidade local de estados desocupados no átomo absorvedor bem como pelos efeitos de espalhamento múltiplo. A região de EXAFS é dominada pelo processo de espalhamento simples e compreende a região de 150-1000 eV a partir da borda de absorção.

O espectro de XAS referente a parte de XANES fornece informações como o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação e a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor (73–75).

A teoria de XANES ainda não é completamente quantitativa, devido ao fato de se considerar o espalhamento múltiplo do fotoelétron. A falta de uma expressão analítica bem determinada torna a interpretação de XANES um pouco mais complicada. XANES pode ser descrita qualitativamente em termos de:

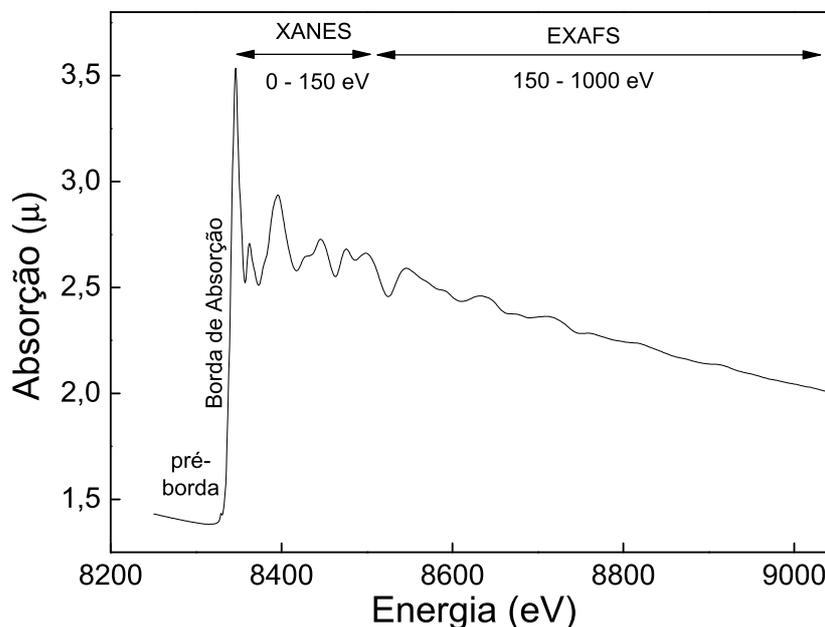


Figura 16: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios-X e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.

- i) coordenação química: regular, octaédro distorcido, coordenação tetraedral;
- ii) orbitais moleculares: hibridização dos orbitais $p - d$, teoria do campo cristalino;
- iii) estrutura de banda: densidade dos estados eletrônicos permitidos;
- iv) espalhamento-múltiplo: saltos múltiplos do fotoelétron.

Uma aplicação importante e comum da técnica de XANES é usar o deslocamento da posição da borda de absorção para determinar o estado de valência (76).

A aquisição de dados na espectroscopia XAS é realizada principalmente nos modos de transmissão e fluorescência. A concentração do elemento a ser investigado e a possibilidade de se obter filmes finos são determinantes para a escolha. O modo de fluorescência é utilizado para amostras diluídas ou extramente finas, enquanto que o modo de transmissão é mais utilizado para amostras concentradas. A fonte mais comum de imprecisão em medidas de XAS é a espessura da amostra. Uma espessura ideal é em torno de $2,55 \mu\text{m}$.

As medidas de absorção de raios-X apresentadas nesse trabalho foram realizadas

no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, usando a linha de feixe XAS - D04B (77).

2.2.7 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica espectroscópica que usa microondas para induzir transições na faixa de 10^{-1} a 10 cm^{-1} em sistemas paramagnéticos, tais como: átomos com número ímpar de elétrons, íons com camadas eletrônicas internas parcialmente cheias, moléculas com número ímpar de elétrons, radicais livres, centro de cor, etc.

Todo elétron tem um momento magnético e um número quântico de spin ($S=\frac{1}{2}$) associado igual ao magneton de Bohr, μ_B . Quando colocado num campo magnético externo de intensidade B_0 , esse momento magnético pode tomar duas orientações: paralela e antiparalela à direção do campo magnético. A orientação paralela encontra-se num estado de menor energia que a antiparalela (o chamado efeito Zeeman), sendo a diferença de energia entre os dois estados ΔE , dada por:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0, \quad (2.9)$$

onde g_e é a razão giromagnética do elétron (razão entre o momento magnético dipolar e o seu momento angular). Essa equação implica que o desdobramento dos níveis de energia é diretamente proporcional ao valor do campo magnético. Um elétron não emparelhado pode mover entre os dois níveis de energia absorvendo ou emitindo radiação eletromagnética com energia $\varepsilon=h\nu$, desde que a condição de ressonância, $\varepsilon=\Delta E$, seja obedecida. Substituindo $h\nu$ na equação 2.14, temos a equação fundamental da espectroscopia de EPR,

$$h\nu = g_e \mu_B B_0. \quad (2.10)$$

O centro paramagnético é colocado num campo magnético provocando a ressonância do elétron entre dois estados e a energia absorvida é monitorada gerando o espectro de EPR. Para um elétron livre, ou seja, teoricamente não influenciado por qualquer fator externo, tem um valor de g_e igual a 2,0023 (78). Isso significa que ao usar uma radiação com frequência 9,5GHz (frequência normalmente utilizada na chamada banda X de EPR), ocorre ressonância por volta de 0,34T. Os espectros de EPR podem ser gerados através de medidas de absorção de energia fazendo uma varredura no campo magnético

B e mantendo o valor da frequência constante.

Os valores obtidos para o fator g fornecem informações acerca da estrutura eletrônica do centro paramagnético em estudo. Um elétron desemparelhado sofre não só a ação do campo magnético aplicado B_0 , mas também o efeito de campos magnéticos locais, como o de átomos com spin nuclear. Assim, o campo efetivo sofrido pelo elétron é dado por:

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma), \quad (2.11)$$

em que σ é o termo relacionado com o efeito de campos magnéticos locais (podendo ser positivo ou negativo). A condição de ressonância é satisfeita quando

$$\Delta E = h\nu = g_e\mu_B B_{eff} = g_e\mu_B B_0(1 - \sigma). \quad (2.12)$$

A quantidade $g_e\mu_B B_0(1 - \sigma)$ é denominada fator g , logo

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0. \quad (2.13)$$

Com esta equação, obtém-se o valor g a partir da experiência de EPR medindo-se o campo B_0 (usando a frequência ν) no qual ocorre a ressonância (ou seja, que se observa um sinal no espectro). A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica tem sido fundamental na análise de defeitos substitucionais.

2.2.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria focando a determinação dos modos vibracionais dos sistemas envolvidos. No caso de moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas, depende crucialmente dos estados envolvidos que podem ser: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultra-violeta ou visível; as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas.

Uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais é transferir para a região do visível as informações que seriam normalmente obtidas no infravermelho. Essa transferência é possível através do espalhamento Raman, ou seja, do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas ou sólidos. As frequências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as frequências das radiações espalhadas e a da radiação incidente. Os fundamentos dessa técnica estão

descritos com maiores detalhes no Apêndice A.

No laboratório, um espectro Raman é obtido fazendo-se a luz monocromática de um laser incidir sobre a amostra em estudo. A luz espalhada é dispersa por redes de difração no espectrômetro e suas componentes são recolhidas em um detetor que converte a intensidade da luz (em geral pequena) em sinais elétricos que são interpretados em um computador na forma de espectro Raman. Os experimentos de espalhamento Raman e parte dos experimentos de luminescência foram realizados utilizando um espectrômetro da marca Jobin Yvon T64000, (ver figura 17), equipado com um microscópio Olympus e um sistema CCD (“Charge Coupled Device”) resfriado a N_2 para detectar a luz espalhada. Os espectros foram excitados com um laser de argônio ($\lambda = 514,5$ nm) da Coherent modelo 70c cuja potência utilizada foi de 150 mW. Uma objetiva Nikon 20x com a distância focal de 20 mm e abertura numérica N.A. = 0,35 foi utilizada para focalizar o feixe de laser sobre a superfície polida da amostra. As fendas do espectrômetro foram ajustadas de modo a obtermos uma resolução de aproximadamente 1 cm^{-1} .

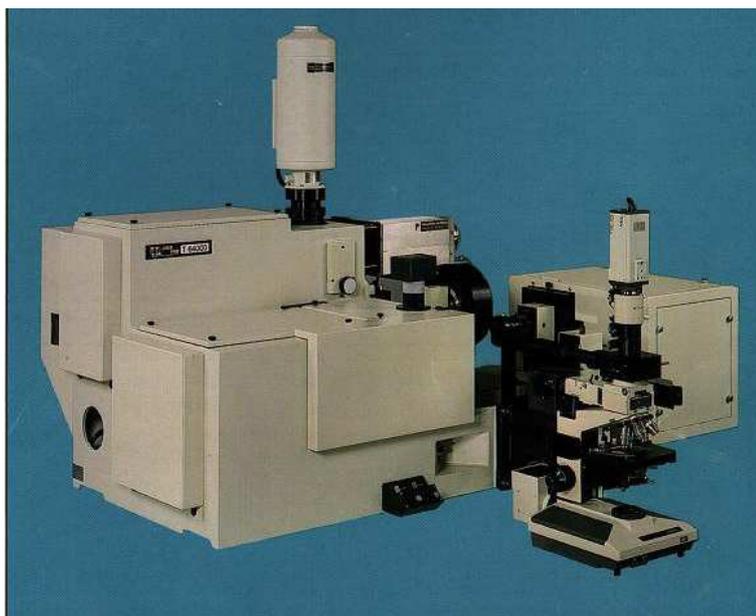


Figura 17: Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman e Luminescência.

As medidas de espalhamento Raman sob variação de temperatura foram realizadas utilizando um forno resistivo. O controle de temperatura foi realizado usando um controlador da marca COEL modelo HW4200 com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. Medidas em condições de altas pressões foram realizadas utilizando-se uma célula de pressão a extremos de diamantes, que consiste basicamente numa bigorna que exerce uma força sobre dois diamantes entre os quais é colocada uma gaxeta metálica com um pequeno furo. No interior deste

furo é colocada a amostra que será submetida a altas pressões e um líquido compressor, geralmente uma mistura de metanol-etanol na proporção 4:1. Para se calibrar a pressão no interior da câmara também é colocado um minúsculo pedaço de rubi $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$; cujas linhas R da transição eletrônica ${}^2\text{E} - {}^4\text{A}_2$, ou mais especificamente, a energia desta transição eletrônica, serve para se medir com grande precisão o valor da pressão no interior da célula (79).

3 *Resultados e Discussões*

Neste Capítulo apresentamos uma discussão detalhada dos resultados obtidos para as cerâmicas de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,01$ e $0,02$, $\text{TR} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Yb}$) (BCT-TR) utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância, ressonância paramagnética eletrônica, absorção de raios-X e espectroscopia Raman.

3.1 Difração de raios-X

Na Figura 18 estão apresentados as medidas de difração de raios-X (DRX) para os pós calcinados a 1350°C durante 4hs. De acordo com os padrões de DRX, os pós calcinados nessas condições mencionadas apresentam apenas as fases referentes ao BaTiO_3 (BT) e ao CaTiO_3 (CT). Os resultados de DRX para as cerâmicas sinterizadas a 1400°C durante 4hs estão apresentados na Figura 19. Os difratogramas indicam que o processo de sinterização das fases combinadas de BT e CT, favorecem a formação da fase $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BCT23), não ocorrendo a formação de fase secundária (exceto dopado com Yb que apresenta picos extras marcados com * na Figura 18). Observando os números de reflexões na Figura 19, temos que os picos observados para as amostras dopadas com Nd^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} são equivalentes ao da amostra pura. Para as amostras dopadas com 1 e 2% de Yb^{3+} há o aparecimento de reflexões em $2\theta=31^\circ$, 36° e 62° marcadas com asterisco na Figura 19 (d). Essas reflexões podem ser relacionadas à fase pirocloro do $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (80, 81). O surgimento da fase secundária $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ devem em parte ser devido ao limite de solubilidade do Yb_2O_3 na solução sólida de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}\text{Yb}_x\text{TiO}_3$. Podemos observar que tanto as intensidades relativas quanto as posições angulares apresentam pequenas mudanças. Além dessas mudanças podemos observar que o dubleto localizado em torno de $2\theta=45^\circ$ para o BCT23 colapsa quando é introduzido os íons de Nd^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} na estrutura do BCT23. Para as amostras dopadas com Yb^{3+} o dubleto mencionado anteriormente apresenta apenas uma diminuição em sua intensidade. Estes resultados indicam

que os íons terras raras quando incorporados à estrutura do BCT23 introduz mudanças nos parâmetros de rede, induzindo o sistema a apresentar um “stress” interno (82).

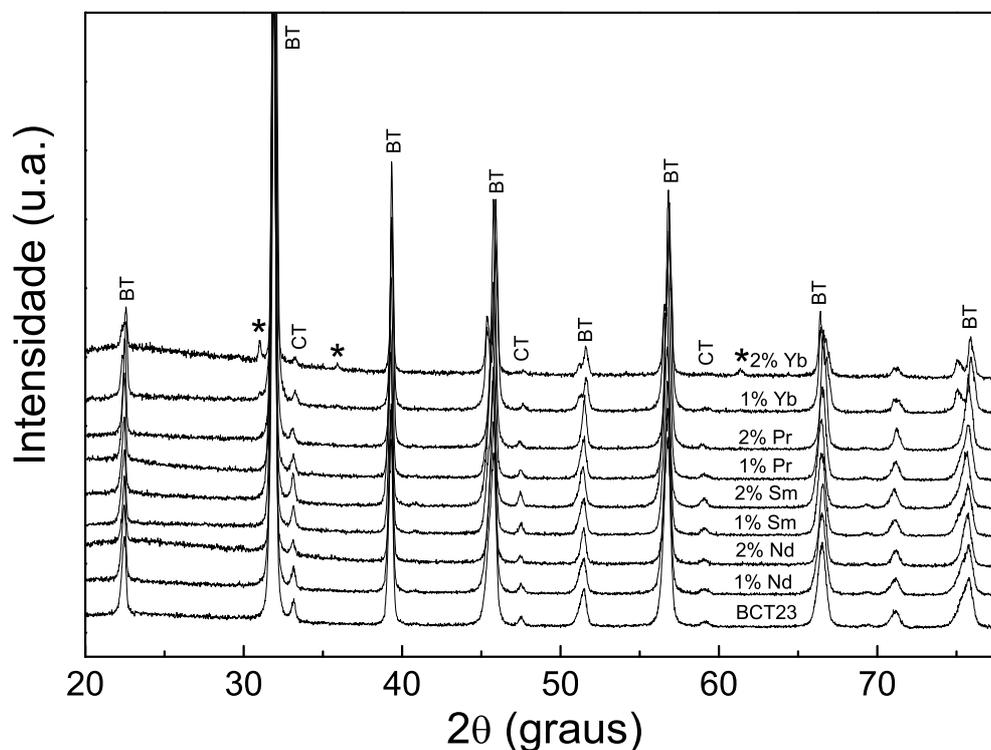


Figura 18: Difração de raios-X para os pós calcinados a 1350°C durante 4 horas. Houve formação das fases BT e CT. Os asteriscos indicam uma terceira fase formada nas amostras dopadas com Yb^{3+} que provavelmente do tipo pirocloro.

Os parâmetros de rede para as cerâmicas de BCT23 pura e dopadas com íons Terras Raras (TR) foram determinadas através do refinamento dos dados pelo método Rietveld utilizando o programa DBWS (83). A tetragonalidade c/a diminui com o aumento da concentração dos íons TR. Estes resultados de DRX indicam que a incorporação dos íons TR induzem uma diminuição pela diminuição no volume da célula unitária. No caso das amostras dopadas com 2% de Nd^{3+} , 2% de Sm^{3+} e 2% de Pr^{3+} , os resultados de DRX indicam a existência de uma estrutura pseudocúbica à temperatura ambiente. Essa discussão será retomada quando analisarmos os resultados de espalhamento Raman. As razões dos parâmetros de rede (c/a) obtidos para diferentes concentrações de íons TR estão listados na Tabela 2. Considerando o raio iônico dos íons Nd^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} , que é da ordem de 1\AA , e cujo valor é intermediário aos raios iônicos dos elementos do sítio A e B, é esperado que esses íons possam substituir os elementos dos sítios A e B

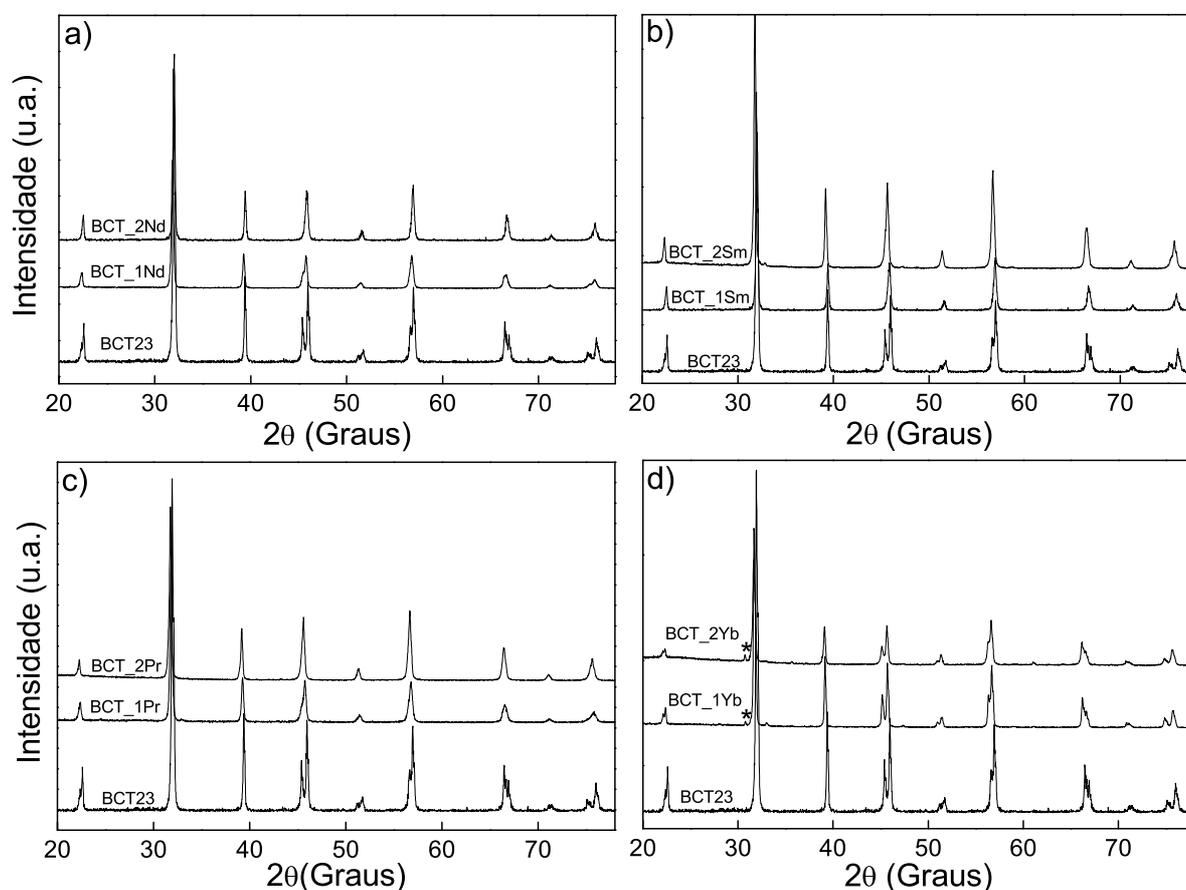


Figura 19: Difração de raios-X para as amostras BCT-TR dopadas com a) Nd^{3+} , b) Sm^{3+} , c) Pr^{3+} e d) Yb^{3+} (1 e 2%) sinterizadas em 1450°C .

da perovskita (84). Na Figura 20, apresentamos os valores dos parâmetros de redes em função da concentração de TR. O parâmetro $c(a)$ diminui(aumenta) com o aumento da concentração de íons (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}), indicando uma contração no volume da célula unitária. No caso da dopagem com Yb^{3+} os parâmetros de rede são iguais ao do BCT23 puro.

As reflexões referentes aos conjuntos de planos (002)(020) e (013)(031)(130), situados em torno de $2\theta=45^\circ$ e $2\theta=75^\circ$, respectivamente, são sensíveis em relação à mudança estrutural no BaTiO_3 (85). Com o aumento da concentração de íons Nd^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} , essas reflexões colapsam formando um único pico. Este comportamento sugere que esses sistemas se recristalizam na forma cúbica. O difratograma do BCT dopado com Yb é similar ao BCT23 puro. O comportamento dos valores dos parâmetros de rede da amostra

Tabela 2: Valores dos parâmetros de rede obtidos a partir das medidas de DRX.

Amostra	aÅ	bÅ	cÅ	c/a
BCT23	3,9581	3,9581	4,0032	1,0113
BCT-1Nd	3,9620	3,9620	3,9896	1,0069
BCT-2Nd	3,9656	3,9656	3,9819	1,0040
BCT-1Pr	3,9632	3,9632	3,9894	1,0066
BCT-2Pr	3,9681	3,9681	3,9816	1,0045
BCT-1Sm	3,9634	3,9634	3,9919	1,0071
BCT-2Sm	3,9676	3,9676	3,9856	1,0033
BCT-1Yb	3,9628	3,9628	4,0075	1,0112
BCT-2Yb	3,9653	3,9653	4,0082	1,0108

dopada com Yb em função da concentração mostra que o limite de solubilidade é menor que 1% Yb³⁺ (ver Figura 20), e para os demais dopantes o limite de solubilidade não foi atingido.

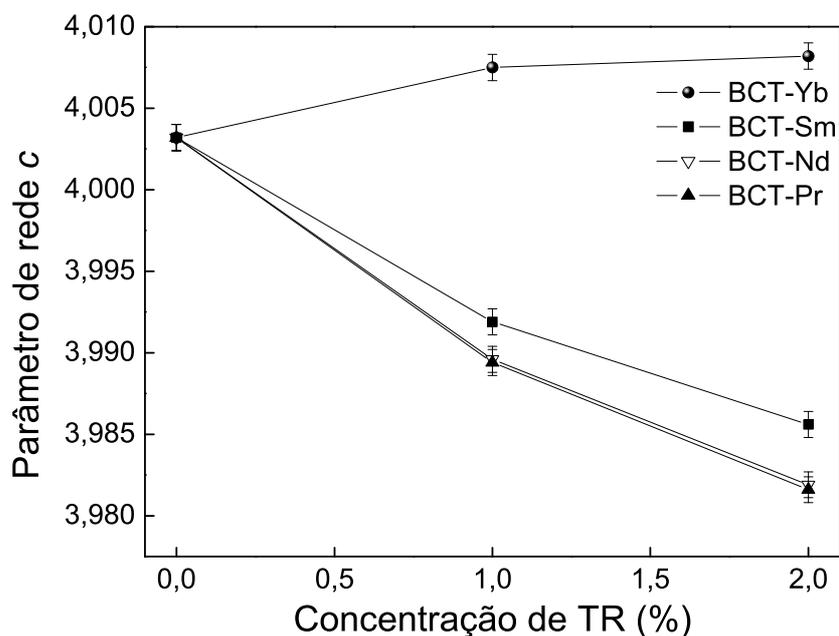


Figura 20: Comportamento do parâmetro de rede c para o BCT em função da concentração de íons terras raras.

3.2 Densidade e microestrutura

A forma de prensagem dos pós pode influenciar diretamente na densidade relativa da cerâmica obtida. A maior densidade relativa (93%) da amostra de titanato de bário cálcio foi obtida para uma pressão de prensagem uniaxial de 10^7 N/m². A utilização de valores maiores de pressão leva à formação de defeitos dificultando a densificação dos corpos cerâmicos.

As propriedades microestruturais das amostras de BCT-TR foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mostra a formação de grãos com tamanhos $10 \mu\text{m}$ e a existência de uma fase rica em Ti para a amostra de BCT23 pura (ver Figura 21). A existência dessa fase normalmente melhora o transporte de massa entre grãos promovendo o crescimento dos mesmos. Os resultados indicam que o uso de íons TR como dopantes introduz mudanças na microestrutura da cerâmica de BCT23 melhorando a homogeneidade, favorecendo a formação de tamanho de grãos menores e impedindo a formação da fase rica em Ti segregada no contorno dos grãos da cerâmica (ver Figuras 22 e 23). As imagens de microestrutura das amostras dopadas com Nd, Sm, Pr e Yb indicam que há uma diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da concentração.

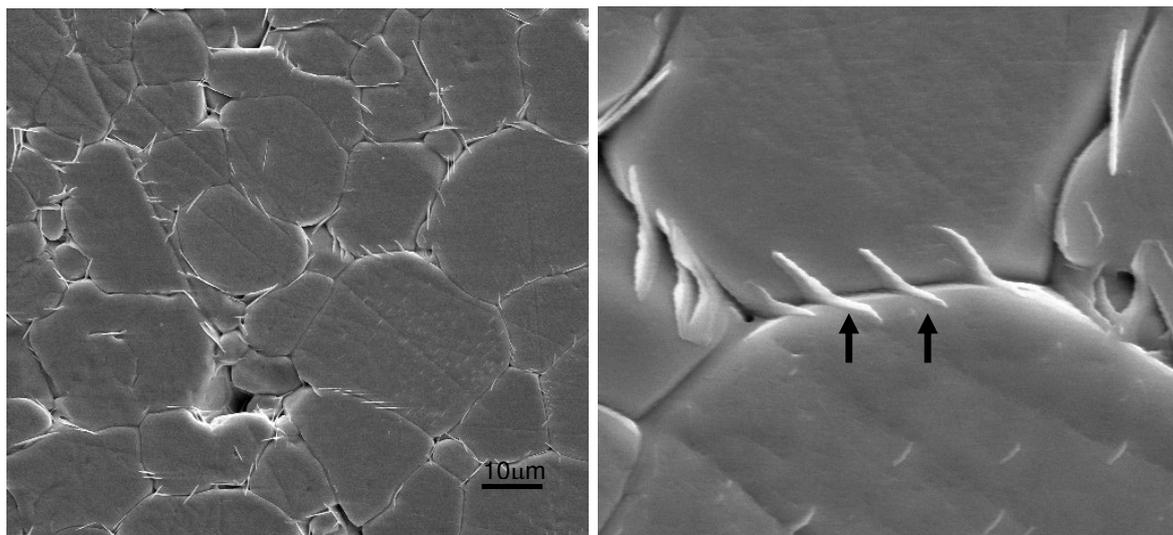


Figura 21: Imagens de MEV mostrando a microestrutura da amostra BCT23 pura.

O tamanho de grão é uma característica determinada freqüentemente quando as propriedades de um material policristalino estão sendo consideradas. Nesse sentido, existem diversas técnicas segundo as quais o tamanho pode ser especificado em termos da área, do volume ou do diâmetro médio do grão. O tamanho de grão pode ser estimado mediante o uso de um método de intersecção, descrito a seguir. Linhas retas, todas com um mesmo comprimento, são desenhadas sobre várias micrografias que mostram a estrutura do grão. Os grãos interceptados por cada segmento de linha é então dividido por uma média do número de grãos interceptados, sendo considerados todos os segmentos de linha. O diâmetro médio do grão é determinado pela divisão desse resultado pela ampliação linear das fotomicrografias. Para as amostras dopadas com Yb, a microestrutura apresenta uma fase secundária (indicada por uma seta na Figura 23(d)) que pode ser referente a estrutura piroclore $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (80). Os valores do tamanho médio dos grãos das cerâmicas de BCT23 pura e dopada com íons TR, estão listados na Tabela 3.

A análise dos resultados de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX do inglês Energy Dispersive X-ray) comprova a existência de uma fase com uma concentração maior de Ti (região indicada por setas na Figura 21) na região dos contornos dos grãos em relação à concentração encontrada nos grãos das amostras de BCT23 pura. Para as amostras dopadas com Nd (ver Figura 22(a)) verificou-se que para grãos ligeiramente quadráticos há também uma concentração maior de Ti, indicando possivelmente a existência da formação de uma segunda fase.

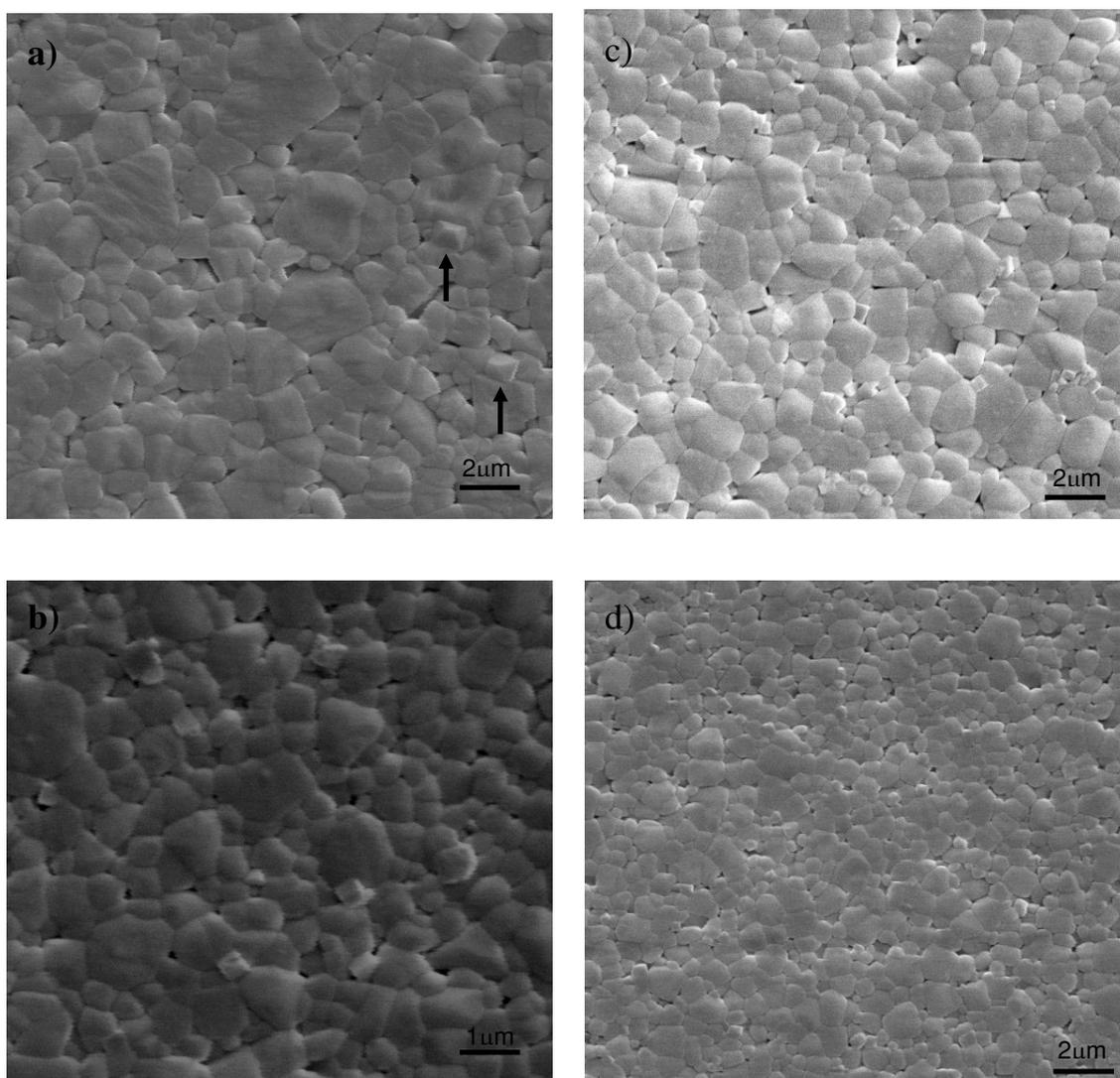


Figura 22: Imagens de MEV mostrando a microestrutura das amostras de a) BCT-1%Nd, b) BCT-2%Nd, c) BCT- 1%Sm, e d) BCT-2%Sm.

Tabela 3: Tamanho médio dos grãos para o BCT23 puro e dopado com TR.

Material	Tamanho médio do grão (μm)
BCT23	10,00
BCT-1Nd	1,17
BCT-2Nd	0,59
BCT-1Sm	1,01
BCT-2Sm	0,73
BCT-1Pr	0,89
BCT-2Pr	0,82
BCT-1Yb	3,61
BCT-2Yb	2,36

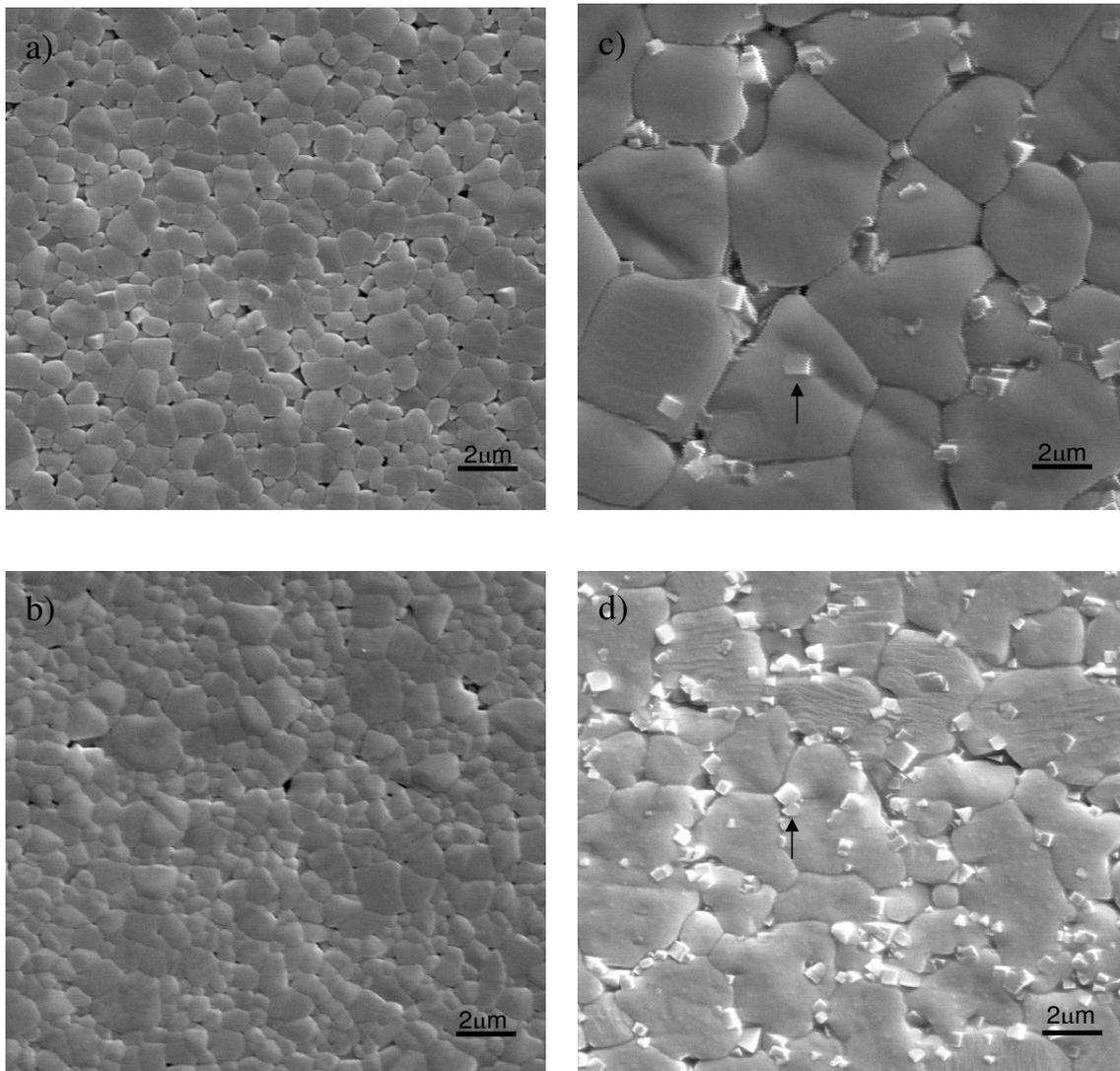


Figura 23: Imagens de MEV mostrando a microestrutura das amostras de a) BCT-1%Pr, b) BCT-2%Pr, c) BCT- 1%Yb, e d) BCT-2%Yb.

3.3 Medidas dielétricas

O comportamento dielétrico das cerâmicas de BCT23 pura e dopadas com íons TR preparadas pelo método de reação no estado-sólido é mostrado na Figura 24. Estes resultados mostram que a utilização de íons TR (Nd, Sm, Pr e Yb) como dopante modifica as propriedades dielétricas da cerâmica de BCT23. Podemos observar que a incorporação do íons (Nd, Sm, Pr) desloca a temperatura de Cürie (T_C) de 393K (BCT23) para valores entre 313 e 323K (2% de dopante) juntamente com o aumento do caráter difuso da transição de fase, ou seja, um pico na constante dielétrica maior com largura maior.

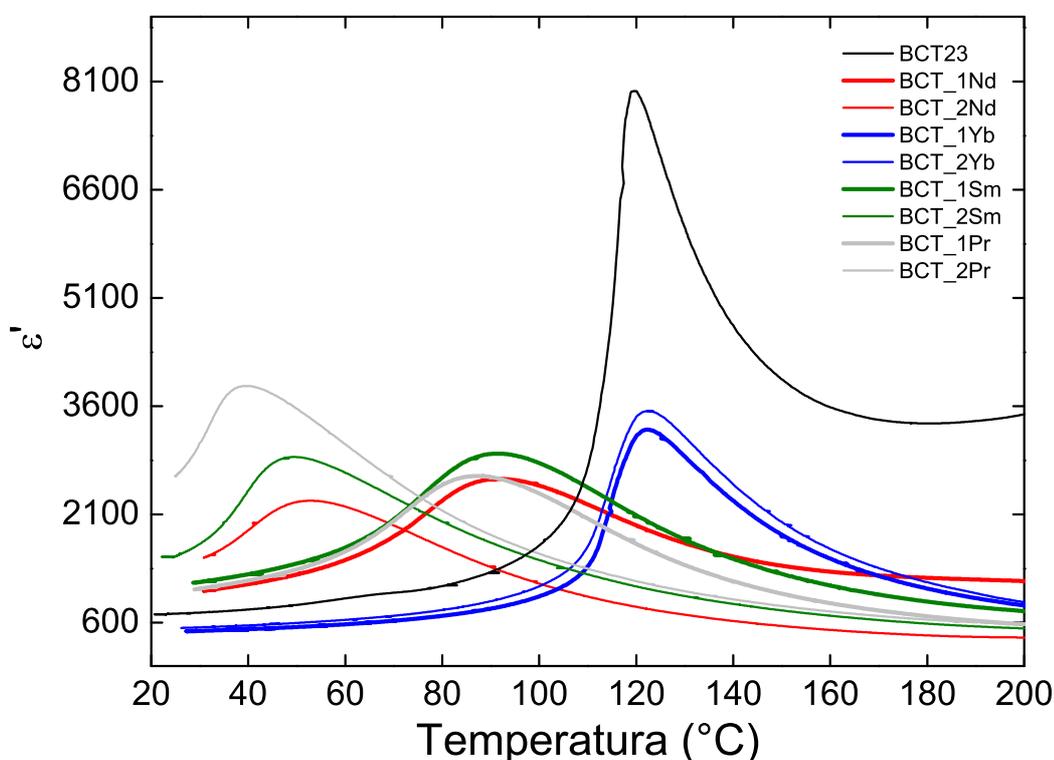


Figura 24: Constante dielétrica versus temperatura medida com freqüência de 1 kHz para as cerâmicas de BCT23 pura e dopada com diferentes íons TR.

Para as amostras dopadas com Yb o valor da temperatura de Cürie (T_C) apresenta somente uma ligeira diferença em relação ao BCT23 puro. Contudo houve uma diminuição no valor de máximo permissividade (ϵ_{max}). O fato de não apresentar uma mudança significativa no valor de T_C com o aumento da concentração de Yb na composição da amostra, pode estar relacionado ao limite de solubilidade de Yb_2O_3 na cerâmica de

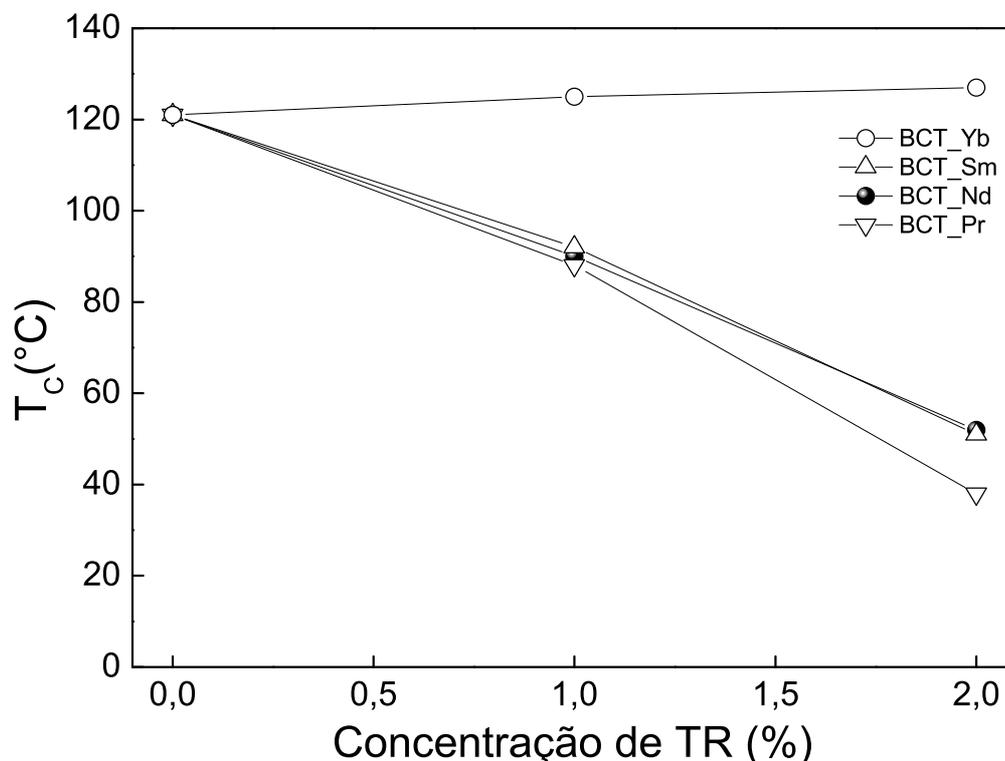


Figura 25: Temperatura de Cúrie (T_C) em função da concentração de íons terras (Nd, Sm, Pr e Yb) obtida a partir dos resultados de medidas dielétricas.

BCT23. Uma diminuição no valor da constante dielétrica, ocorre simultaneamente com a formação da fase secundária, provavelmente $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e com a diminuição no tamanho do grão. Este resultado sugere que a formação dessa segunda fase inibe o crescimento do grão e é responsável pela diminuição do valor de ϵ_{max} .

O aumento da concentração de íons TR (Nd, Sm e Pr) na estrutura do BCT, torna a transição de fase ferro-paraelétrica com características de uma transição de fase difusa, que é devido a não homogeneidade ou “stress” interno(84). Neste caso, é provavelmente causado pela incorporação dos íons TR (Nd, Sm e Pr) nos sítios do Ti, inibindo a formação de domínios ferroelétricos. É evidente a partir da análise da Figura 24 que há um alargamento na curva da permissividade relativa em função da temperatura, com a incorporação de íons terras raras na estrutura do BCT23. O comportamento do valor da temperatura de Cúrie (T_c) em função da concentração dos íons TR é apresentado na Figura 25.

As Figuras 26 a 30 mostram a dependência da constante dielétrica com a tem-

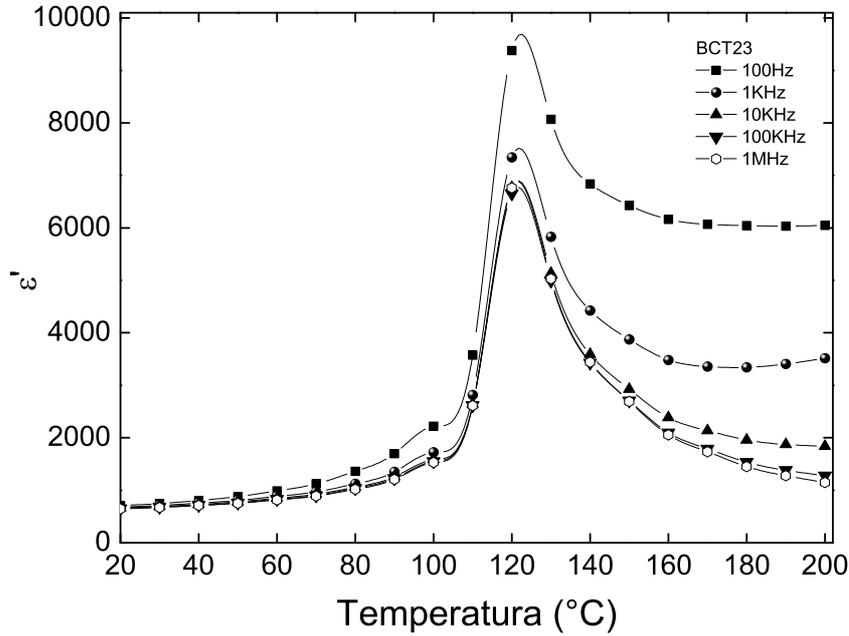


Figura 26: Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT pura em função da temperatura.

peratura das amostras de BCT-TR medidas com frequências de 100Hz, 1KHz, 10KHz, 100KHz e 1MHz. Os resultados mostram que o comportamento da transição de fase das amostras dopadas com Nd, Sm e Pr apresentam um comportamento típico de uma transição de fase difusa que é normalmente caracterizada por: i) alargamento do pico na resposta dielétrica, e ii) dispersão na resposta dielétrica em função da frequência na região de transição (86). Essas duas características podem ser observadas nas Figuras 26 a 30. O valor de ϵ_{max} depende da frequência do campo elétrico aplicado. A diminuição do valor de ϵ_{max} mostra que os dipolos elétricos apresentam uma resposta menor com o aumento da frequência do campo elétrico.

Em alguns ferroelétricos, a dependência da constante dielétrica acima de T_C pode ser descrita com razoável precisão pela lei Cürrie-Weiss (39):

$$\epsilon = \frac{C}{(T - T_C)}, \quad (3.1)$$

onde T_C é a temperatura de Cürrie-Weiss e C é a constante de Cürrie.

A lei de Cürrie-Weiss modificada tem sido usada para descrever o comportamento da constante dielétrica de uma transição de fase difusa (87, 88), ou seja, temos a lei de

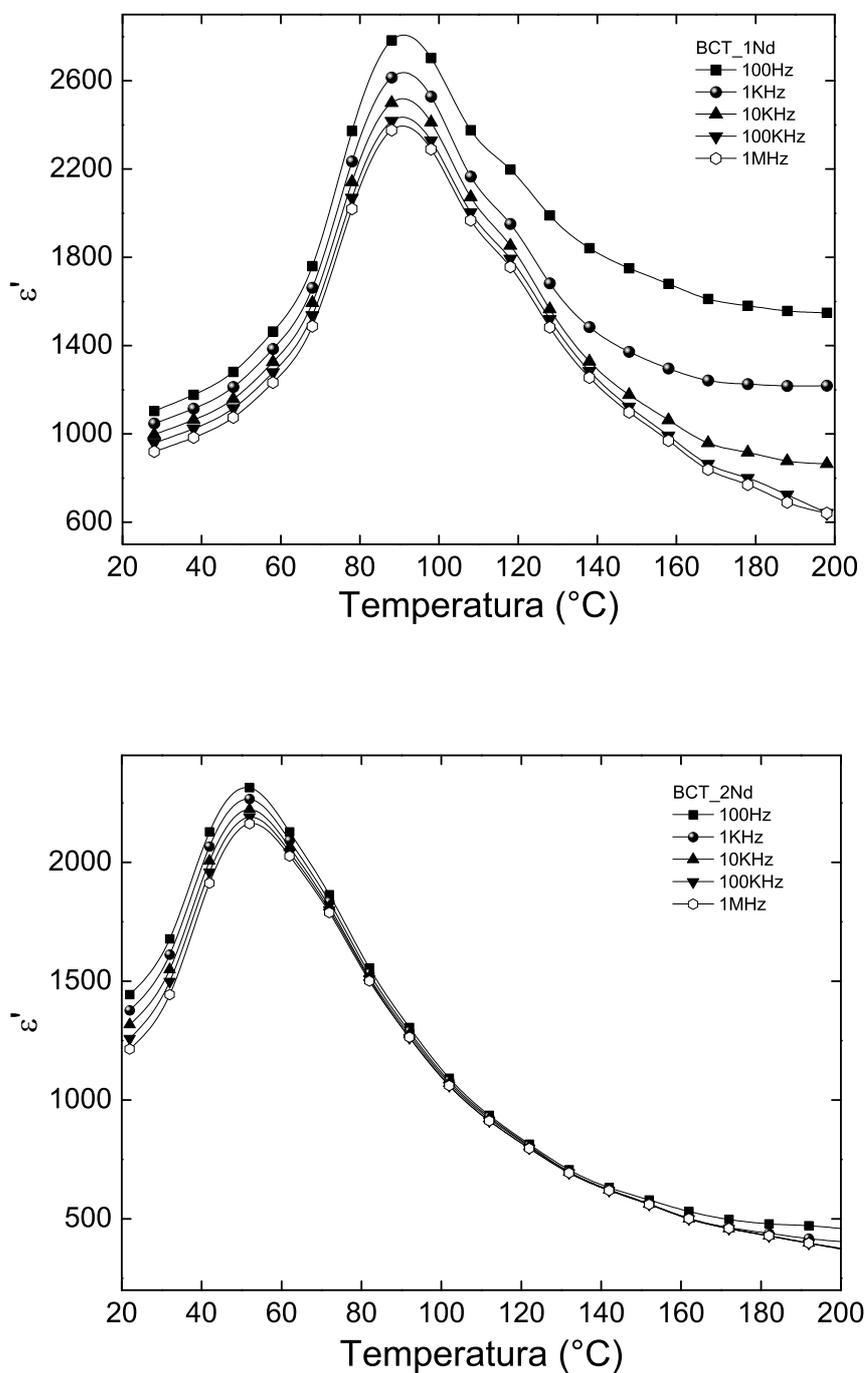


Figura 27: Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Nd e BCT-2Nd com a temperatura e medidas com diferentes frequências.

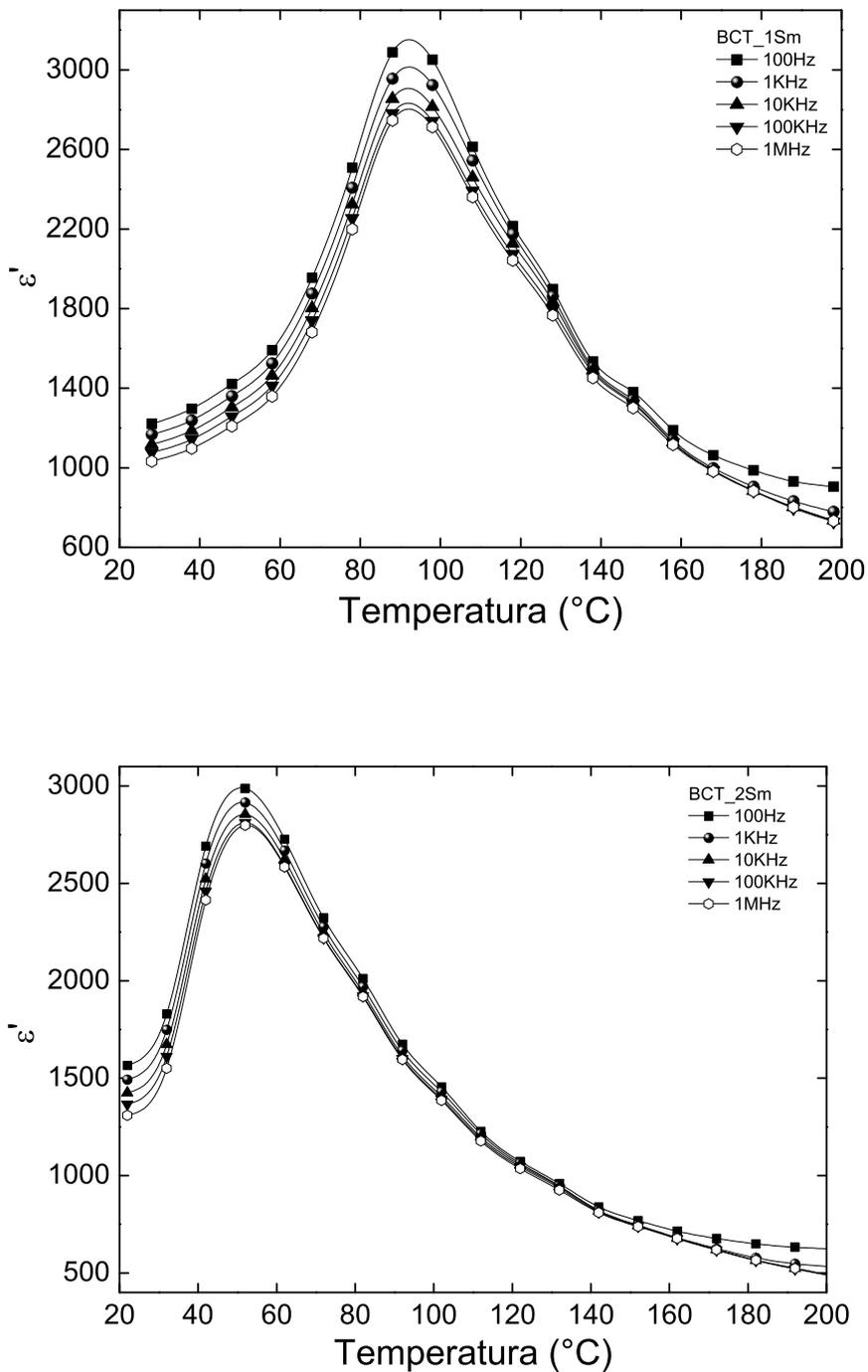


Figura 28: Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Sm e BCT-2Sm com a temperatura e medidas com diferentes frequências.

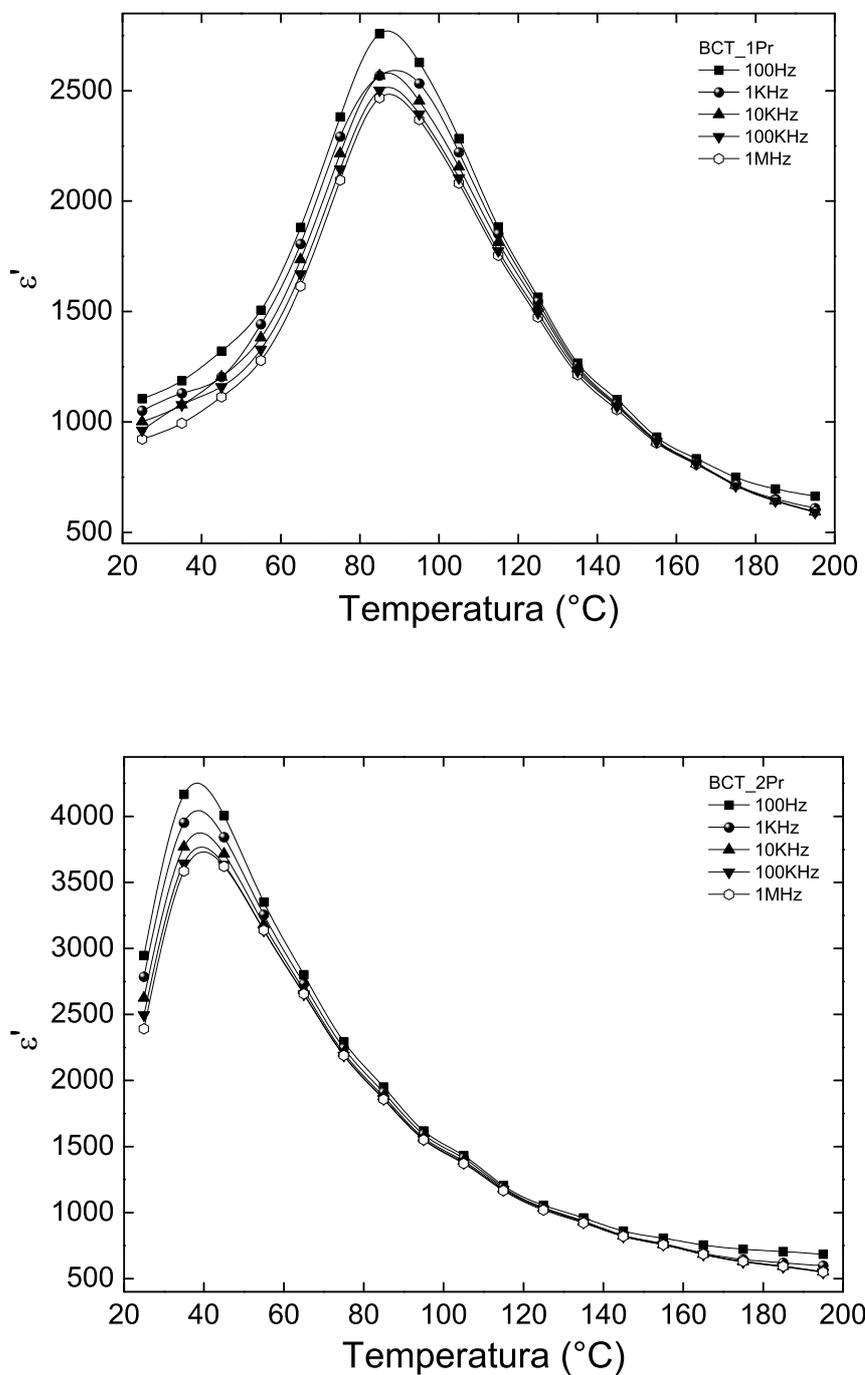


Figura 29: Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Pr e BCT-2Pr com a temperatura e medidas com diferentes frequências.

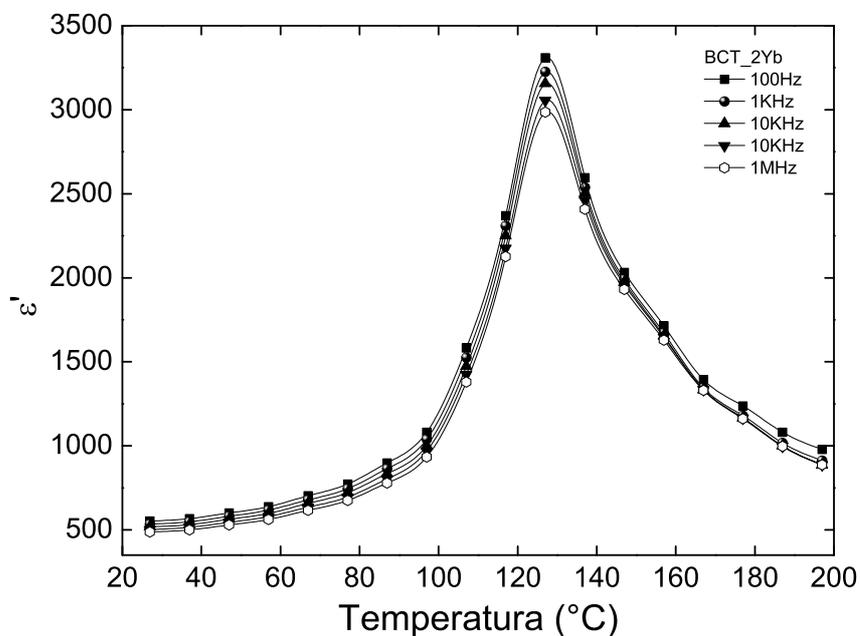
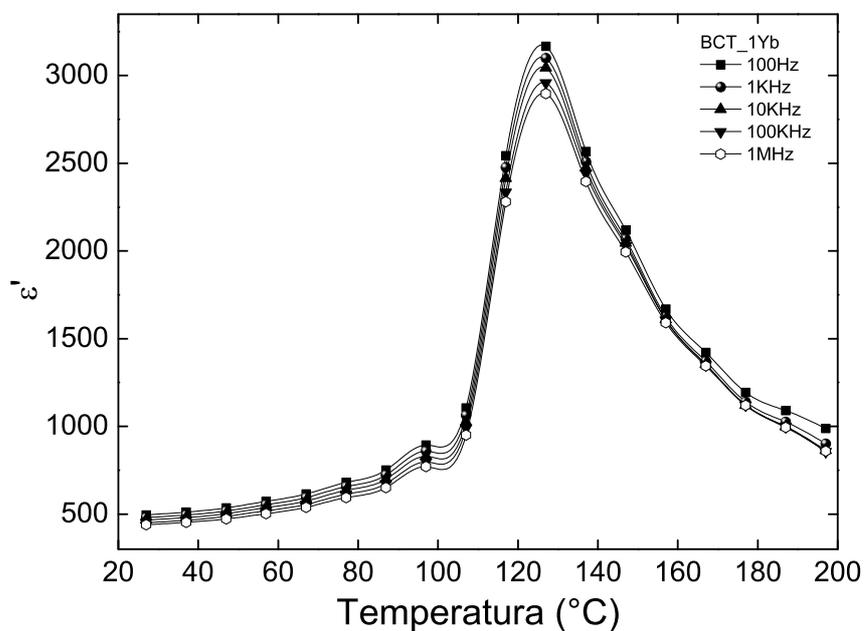


Figura 30: Dependência da permissividade dielétrica relativa da cerâmica de BCT-1Yb e BCT-2Yb com a temperatura e medidas com diferentes frequências.

potência

$$\epsilon - \epsilon_m = \frac{C'}{(T - T_m)^\gamma}, \quad (3.2)$$

onde ϵ'_m é o valor máximo da constante dielétrica; T_m é a temperatura em que ocorre ϵ'_m ; e γ o parâmetro que indica o grau de difusividade da transição; para $\gamma=1$, temos a lei de Cürrie-Weiss normal. Para $\gamma=2$ temos uma transição de fase com caráter totalmente difuso (89, 90).

3.4 Luminescência do Sm^{3+}

A Figura 31 apresentam o espectro de emissão das cerâmicas de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BCT23) dopada com 1 e 2% de Sm, respectivamente. As medidas foram feitas à temperatura ambiente e a 15K. Os espectros foram obtidos utilizando uma linha de excitação de 514,5nm. O espectro apresenta 3 bandas que correspondem às transições ${}^4\text{G}_{\frac{5}{2}} \rightarrow {}^6\text{H}_{\frac{2n+1}{2}}$ ($n = 2, 3$ e 4). As transições eletrônicas estão representadas na Figura 32.

Os valores do comprimento de onda de emissão não apresentam variações em função da concentração. É possível observar que as bandas existentes no espectro de emissão apresentam “ombros” tanto à direita (mais intensa) quanto à esquerda (menos intensa). Esses “ombros” desaparecem em baixa temperatura, indicando que o espectro de emissão deixa de possuir contribuições vibracionais. O espectro de emissão do Sm^{3+} apresenta desdobramento em suas bandas de emissão quando submetido a baixa temperatura (15K), indicando que esses íons estão em um campo cristalino de simetria menor que a cúbica,. Em baixas temperaturas os centros de impurezas estão menos acopladas com as vibrações da rede do que à temperatura ambiente. Como resultado é esperado que as bandas de emissões sejam mais estreitas e que haja um aumento na resolução espectral.

De acordo Makishima et al. (91) o espectro de emissão do Sm^{3+} quando incorporado a estrutura do BaTiO_3 é dividido em partes: a parte A possui bandas centradas em 562, 596 e 643 nm e corresponde à emissão a partir do Sm^{3+} localizado no sítio A (Ba^{2+} e Ca^{2+}), e parte B, que é composta por bandas centradas em 574, 585, 612 e 626 nm, que é referente a emissão dos íons de Sm localizados no sitio do B (Ti^{4+}). O espectro de emissão à temperatura ambiente mostrado na Figura 31, apresenta apenas bandas que são características da emissão do Sm situados no sítio A (Ba), quando comparados ao espectro de emissão apresentado por Makishima (91). Baseado nisso temos evidências sobre a possível localização do Sm na estrutura do BCT23.

A confirmação sobre a localização dos íons de Sm^{3+} na estrutura do BCT23, é baseada das seguintes considerações. As emissões de Sm^{3+} nas séries de óxidos de alcalinos terrosos e sulfetos têm uma tendência de deslocamento para comprimentos de ondas menores com o aumento da distância entre cátion e ânion na matriz (92, 93). É esperado que o espectro de emissão do Sm localizado no sítio B, possua valores de comprimento de onda maiores do que os do Sm^{3+} localizados no sítio A. Assim, podemos afirmar que o íon Sm^{3+} ocupa o sítio A quando incorporado à estrutura do titanato de bário cálcio, pois as bandas de emissão do Sm^{3+} na estrutura do BCT23 possuem valores em concordância

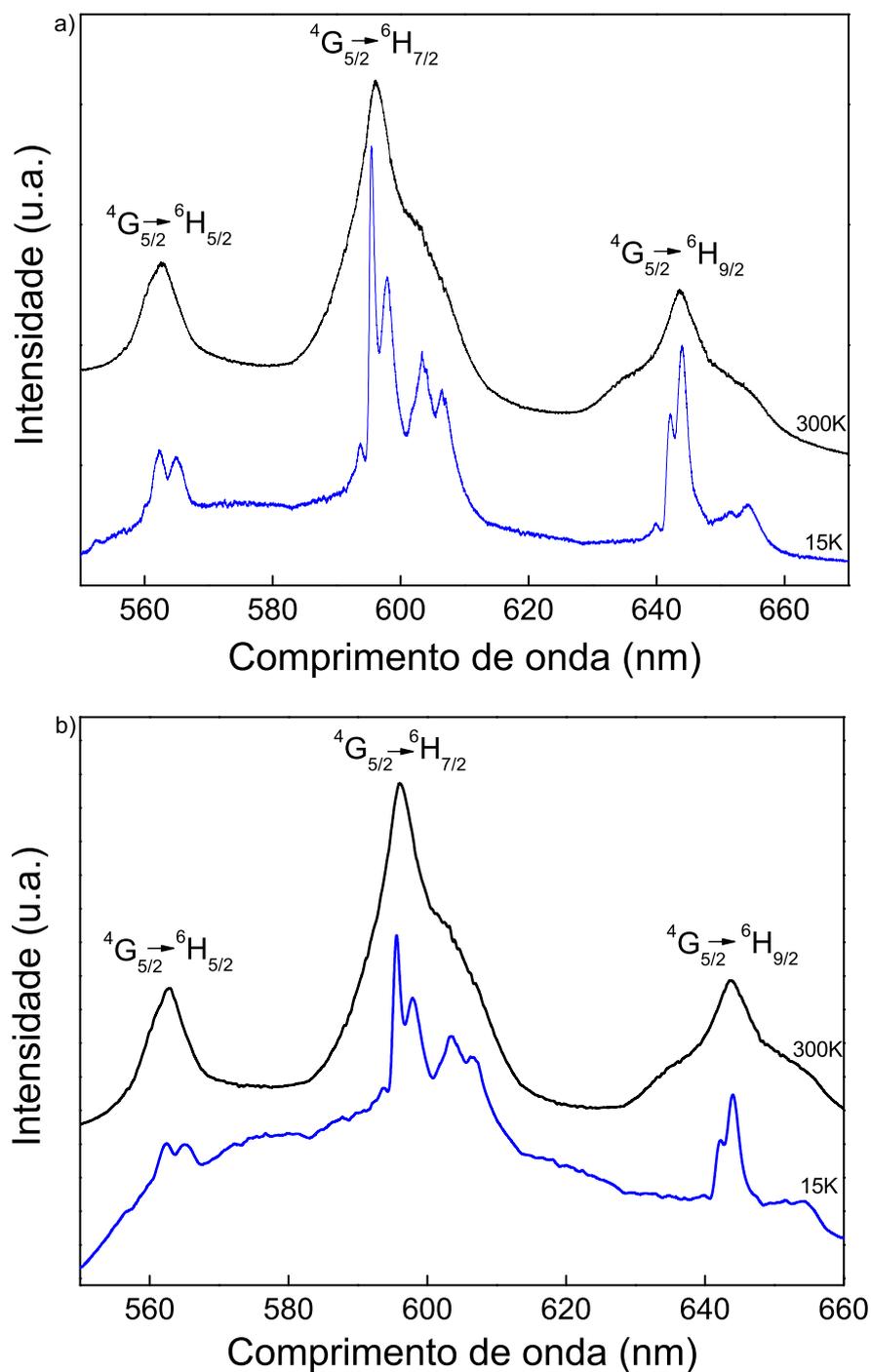


Figura 31: Espectro de emissão do BCT23 contendo Sm. a) 1% e b) 2% de Sm. O comprimento de onda utilizado na excitação é de 514,5 nm.

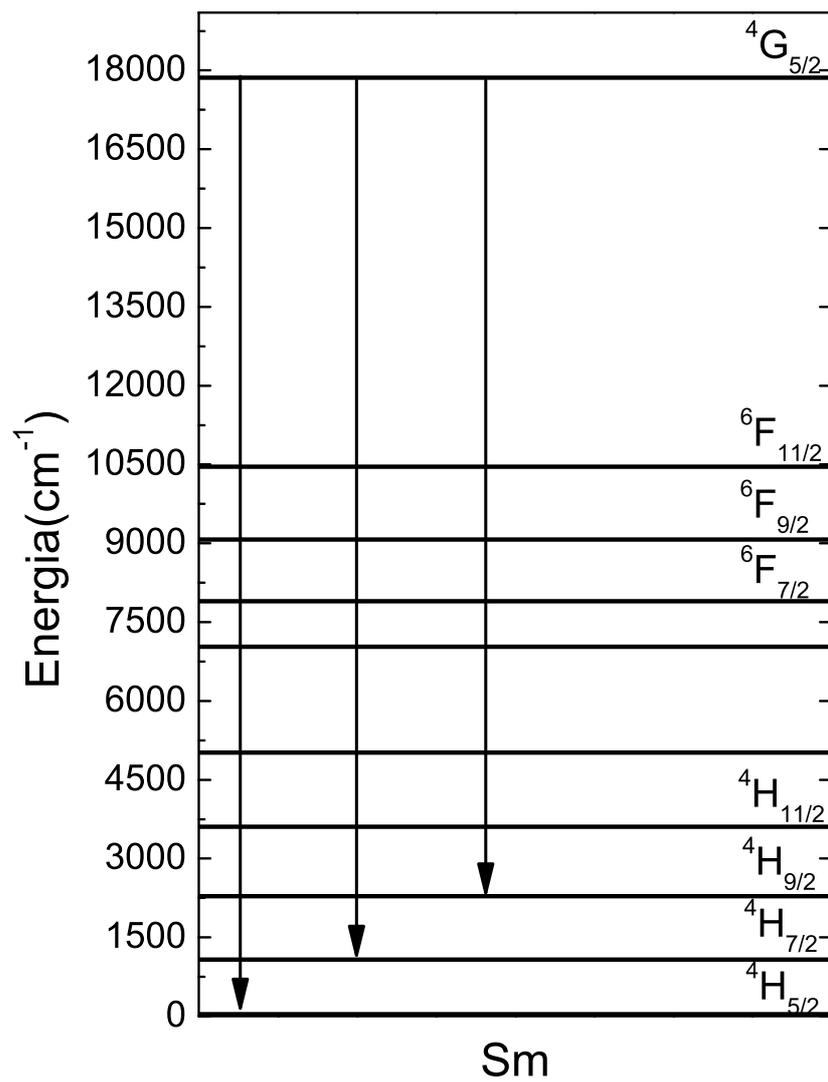


Figura 32: Representação esquemática das emissões do Sm^{3+} na estrutura do BCT.

com os resultados obtidos por Makishima et al.(91).

3.5 Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)

Na Figura 33 é mostrado o espectro de absorção de raios-X (referente a parte de XANES) da borda K do Ti para amostra de BCT23 pura e dopada com 2% Nd. Na Figura 34 mostramos os espectros das amostras de BCT23 pura e dopadas com Sm e Pr. Na borda K do Titânio (Ti) um elétron $1s$ com momento angular $l = 0$ é excitado. Devido às transições induzidas por dipolo elétrico serem dominantes no coeficiente de absorção de raios-X, $\mu(E)$, o estado final do fotoelétron terá um momento angular $l = 1$, devido às regras de seleção das transições mediadas por momento de dipolo elétrico. Os espectros de XANES dos óxidos de metais de transição são fortemente dependentes da simetria do sítio do metal de transição. O titânio e outros metais de transição possuem estados eletrônicos não ocupados de caráter d ($l = 2$). Estes estados eletrônicos são inacessíveis para a excitação do dipolo de um elétron s . Essa transição eletrônica normalmente é permitida pela mistura do caráter p dos orbitais dos átomos de oxigênio (O) com os estados d não-preenchidos, que está relacionada ao deslocamento dos metais de transição do sítio centrossimétrico levando uma interação dos orbitais de caráter p a partir dos octaédros de oxigênio com os orbitais de caráter d do metal de transição. A presença de uma pequena borda de absorção em 4970 eV no espectro de XAS antes da borda principal indica que o íon de titânio está deslocado de seu ponto centrossimétrico. Na ausência deste deslocamento, a borda desaparece ou a sua intensidade é muito pequena. A origem física para esta pré-borda é a transição do elétron $1s$ do metal para um orbital d não-preenchido.

Três bordas (A,B,C) são claramente observadas na região da pré-borda do espectro (ver encartes nas Figuras 33 e 34). A origem dessas bordas características tem sido discutida extensivamente (94, 95), e ainda é objeto de controvérsia na literatura. A borda “A” corresponde à transição quadrupolar $1s - 3d$ no átomo de titânio. A borda “B” tem ambas as componente quadrupolar $1s - 3d$ e uma dipolar para o estado p induzida pela hibridização dos estados $3d$ do titânio, com os estados p dos oxigênios vizinhos ao titânio (96). A intensidade do pico B depende fortemente da natureza da perovskita. Em uma fase ferroelétrica, onde o titânio está deslocado do centro do octaédro, sua intensidade é maior devido à forte hibridização entre os átomos de Ti e O. A parte dipolar tem a sua intensidade relacionada com o deslocamento da posição do átomo de Ti e portanto pode ser usada como uma medida do deslocamento do átomo de Ti. A borda “C” é proveniente dos vizinhos do átomo de Ti e é uma transição com caráter dipolar.

O espectro de XANES (ver Figura 34) para a borda K do Ti das amostras dopadas

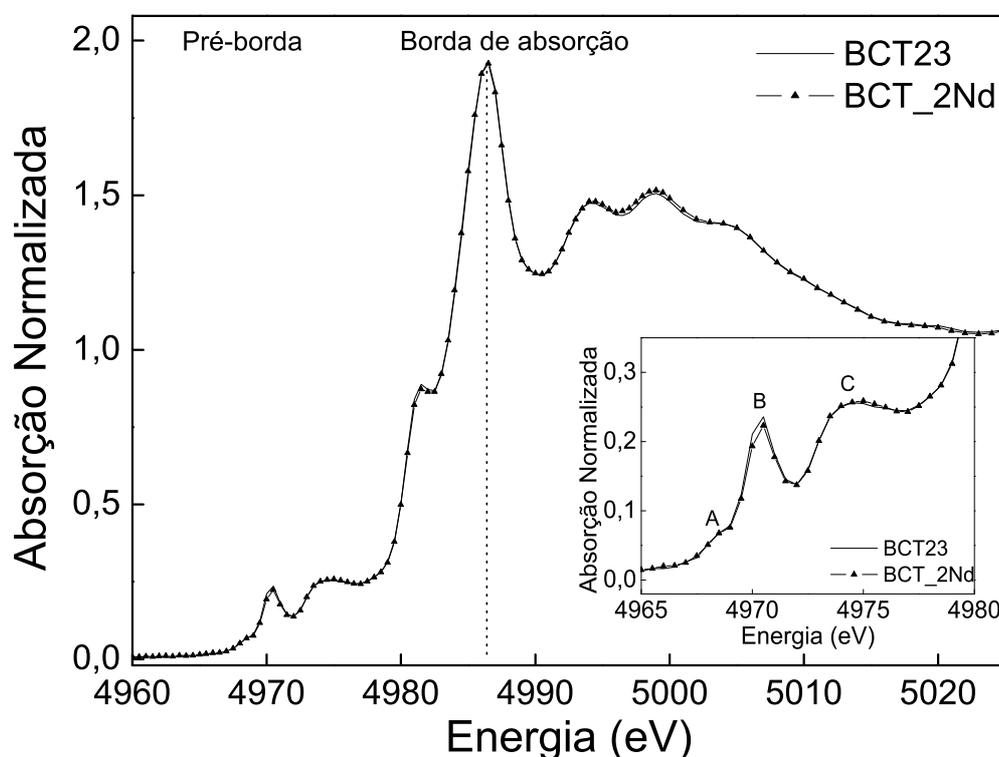


Figura 33: Espectro de absorção de raios-X normalizada da borda K do Ti para as amostras de BCT pura e dopada com 2% de Nd.

com Sm e Pr não apresentam mudanças significativas de curto alcance em relação a amostra de BCT23 pura indicando que o ambiente local (o arranjo espacial dos átomos localizados na vizinhança do átomo absorvedor e seu estado de oxidação) para a borda K do Ti não sofre alteração com a dopagem de íons TR. Outra informação importante para o nosso estudo é que podemos obter através da análise dos espectros de XANES é que não há mudança de estado de oxidação Ti^{4+} para Ti^{3+} nas amostras estudadas.

A análise da amplitude da borda em 4970 eV obtida pelas medidas realizadas na borda K do Ti para as amostras pura e dopadas com Nd, Sm e Pr, fornece informação sobre a posição do átomo de Ti em relação ao centro do octaédrio. Baseado no valor das amplitudes (ver encarte da Figura 33) concluímos que o átomo de Ti apresenta uma distorção similar para as amostras pura e dopada com Nd. Era esperado alguma diminuição na amplitude da borda em 4970 eV para a amostra dopada, visto que a amostra dopada com 2% de Nd apresenta uma transição de fase mais próxima da temperatura ambiente e conseqüentemente o átomo de Ti se encontraria mais ao centro do octaédrio. Discutiremos

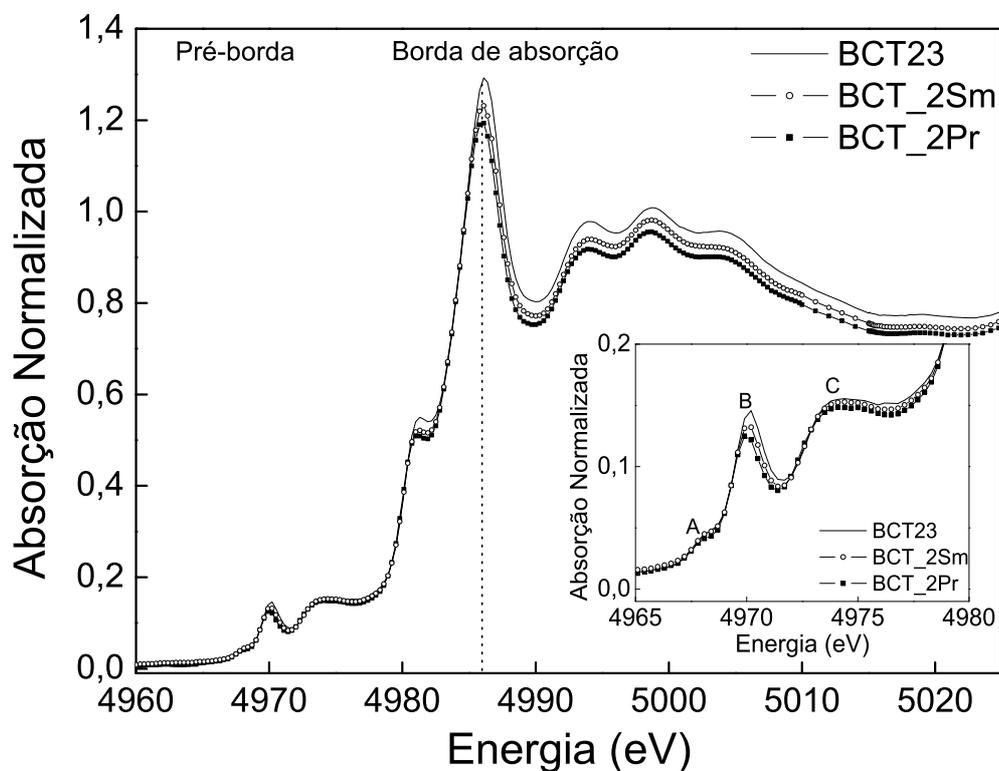


Figura 34: Absorção de raios-X normalizada da borda K do Ti das amostras pura e dopada com 2% de Pr e 2% de Sm.

mais esse resultado quando analisarmos as medidas de espectroscopia Raman. As mudanças nas distorções do Ti em relação ao centro do octaédro, para as amostras dopadas com Sm e Pr são visíveis, mostrando que há uma pequena alteração na posição do Ti em relação a amostra pura. A diminuição na intensidade da banda *B* indica que para as amostras dopadas com 2 % de Pr e 2% de Sm os átomos de Ti estão mais próximos do centro do octaédro. Esse resultado está de acordo com as medidas dielétricas que indica os menores valores de T_C para amostras dopadas com Pr do que com Sm.

3.6 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Na Figura 35, mostramos os espectros de EPR medidos à temperatura ambiente para as amostras de BCT23 pura e dopadas com 1 e 2% de Nd, 2% de Sm e 2% de Pr. O espectro apresenta um sexteto de linhas entre 3250 e 3750 Gauss. Estas linhas têm sido atribuídas previamente ao íon de Mn^{2+} que é incorporado como uma impureza no processo de síntese das amostras(97). Uma simulação usando o software XSophe (98) confirma que o sexteto é devido à presença do íon de Mn^{2+} com um desdobramento hiperfino devido ao spin nuclear do Mn^{2+} ($I=\frac{5}{2}$; 100% de abundância) com $g= 2.001$, e uma largura de linha de 7 Gauss (Figura 36). A adição de dopantes (íons TR) nas amostras de BCT não produz mudanças significativas nos parâmetros do sinal do Mn^{2+} ou na intensidade do sinal.

As amostras de BCT dopadas com íons TR mostram claramente um sinal EPR com $g=2.0075$ e largura de linha variando de 10 a 13 G (valores obtidos a partir da simulação mostrada na Figura 36). O sinal está presente na amostra de BCT23 pura, porém, a sua intensidade é muito baixa e a intensidade do sinal é quase nula quando comparado com a amostra dopada com 1% de Nd. Como este sinal não é característico dos íons TR, pois os elétrons desemparelhados estão na camada $4f$ que se encontra na parte mais interna do íon, é mais provável que represente um defeito relacionado com a compensação de cargas. O sinal é consistente com o sinal axialmente simétrico próximo de $g=2.004$ segundo estudos anteriores (49, 97, 99). Para um ajuste satisfatório dos resultados obtidos por EPR utilizando o programa XSophe, um acoplamento hiperfino com um núcleo de Ba de 11 a 15 G foi incluído na simulação deste sinal axialmente simétrico. Uma escolha natural para a origem do sinal seria um elétron em uma vacância de oxigênio (um centro F^+). Como o valor é próximo de um valor correspondente a um elétron livre, o sinal mostra o acoplamento hiperfino do núcleo do Ba que será o próximo vizinho de uma vacância de oxigênio na estrutura BCT, o centro F^+ poderá ser o mecanismo de compensação de cargas para a incorporação dos íons TR na estrutura da perovskita. Entretanto, Lu et al.(99) descartaram a possibilidade de vacâncias de oxigênio ($Vö$) na estrutura do BCT devido aos seguintes fatos: presença de oxigênio durante o processo de sinterização, a ausência de condutividade devido provavelmente as vacâncias de oxigênio e a ausência de complexos $Fe^{3+}-Vö$ na dopagem intencional com Fe^{3+} . Não dopamos intencionalmente nossas amostras com Fe^{3+} mas nós usamos um procedimento similar e as amostras de BCT dopadas com íons TR não apresentaram um aumento na condutividade quando comparadas com o BCT puro. Tsur et al.(30) afirmaram que somente dopantes com

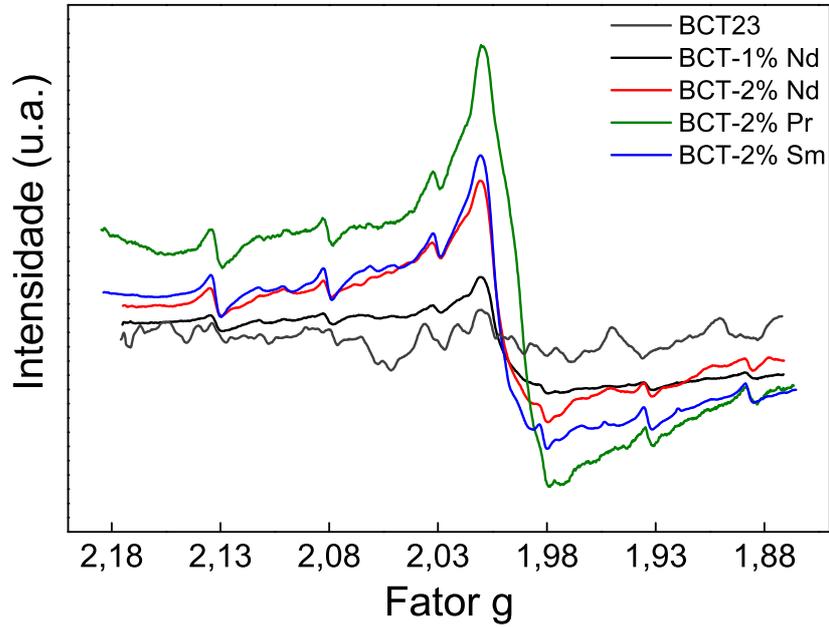
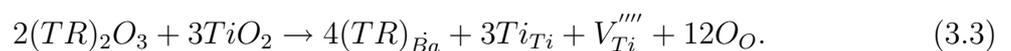


Figura 35: Espectros de EPR das cerâmicas de BCT pura e dopada com íons TR.

raio iônico menor que $0,89 \text{ \AA}$ produzem vacâncias de oxigênio como compensação de defeitos no BT, e todos os dopantes usados em nossos estudos tem raio iônico maior que $0,964 \text{ \AA}$. Portanto, é pouco improvável que o sinal axialmente simétrico observado em nossas amostras sejam relacionados com centros F^+ . Estudos anteriores (49, 97, 99) têm atribuído ao sinal axialmente simétrico próximo de $g=2.004$ uma vacância de Ti ionizadas isoladamente do BT. A presença de vacâncias de Ti devido aos mecanismos de compensação de cargas é consistente como os nossos resultados obtidos por espectroscopia Raman que será discutido posteriormente.

A incorporação de íons TR(3+) em estruturas do tipo perovskita ABO_3 , deixa o sistema com excesso de elétrons quando esses íons ocupam o sítio A(2+). Esse excesso de elétrons leva o sistema a apresentar algum mecanismo de compensação de carga, e o Ti é o responsável por essa compensação. As medidas de EPR mostram a existência de vacâncias de Ti devido à incorporação de íons TR na estrutura de BCT e parte dos terras raras ocupam o sítio A. Um possível mecanismo de incorporação dos TR nos sítios da rede do BCT é:



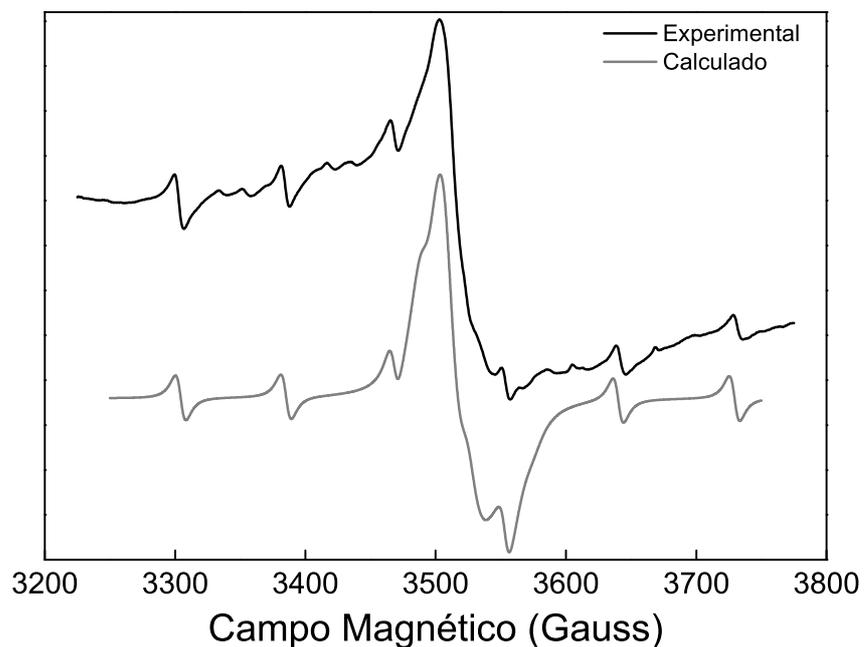


Figura 36: Espectro de EPR (experimental e calculado) das cerâmicas de BCT dopada com 2% de Pr. O cálculo foi realizado usando o software XShope.

Neste caso, parte dos íons TR estariam entrando no sítio A e cargas “extras” estariam sendo compensadas expulsando Ti e fazendo surgir vacâncias de Ti. O Ti que está “saindo” do centro dos octaédros deve formar grãos com uma concentração maior de Ti. Medidas de EDX indicam uma quantidade maior de Ti em grãos com o formato quadrático nas amostras dopadas com íons TR.

3.7 Espectroscopia Raman

3.7.1 Temperatura ambiente

Na Figura 37 apresentamos os espectros Raman das cerâmicas de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ à temperatura ambiente. Os espectros são similares ao do material BaTiO_3 (BT), mostrado na Figura 8. Os espectros da cerâmica de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ (BCT23) se assemelham aos da cerâmica de $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{TiO}_3$ (100) indicando que ambas composições possuem a mesma fase estrutural à temperatura ambiente consistente com o diagrama de fases(101). Notamos apenas algumas variações nas frequências e na intensidade relativa dos modos. O modo $(\text{E}+\text{B}_1)$ localizado em 300 cm^{-1} não é tão pronunciado como no caso do BT, que se destaca pela largura de linha extremamente pequena comparada com os demais modos. O espectro é caracterizado por um forte espalhamento na região de baixa frequência atribuído ao modo superamortecido de simetria $[\text{E}(1\text{TO})]$. Podemos notar também que a interferência de Fano (pico do tipo absorção) (102) localizado em torno de 180 cm^{-1} é menos evidente no espectro do BCT23 do que no BT. Numa primeira análise podemos observar que os espectros das amostras dopadas com 1 e 2% de Yb são similares ao espectro do BCT23 puro indicando que o Yb^{3+} não introduz mudanças significativas no material. Este resultado é consistente com os difratogramas de raios-X e com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que indicaram que o BCT23 puro e dopado com Yb^{3+} apresentam a mesma estrutura à temperatura ambiente, e também apresentam os mesmos valores de temperatura de Cürie (T_C).

Um modo de pequena intensidade é observado em torno de 840 cm^{-1} para as amostras dopadas com Nd^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} , e sua intensidade depende da concentração dos dopantes na estrutura do BCT23. O primeiro a relatar o surgimento do modo Raman em 840 cm^{-1} foi Kchikech et al. (103) ao estudar o BaTiO_3 dopado com La^{3+} . Esses autores atribuíram esse modo à impurezas existentes em relação a amostra pura. Para essas amostras os modos situados nessa região espectral não são devido aos seus respectivos óxidos que poderiam aparecer na cerâmica como uma fase segregada. Outra possibilidade poderia ser a luminescência de algumas impurezas presentes nos precursores Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Pr_2O_3 . O modo que estamos discutindo está na região do visível do espectro eletromagnético e corresponde a um comprimento de onda $\lambda = 537\text{ nm}$. Para eliminar as hipóteses de luminescência realizamos um experimento excitando os espectros com um laser de comprimento de onda igual à $488,0\text{ nm}$ (ver Figura 38). Os resultados obtidos foram os mesmos obtidos com o laser de $514,5\text{ nm}$, indicando que este modo em

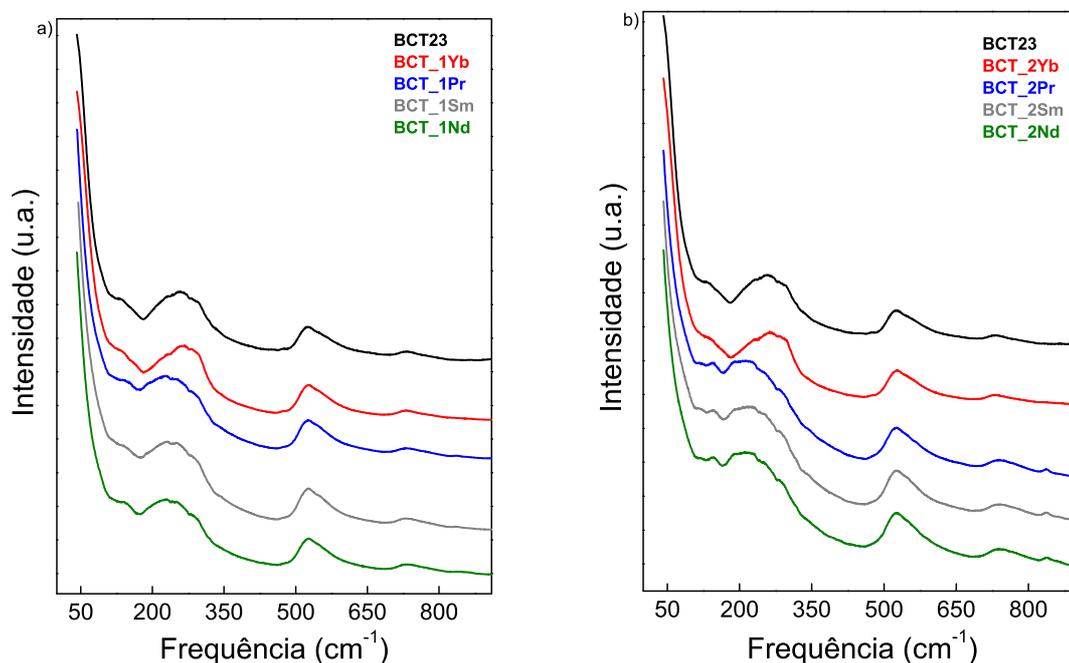


Figura 37: Espectros Raman do BCT23 puro e dopado com diferentes íons terras raras e diferentes concentrações. a) 1% e b) 2% de TR.

840 cm^{-1} é uma característica intrínseca e vibracional das cerâmicas de BCT23 dopadas com Nd, Sm e Pr. É bem conhecido que o BaTiO_3 e o CaTiO_3 não apresentam fônons de primeira ordem com frequência maior que 750 cm^{-1} e portanto o aparecimento dos modos em torno de 840 cm^{-1} são devido a um efeito local da incorporação dos íons TR na estrutura do BCT23. Nós atribuímos estes modos à uma mudança de simetria local dos octaedros de TiO_6 introduzidos pelos dopantes na estrutura do BCT. A distorção local dos octaedros de TiO_6 é produzida pelo surgimento de vacâncias de Ti devido ao mecanismo de compensação de cargas, conforme discussão apresentada na seção de EPR. Esse modo possui largura de linha relativamente pequena quando comparada com os demais fortalecendo a idéia de que se trata de uma vibração simétrica do octaédro de oxigênio sem a presença do Ti.

A estabilidade dos ferroelétricos está associada aos modos vibracionais de baixa frequência, chamados de modos “soft” (2, 39). Entretanto, devido ao forte espalhamento observado na região de baixa frequência não percebemos claramente mudanças no espectro Raman nessa região quando se varia o dopante e a sua concentração no caso do BCT23. A intensidade do espalhamento depende da temperatura que se manifesta no espectro através do fator de Bose-Einstein.

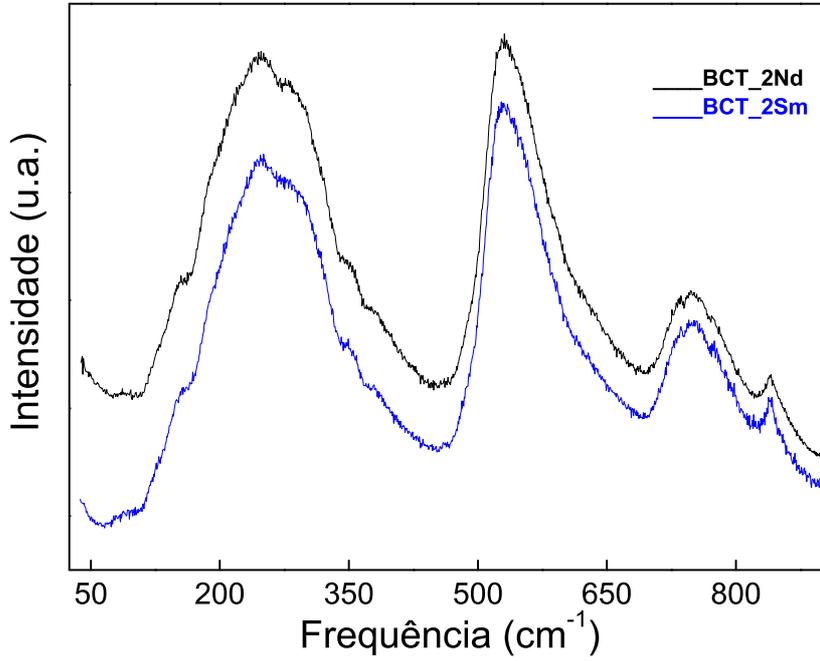


Figura 38: Espectros Raman do BCT23 dopado com Nd e Sm. Esses espectros foram obtidos usando a linha de laser 488,0 nm como excitação e estão corrigidos pelo fator de Bose-Einstein.

$$n(\omega) = [1 - \exp(\hbar\omega/k_B T)]^{-1}, \quad (3.4)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia dos fônons, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para eliminar os efeitos da temperatura no espectro Stokes corrigimos a intensidade do espectro pelo fator $n(\omega)$. Os espectros após a correção com o fator $n(\omega)$ estão mostrados na Figura 39. Comparando os espectros mostrados na Figura 37, uma notável mudança é evidente quando se varia o dopante e a concentração: a frequência do modo soft [E(1TO)](indicado por *) diminui à medida em que se aumenta a substituição de (Ba,Ca) por Nd, Sm e Pr. Para as amostras dopadas com Yb, a frequência do modo soft apresenta o mesmo comportamento do BCT23 puro.

Na Figura 40 mostramos o comportamento da frequência ao quadrado ω^2 do modo soft [E(1TO)] em função da concentração dos íons TR. É evidente que a incorporação de Nd, Sm e Pr afeta consideravelmente a frequência do modo [E(1TO)]. O valor de $\omega^2_{E(1TO)}$ diminui à medida que a concentração de TR aumenta assemelhando-se aos resultados obtidos para a temperatura de Cúrie (T_C) em função da concentração do dopante de-

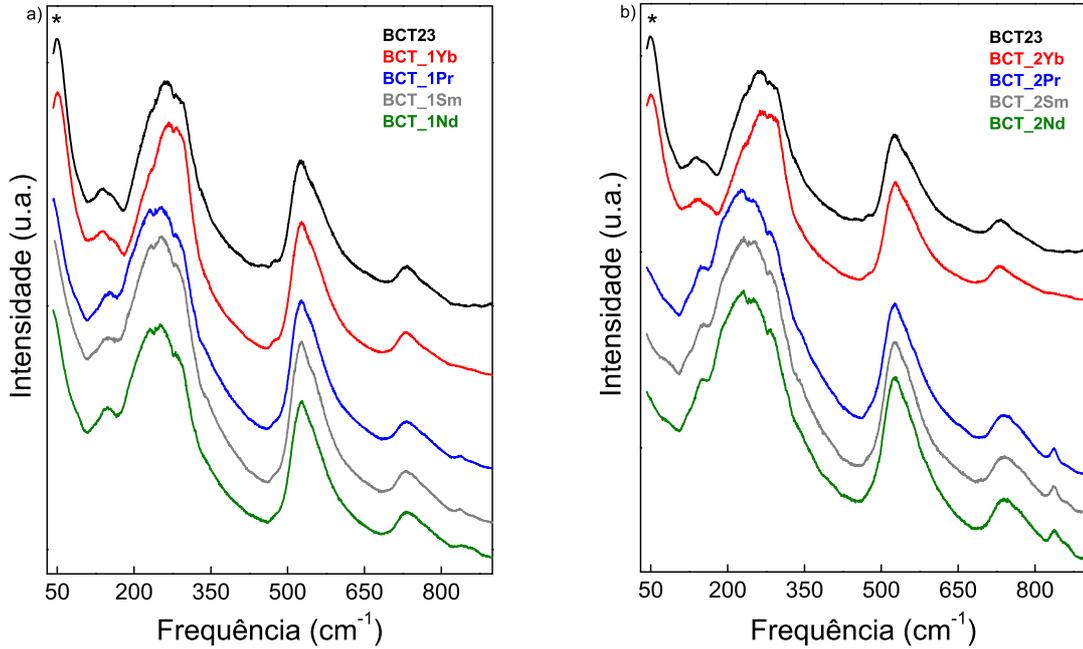


Figura 39: Espectros Raman do BCT23 puro e dopado com diferentes terras raras e diferentes concentrações. (a) 1% e (b) 2% de TR. A intensidade do espectro está corrigida com o fator de Bose -Einstein $n(\omega)$ (ver texto).

terminados através de medidas dielétricas e apresentadas na seção 3.3. A diminuição de T_C e a frequência do modo [E(1TO)] são correlacionados por que a transição da fase tetragonal-cúbica é caracterizada pela condensação do modo [E(1TO)], isto é, a frequência desse modo deve assumir um valor constante no ponto de transição e a constante dielétrica apresenta um pico (44, 104, 105). Conseqüentemente, quanto menor for o valor de $\omega^2_{E(1TO)}$ mais próximo da temperatura de transição o material está, e portanto, menor será o valor de T_C da transição ferroelétrica-paraelétrica do BCT-TR de acordo com a observação experimental. Quando esta frequência atinge seu valor limite o material sofre uma transição estrutural da fase tetragonal para a fase cúbica (paraelétrica). Extrapolando os resultados apresentados na Figura 40, espera-se que para concentrações maiores que 2% de Nd, Sm e Pr, as amostras apresentem simetria cúbica à temperatura ambiente. O efeito da incorporação de íons terras raras (Nd, Sm e Pr) na estrutura da cerâmica de BCT23 é similar ao que acontece no BaTiO₃ quando submetido à variação de pressão hidrostática, onde o valor de T_C diminui com o aumento de pressão, ou seja $(d(T_C)/dP) < 0$ (106, 107). Isso significa que a substituição parcial dos elementos do sítio A por íons de Nd, Sm e Pr reduz o volume da célula unitária, promovendo uma estrutura mais coesa e com tetragonalidade c/a reduzida indicando que a estrutura está indo na direção da fase cúbica. Esta

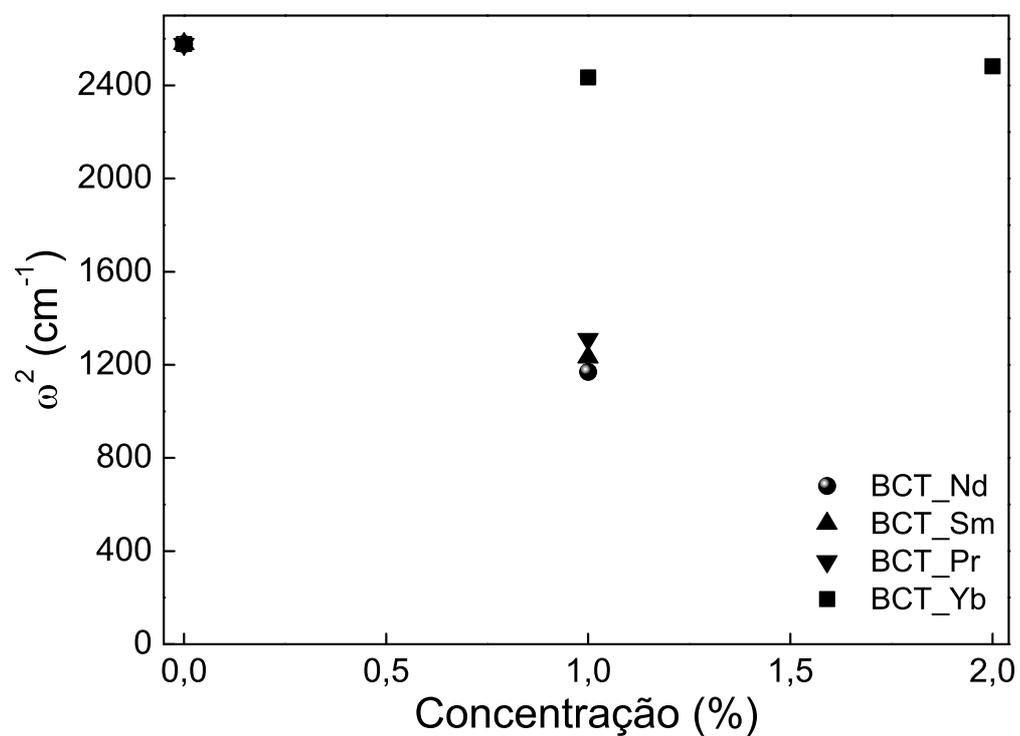


Figura 40: Valores de $\omega^2_{E(1TO)}$ em função da concentração de íons TR.

hipótese é consistente com os resultados de difração de raios-X que indica uma diminuição do volume da célula unitária para as amostras dopadas com Nd, Sm e Pr.

3.7.2 Dependência do espectro Raman com a temperatura e pressão

A estabilidade estrutural e as transições de fase em função da temperatura da cerâmica pura e dopada com íons terras raras (Nd, Sm, Pr e Yb) foram investigadas pela técnica de espalhamento Raman. A evolução dos espectros Raman em função da temperatura está mostrada nas Figuras 41 a 45.

A análise dos espectros sem aplicar o fator de temperatura $n(\omega)$ não é direta devida ao forte espalhamento na região de baixa frequência (0-200 cm^{-1}). No entanto quando corrigimos os espectros com o fator $n(\omega)$, a evolução desses espectros com a temperatura, é bastante clara, e podemos verificar facilmente as transições de fase como discutiremos a seguir. A transição da fase ferroelétrica-paraelétrica no BaTiO_3 é caracterizada pelo superamortecimento do modo “soft” pertencente à representação irreduzível E com caráter transversal ótico [E(1TO)]. O comportamento do modo superamortecido [E(TO)] é bastante similar para todas as amostras apresentadas neste trabalho, e baseado na análise do comportamento desse modo, podemos estimar o valor da temperatura em torno da qual a transição da fase ferro-paraelétrica ocorre. A transição de fase é caracterizada pelo desaparecimento do modo superamortecido [E(1TO)].

Analisando a evolução estrutural do espectro Raman para as cerâmicas de BCT23 dopadas com Nd, Sm, e Pr, verifica-se que o comportamento do espectro é muito similar ao do BCT23. O que difere nos espectros em relação do BCT23 é a presença de um modo vibracional em torno de 840 cm^{-1} que foi discutido anteriormente na seção 3.7.1 e a mudança no valor da temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica. A temperatura de transição para as amostras dopadas com 1% de íons TR está em torno de 363K enquanto para as amostras dopadas com 2% de íons TR, a temperatura de transição está entre 313K e 323K. A temperatura de transição depende mais da concentração e do tipo de terra rara.

Observamos que para as amostras dopadas com Sm, Pr e Nd o modo em 840 cm^{-1} tem um comportamento peculiar em função da temperatura. Podemos observar que a frequência não apresenta mudanças significativas caracterizando essa vibração como quasi-harmônico. Outra característica peculiar é a largura de linha que é muito pequena comparada com os outros modos. Esse parâmetro em geral depende fortemente da temperatura por conta dos efeitos anarmônicos mas para o modo de 840 cm^{-1} esse parâmetro não muda. O comportamento de $\omega_{(840)}$ em função da temperatura fortalece a hipótese que se trata de um modo do octaédrio, respiração simétrica, sem a presença do Ti. Esse modo tem uma pequena interação com os íons dos sítios A e B sendo quase harmônico.

Os espectros Raman das amostras de BCT23 dopadas com Yb não apresentam o modo em torno 840 cm^{-1} e o valor da temperatura de transição permanece o mesmo em relação ao BCT23 puro. O fato disso ocorrer pode estar relacionado ao limite de solubilidade desse íon (Yb) na estrutura do BCT23, ou seja, os íons de Yb não incorporam os sítios A e/ou B da perovskita. A prova dessa hipótese é a formação da fase secundária $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como já foi discutido anteriormente através das medidas de raios-X e MEV. A temperatura da transição de fase determinada utilizando os resultados de espalhamento Raman está de acordo com as medidas dielétricas.

O espectro Raman depois da transição de fase apresenta bandas cada vez mais largas e de intensidade decrescente indicando a presença da fase cúbica. De fato não é esperado espalhamento Raman de primeira ordem em perovskitas pertencentes ao grupo espacial O_h^1 . O fato das bandas ainda serem observadas no espectro Raman indica algum grau de desordem no sistema. Esta desordem quebra as regras de seleção e alguns picos podem ser observados. Esse fenômeno é intrínseco a esses sistemas e muito comum em soluções sólidas. No caso do BCT23 os picos da fase cúbica exibem uma maior intensidade do que no BT puro e este fato pode ser atribuído à desordem ocupacional de Ba e Ca na estrutura cristalina. Quando ocorre a substituição de (Ba,Ca) por íons terras raras (Nd, Sm, Pr) há um aumento ainda maior dessa desordem.

Nas Figuras 46 a 49 são apresentados os espectros Raman das amostras estudadas no intervalo de 15 - 298K. O comportamento do espectro Raman mostra um ordenamento das regiões polares que pode ser verificado pelo aumento da intensidade do modo em 735 cm^{-1} , e o aparecimento de um novo efeito antiressonante em 152 cm^{-1} , análogo às fases ortorrômbica e romboédrica do BT (101). Além disso, há um aumento na resolução das bandas do espectro Raman devido aos efeitos térmicos na dinâmica do sistema. Abaixo de 255K, temos algumas evidências relacionadas de uma mudança estrutural experimentada pelas amostras pura e dopadas com íons TR. Na região de $100\text{-}190\text{ cm}^{-1}$ é observado o aparecimento dos modos em 135 e 165 cm^{-1} . No intervalo de $190\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ os modos vibracionais apresentam um comportamento muito próximo do apresentado pelo BT quando sofre as transições de fases à baixa temperatura e esperamos que as transições apresentem a mesma sequência. A sequência das transições de fase do BT estão discutidas na seção 1.5.

Na Figura 50 são apresentados os espectros Raman a altas pressões no intervalo de 0 - 2.8 GPa para as amostras de BCT-1%Sm e BCT-1%Nd. A evolução dos espectros Raman em função da variação de pressão apresenta a mesma sequência de transição de fase

em relação ao comportamento do material em altas temperaturas. O modo [E(1TO)] em 48 cm^{-1} apresenta o comportamento de um modo “soft”, ou seja, a frequência de vibração tende a zero com a aproximação da pressão crítica referente ao ponto de transição.

O modo em 840 cm^{-1} apresenta uma maior dependência com a pressão hidrostática do que em função da temperatura. Acima de 1.8 GPa que é o valor correspondente a pressão onde o material experimenta a transição de fase ferro-paraelétrica, o modo em 840 cm^{-1} apresenta baixa intensidade. O efeito da pressão em relação ao efeito da temperatura é mais intenso na estrutura do material pois a aplicação da pressão modifica muito mais as posições de equilíbrio dos átomos no material. Uma comparação das intensidades das bandas Raman apresentadas mesmo após a transição de fase ferro-paraelétrica, mostra que em altas pressões há uma maior diminuição nas intensidades em relação a altas temperaturas. Essa diminuição mostra que a desordem estrutural tem uma contribuição menor no comportamento da transição de fase quando o sistema é submetido a altas pressões.

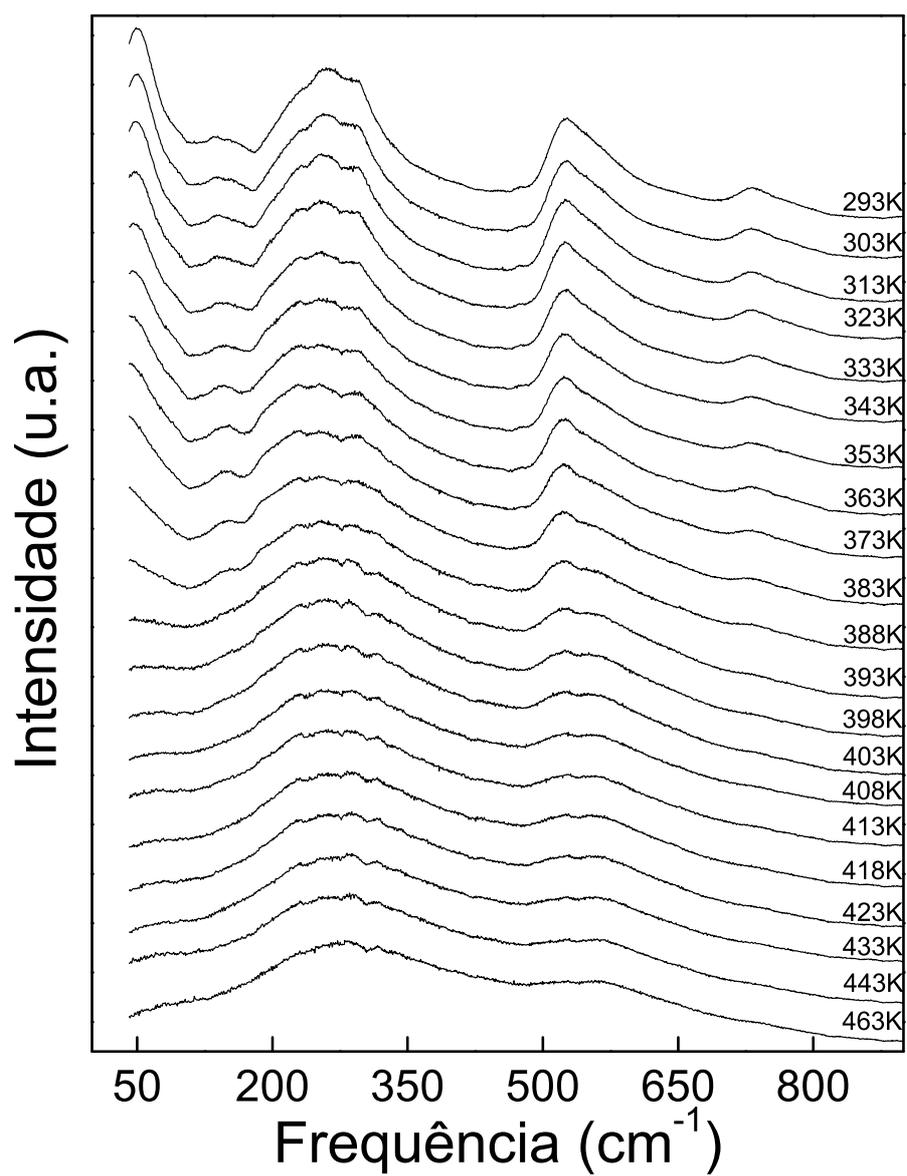


Figura 41: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 puro. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.

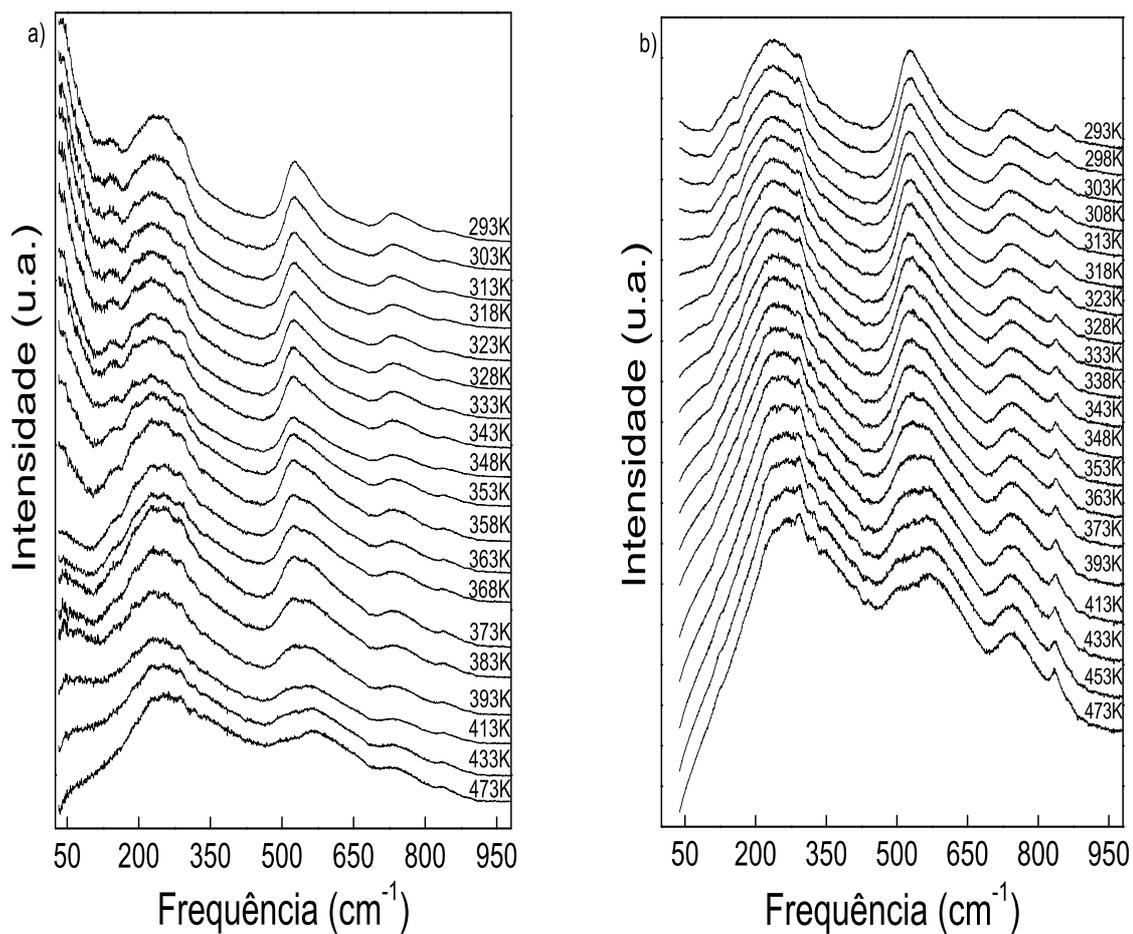


Figura 42: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Nd. a) 1% e b) 2% de Nd. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.

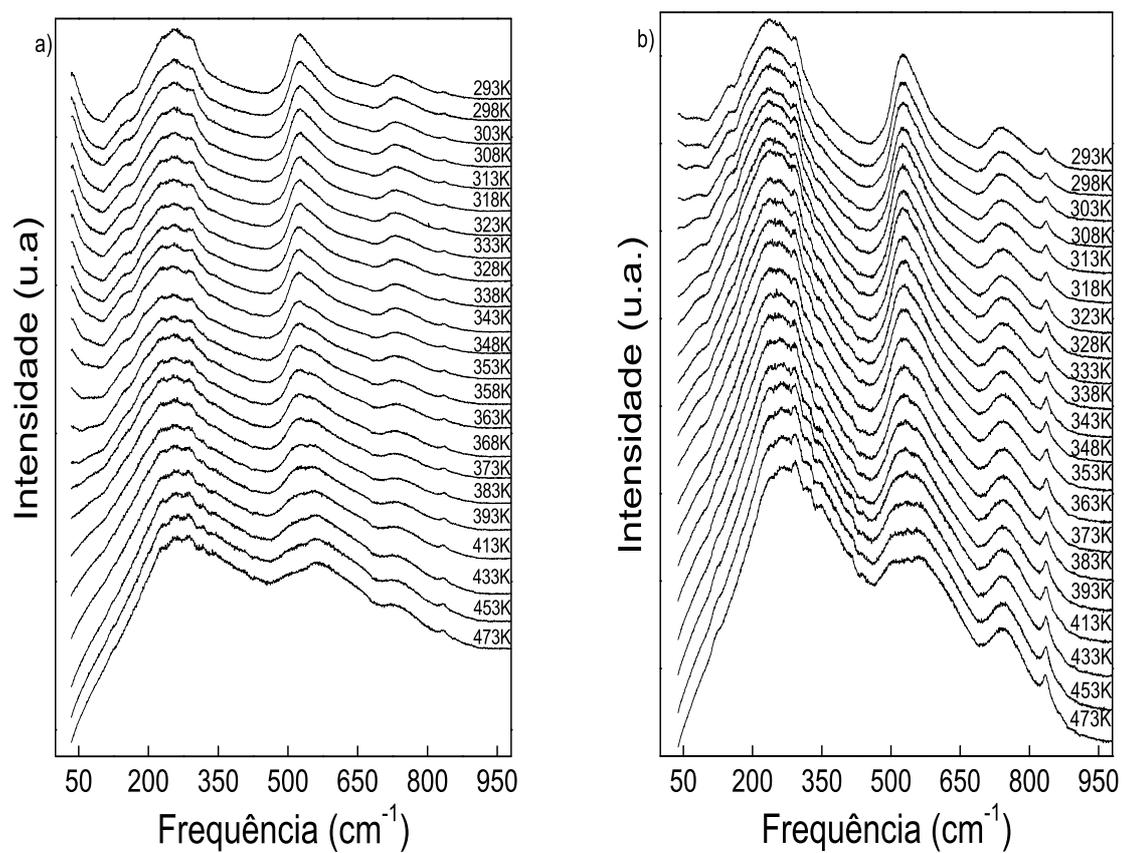


Figura 43: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Sm. a) 1% e b) 2% de Sm. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.

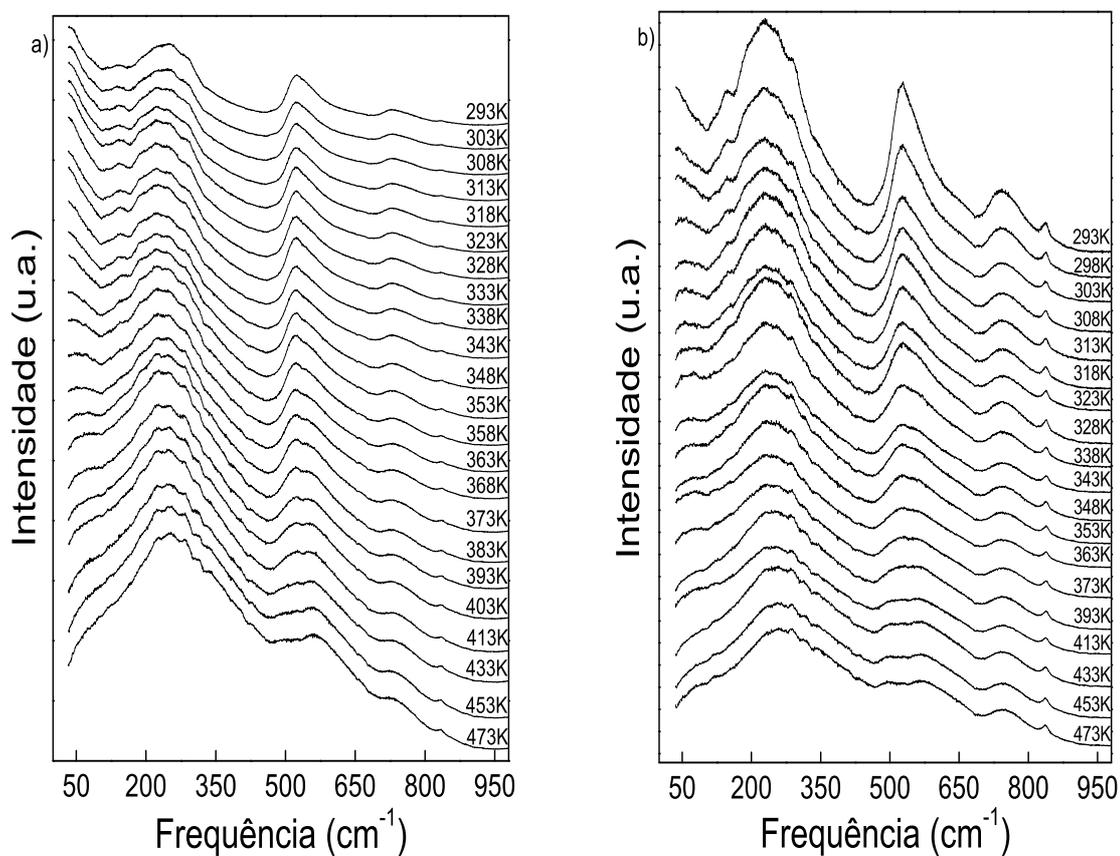


Figura 44: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Pr. a) 1% e b) 2% de Pr. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.

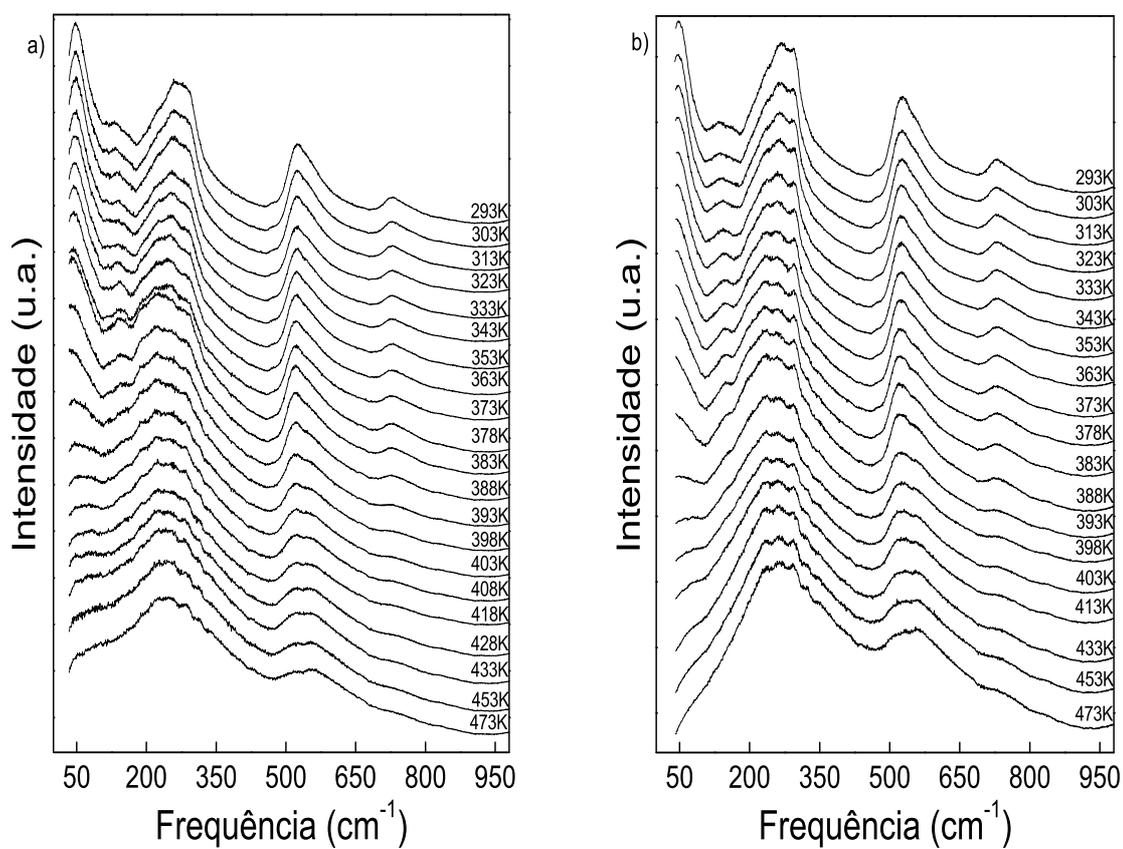


Figura 45: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para o BCT23 dopado com Yb. a) 1% e b) 2% de Yb. Os espectros estão normalizados pelo fator de Bose-Einstein.

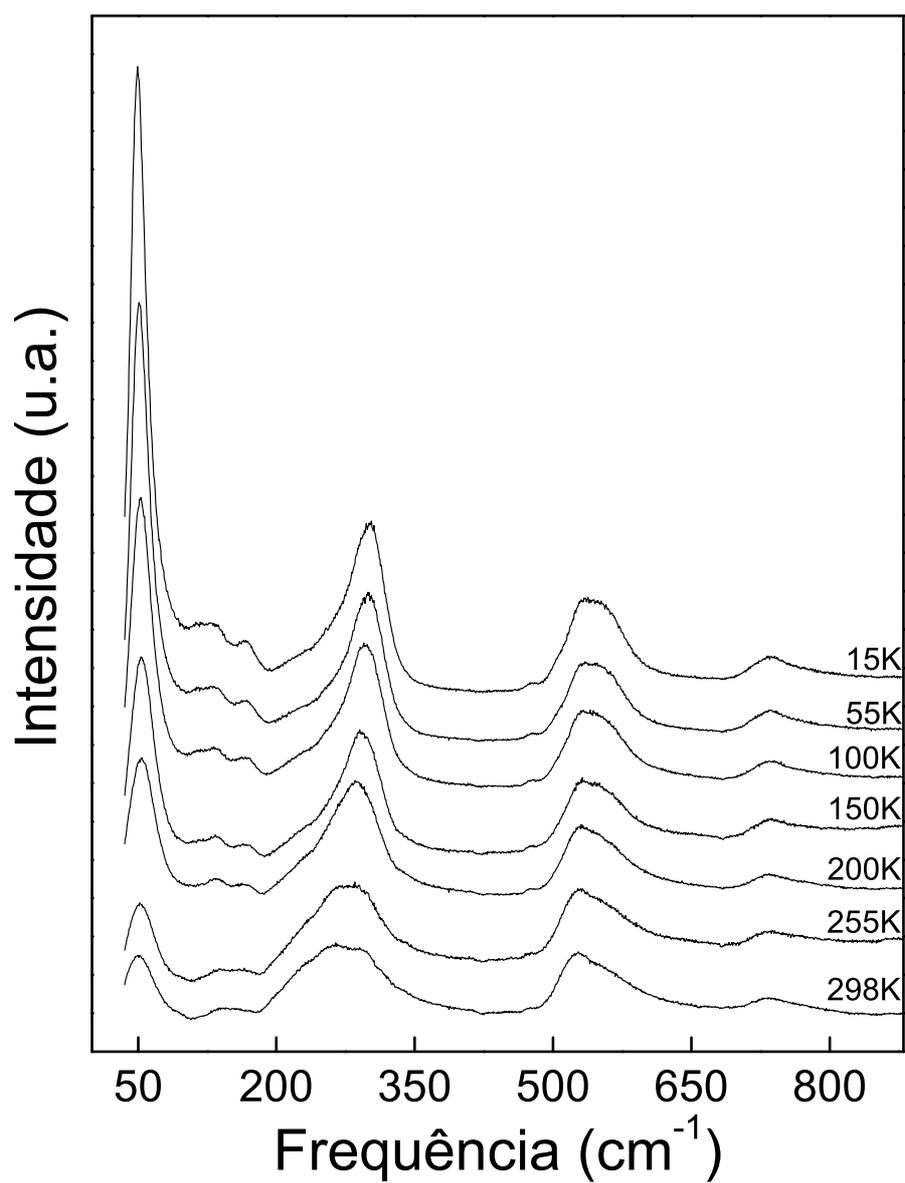


Figura 46: Evolução do espectro Raman em função da temperatura do BCT23 puro.

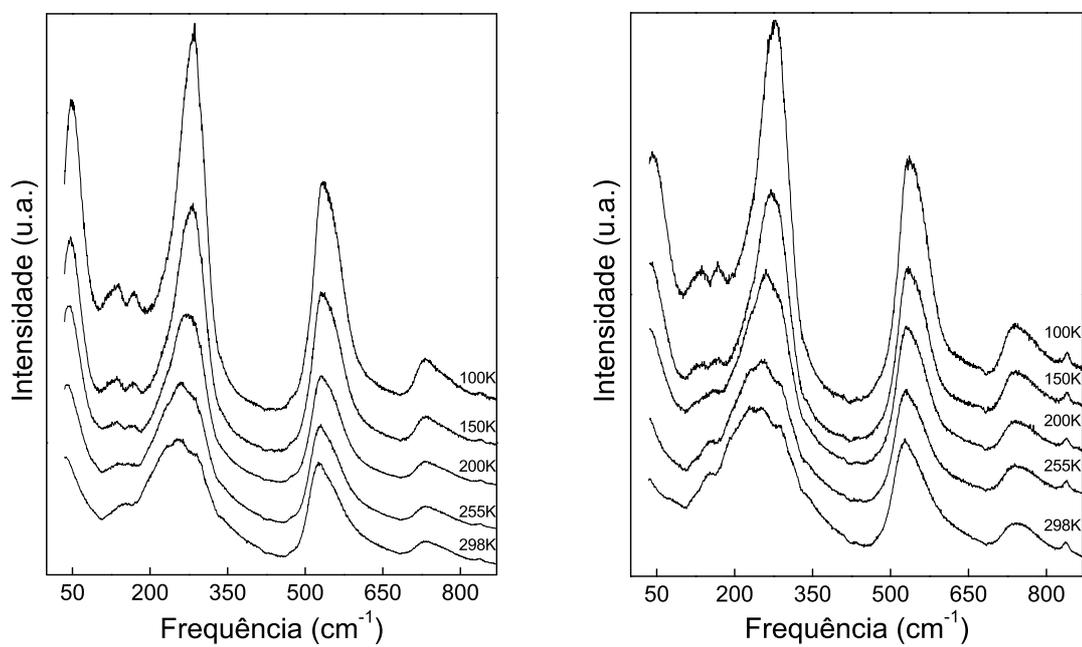


Figura 47: Evolução do espectro Raman em função da temperatura do BCT dopado com 1 e 2% Sm

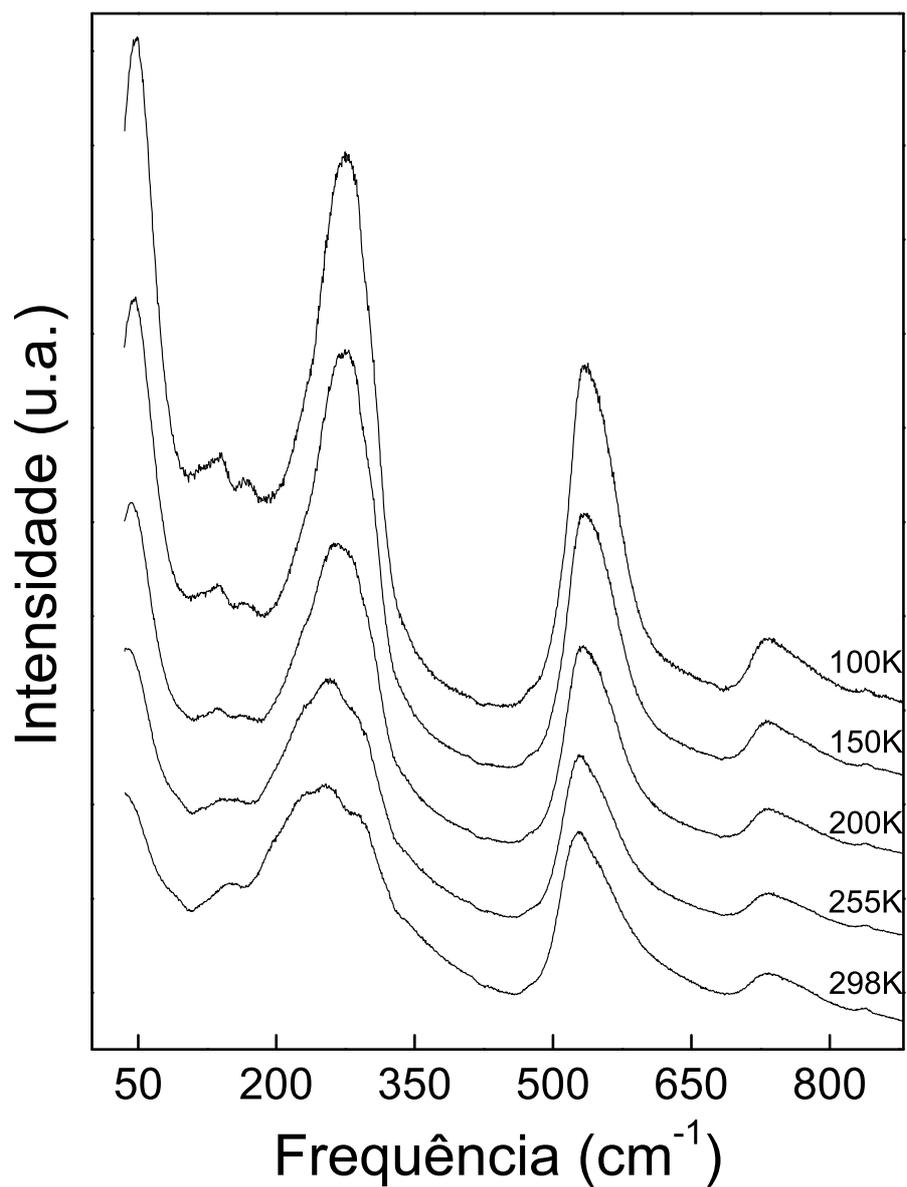


Figura 48: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para do BCT-1% Pr.

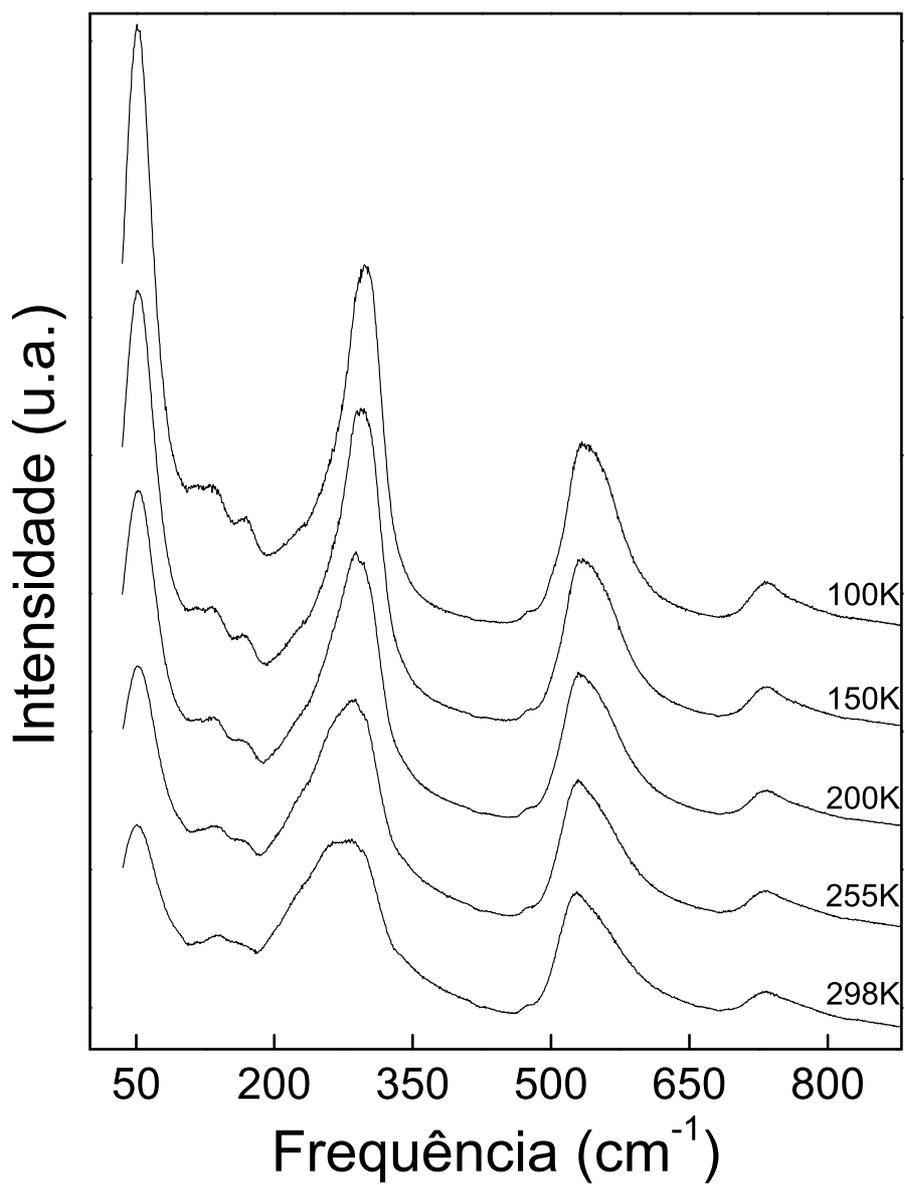


Figura 49: Evolução do espectro Raman em função da temperatura para do BCT-1% Yb.

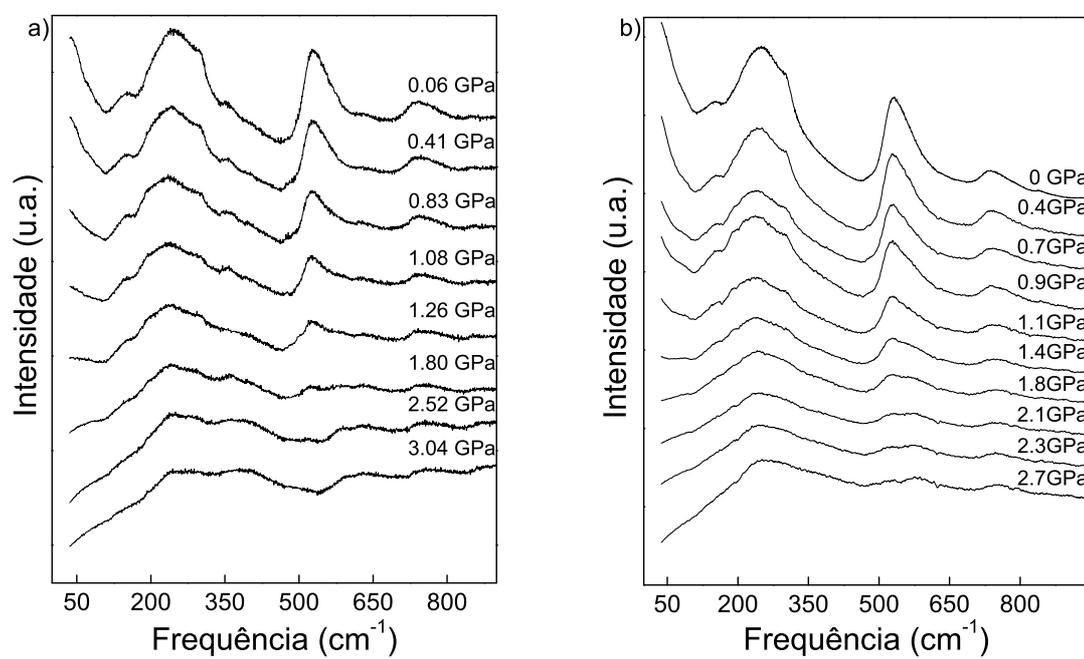


Figura 50: Evolução do espectro Raman em função da pressão hidrostática para o BCT23 dopado com a) 1% Nd e b) 1% Sm.

4 *Conclusões*

Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e vibracionais da cerâmica $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,01$ e $0,02$, TR = terras raras - Nd, Sm, Pr, Yb) (BCT-TR) utilizando diversas técnicas de caracterização. A principal técnica de investigação foi a espectroscopia Raman, através da qual os resultados permitiram obter informações a respeito das propriedades físicas do sistema BCT-TR.

Analisando as medidas obtidas pela técnica de espectroscopia de impedância em função da temperatura e frequência do campo elétrico aplicado, concluímos que o BCT23 dopado com ytérbio (Yb) apresentam um limite de solubilidade inferior a 1%, cujo resultado está de acordo com imagens obtidas via MEV, que mostram a formação de uma fase secundária ($\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Medidas dielétricas nas amostras dopadas com Nd, Sm e Pr mostraram que a incorporação desses íons deslocam para baixo a temperatura de Cúrie da transição ferro-paraelétrica sendo mais pronunciada para a dopagem com Pr. Concluímos que as transições de fases apresentadas pelas amostras, tem um caráter difuso que se torna mais intenso com o aumento da concentração dos dopantes terras raras, com exceção do Yb.

A incorporação de Nd, Pr e Sm afetou a estrutura da cerâmica de BCT23 fazendo surgir um modo Raman em torno de 840 cm^{-1} . A intensidade desse modo aumenta sistematicamente com a incorporação desses íons e atribuímos esse modo à quebra de degenerescência dos modos do octaédrio devido a presença dos íons TR na estrutura que induz defeitos na estrutura no BCT23. Através de estudos teóricos utilizando o programa XSophe juntamente com os resultados de EPR concluímos que vacâncias de Ti são produzidas pelo mecanismo de compensação de cargas devido à incorporação de íons TR^{3+} na estrutura do BCT que são responsáveis pelo aparecimento do modo Raman em 840 cm^{-1} .

Analisando o comportamento dos espectros Raman da cerâmica de BCT23 pura submetido a variação de temperatura, foi possível estimar, através da análise do modo

“soft” a temperatura de Curie da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (tetragonal-cúbica) em $393\pm 5\text{K}$ que está em concordância com medidas dielétricas. Com o aumento da concentração de íons TR na estrutura do BCT23, propriedades do BCT23 puro foram alteradas, e o valor da temperatura de transição em relação ao BCT23 puro também. Enquanto para a cerâmica de BCT23 pura a temperatura de transição é de $393\pm 5\text{K}$, para as amostras dopadas com 1 e 2% de íons TR (Nd, Sm e Pr), os valores são $363\pm 5\text{K}$ e $323\pm 5\text{K}$, respectivamente. As amostras dopadas com Yb apresentam os mesmos valores de temperatura de transição em relação ao BCT23 puro.

A análise conjunta dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas permite concluir que os íons TR (Nd, Sm e Pr) ocupam ambos os sítios A (Ba^{2+} e Ca^{2+}) e B (Ti^{4+}) da estrutura do BCT23 puro. O íon Itérbio não incorpora em nenhum dos sítios, ocorrendo a formação de uma fase secundária.

O nosso trabalho adiciona novos pontos no diagrama de fases do BCT contribuindo para uma descrição cada vez mais completa dessa solução sólida. O mecanismo de transição de fase e os efeitos na temperatura de transição se devem ao “stress” interno (compressão) introduzido no sistema devido ao pequeno raio iônico dos íons TR utilizados como dopantes, quando comparados com o Ca^{2+} e o Ba^{2+} . Esse efeito é similar á aplicação de pressão hidrostática onde é bem estabelecido, para o BaTiO_3 , que $(dT_C/dP) < 0$.

Em termos de perspectivas, o nosso trabalho abre algumas oportunidades para um melhor entendimento do sistema BCT e a dopagem desse sistema com íons TR. Alguns experimentos são sugeridos para um melhor entendimento deste trabalho:

- i) Medidas de EPR em função da temperatura visando uma melhor compreensão dos defeitos ocasionados pela incorporação de íons TR na estrutura do BCT23;
- ii) Medidas de fotoluminescência em altas pressões onde será possível obter informações do efeito do dopante nas propriedades luminescentes.

Anexo A

Descrição Clássica do Efeito Raman

O espalhamento Raman é um dos processos resultantes da interação da radiação com a matéria. Uma característica do espalhamento Raman é a mudança na energia entre a luz incidente e a luz espalhada, ou seja, trata-se de um espalhamento inelástico.

O espalhamento da radiação sem a mudança de energia é conhecido como espalhamento Rayleigh, fenômeno este explicado por Lord Rayleigh(108), em termos da Teoria da Radiação Clássica, em 1871.

O Efeito Raman foi descoberto em 1928, por C. V. Raman e K. S. Krishnan; quando estes estudavam líquidos(109). Pouco tempo depois do artigo de Raman e Krishnan ter sido publicado, Landsberg e Mandelstam(110) na Rússia relatam a observação do espalhamento Raman no quartzo. Anterior a tudo isso, Lommel(111, 112) desenvolveu uma teoria do espalhamento de luz, onde a radiação espalhada deveria apresentar mudanças aditivas e subtrativas em suas frequências relativas à radiação incidente. Em 1923, Smekal(113) analisou as transições quânticas em átomos excitados por fótons de frequência ν e mostrou que a radiação espalhada possuía frequência $\nu \pm \Delta E/h$ onde, ΔE é a diferença de energia entre os estados correspondentes e h é a constante de Planck.

Não se pode formular uma Teoria completa sobre o efeito Raman, sem o uso de conceitos quânticos. Entretanto, algumas considerações básicas da Teoria Clássica já são suficientes para descrever as principais características do espalhamento. Os princípios físicos fundamentais usados na Teoria Clássica do Espalhamento Raman podem ser enunciados como :

1. A luz é espalhada como resultado da oscilação do momento dipolar da molécula induzida pelo campo eletromagnético da onda de luz incidente;
2. A luz visível próxima do ultravioleta é espalhada pelos elétrons das moléculas; o núcleo atômico que é a parte fundamental da molécula é desacoplado do movimento dos elétrons (aproximação de Bohr-Oppenheimer);

3. O espalhamento Raman é atribuído ao acoplamento entre o movimento dos elétrons da molécula e o movimento do núcleo, onde a configuração do núcleo determina o campo intramolecular que é sentido pelo elétron. A deformabilidade da nuvem eletrônica com o campo elétrico da onda incidente depende da configuração nuclear em um dado tempo. Como o núcleo oscila em torno de suas respectivas posições de equilíbrio (e também durante outros movimentos periódicos, como por exemplo rotação molecular), a deformabilidade da nuvem eletrônica varia com a frequência de oscilação do núcleo.

Partindo do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman é associado com a modulação do momento de dipolo induzido pelas vibrações moleculares.

A luz monocromática incidente sobre a molécula pode ser representada por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_0 t, \quad (\text{A.1})$$

e o momento de dipolo \mathbf{P} induzido na molécula pela luz incidente é

$$\mathbf{P}(t) = \alpha \mathbf{E}, \quad (\text{A.2})$$

onde, α é o tensor polarizabilidade da molécula, definido por:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

A polarizabilidade molecular, α varia com a distância internuclear. Tomando Q_k como coordenada vibracional que descreve um dado modo de vibração da molécula, pode-se escrever $\alpha = \alpha(Q_k)$. Assumindo que as variações de Q_k próximas da posição de equilíbrio são pequenas (aproximação harmônica), pode-se expandir α em uma série de potência em Q_k em torno do valor de equilíbrio desta coordenada $Q_k=0$,

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_o Q_k Q_l + \dots \quad (\text{A.3})$$

onde, $(\alpha)_o$ é o valor de α na configuração de equilíbrio; Q_k, Q_l, \dots são coordenadas normais de vibração associadas com as frequências de vibração $\omega_k, \omega_l, \dots$. O subscrito "0", sob a derivada indica que estão sendo calculadas na posição de equilíbrio $Q_K=0$.

Assumindo um movimento harmônico simples a dependência temporal de Q_k é

dada por

$$Q_k = Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k), \quad (\text{A.4})$$

onde, Q_{k0} é a amplitude da coordenada normal e γ_k é um fator de fase. Substituindo A.4 em A.3, e eliminando os termos de segunda ordem de A.3, temos:

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k) \quad (\text{A.5})$$

Substituindo A.1 e A.5 em A.2, temos:

$$\mathbf{P}(t) = [\alpha_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k)] \mathbf{E}_o \cos \omega_o t. \quad (\text{A.6})$$

Usando a relação básica da trigonometria $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, obtemos o momento de dipolo oscilante como sendo

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \alpha_o \mathbf{E}_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o - \omega_k)t - \gamma_k] \\ & + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o + \omega_k)t + \gamma_k]. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A equação A.7 descreve qualitativamente o mecanismo de espalhamento Raman e Rayleigh em termos da Teoria Clássica da Radiação. O dipolo induzido \mathbf{P} oscila com três componentes de frequências distintas. O espalhamento Rayleigh surge a partir do dipolo oscilando com frequência ω_o induzida na molécula pela aplicação do campo elétrico da radiação incidente, e que ela própria oscila com frequência ω_o . O espalhamento Raman vem dos dipolos, oscilando com frequência $\omega_o \pm \omega_k$, que são produzidos quando o dipolo com frequência ω_o é modulado pela molécula vibrando com frequência ω_k . A frequência $\omega_o + \omega_k$ é o espalhamento Raman Anti-Stokes e a frequência $\omega_o - \omega_k$ é o espalhamento Raman Stokes (ver figura A1). No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia ω_o , passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado, de energia ω_k ; o fóton espalhado, $\omega_o - \omega_k$, terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton que é espalhado com energia $\omega_o + \omega_k$.

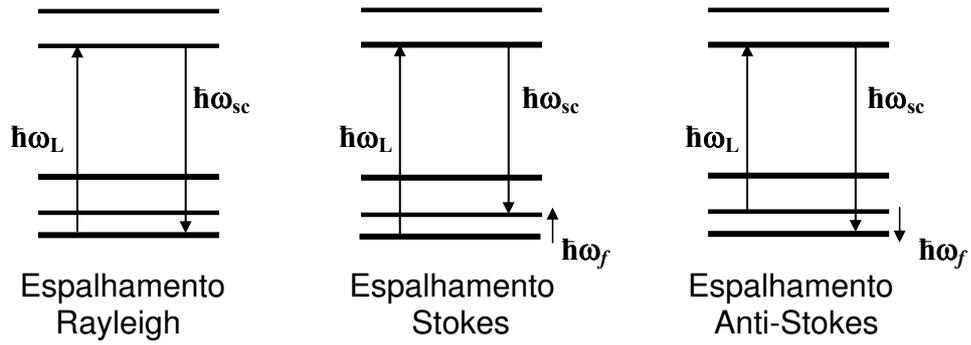


Figura A.1: Esquema dos mecanismos de espalhamento.

O acoplamento entre os movimentos nucleares e o campo elétrico é produzido pelos elétrons cuja configuração com o movimento nuclear impõe uma variação harmônica sobre a polarizabilidade. A mudança em uma das componentes do tensor polarizabilidade durante uma vibração molecular é responsável pelo aparecimento do efeito Raman.

A intensidade I_{mn} de uma transição Raman entre dois estados vibracionais m e n depende da probabilidade de transição:

$$I_{mn} = \frac{16\pi^2}{9c^4} I_0 \nu^4 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2 \quad (\text{A.8})$$

onde, I_0 é a intensidade da radiação incidente, ν é a frequência da radiação espalhada e $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ são as componentes do tensor de polarizabilidade de transição. O duplo somatório indica que todas as componentes do tensor estão envolvidadas.

Referências

- 1 J. MOULSON, A.; HERBERT, J. M. *Electroceramics*. [S.l.]: John Wiley Sons Ltd, England, 2003.
- 2 LINES, M.; GLASS, A. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. [S.l.]: Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 3 GÜNTER, P.; HUIGNARD, J. P. *Photorefractive Effects and Materials-Topics in Applied Physics: Photorefractive Materials and their Applications I and II*. [S.l.]: Springer, Berlin, 1998.
- 4 JOHNSTON, A. R. *J. Appl. Phys.*, v. 42, p. 3501, 1971.
- 5 KRÄTZIG, E. et al. *Solid State Commun.*, v. 34, p. 817, 1980.
- 6 MAZUR, A. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 85, p. 6751, 1999.
- 7 KUPER, C. H.; PANKRATH, R.; HESSE, H. *Appl. Phys. A*, v. 65, p. 301, 1997.
- 8 ROOSEN, G.; BERNHARDT, S.; DELAYE, P. *Opt. Mater.*, v. 23, p. 243, 2003.
- 9 AL., A. M. et. *Appl. Phys. Lett.*, v. 65, p. 481, 1997.
- 10 COHEN, R. E. *Nature*, v. 359, n. 136, 1992.
- 11 IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. *Review Modern Physics*, v. 70, p. 1039, 1998.
- 12 LIN, T. F.; HU, C. T.; LIN, I. N. *Journal Applied Physics*, v. 67, p. 1042, 1990.
- 13 HAO, Y. D. et al. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, v. 99, p. 516, 2003.
- 14 TIWARI, V. S.; PANDEY, D.; DROVES, P. *J. Phys. D*, v. 22, p. 837, 1989.
- 15 PANDEY, D. et al. *Phase Transitions.*, v. 9, p. 11, 1987.
- 16 LEE, P.; PENDRY, J. *Physical Review B*, v. 11, p. 2795, 1975.
- 17 MUKHERJEE, N.; ROSEMAN, R. D.; ZHANG, Q. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 63, p. 631, 2002.
- 18 FANG, T. T.; WU, P. H. *Mater. Chem. Phys.*, v. 77, p. 346, 2003.
- 19 LEE, S. G.; KANG, D. S. *Mater. Letters*, v. 77, p. 346, 2003.
- 20 KANG, D. S. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 23, p. 515, 2003.
- 21 LI, L. Z. et al. *J. Rare Earth*, v. 21, p. 641, 2003.

- 22 NA, E. S.; CHOI, S. C.; PAIK, U. Y. *J. Ceram. Process. Res.*, v. 4, p. 181, 2003.
- 23 MAZON, T. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 97, p. 104113, 2005.
- 24 CHAN, H. M.; HAMMER, M. P.; SMYTH, D. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, p. 507, 1986.
- 25 SHAIKH, A. S.; VEST, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, p. 689, 1986.
- 26 MORRISON, F. D.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. *J. Appl. Phys.*, v. 86, p. 6355, 1999.
- 27 JONKER, G. H.; HAVINGA, E. E. *Mater. Res. Bull.*, p. 345, 1982.
- 28 BUESSEM, W. R.; KAHN, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 54, p. 458, 1971.
- 29 BUSCAGLIA, M. T. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 1997, 2000.
- 30 TSUR, Y.; DUNBAR, T. D.; RANDALL, C. A. *J. of Electroceramics*, v. 7, p. 25, 2001.
- 31 JASTRABIK, L. et al. *Journal of Luminescence*, v. 102-103, p. 657, 2003.
- 32 VLACK, L. H. V. *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 4. ed. [S.l.]: Editora Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- 33 JR., W. D. *Materials Science and Engineering an Introduction*. 4. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc, 1997.
- 34 MULLER, O.; ROY, R. *The Major Ternary Structural Families*. [S.l.]: Springer, Berlin Heidelberg New York, 1974.
- 35 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. *Materials Research Innovation*, v. 4, p. 3, 2000.
- 36 GOLDSCHMIDT, V. M. *Geochemise Verterlengsgsetze de Element*. [S.l.]: Norske Videnskap, Oslo, 1927.
- 37 PAULING, L. *Nature of the Chemical Bond*. 5. ed. 4: Bornell University Press, Ithaca NY, 1960. (3, 2). 7. ISBN 9.
- 38 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. [S.l.]: Academic Press, London, U. K., 1971.
- 39 JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystal*. [S.l.]: Pergamon Press, London, 1962.
- 40 HAERTLING, G. H. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 797, 1999.
- 41 DEVONSHIRE, A. F. *Advances in Physics*, v. 3, p. 85, 1954.
- 42 VALASEK, J. *Physical Review*, v. 17, p. 475, 1921.
- 43 GRAY, R. B. Transducer and method of making same. *U.S. Pat. No. 2 486 560*, 1949.

- 44 LYDDANE, R. H.; SACHS, R. G.; TELLER, E. *Physical Review*, v. 59, p. 673, 1941.
- 45 FRÖHLICH, H. *Theory of Dielectrics*. [S.l.]: Clarendon Press, Oxford, 1949.
- 46 WASER, R.; SMYTH, D. *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties, chapter Defect chemistry, conductuon, and breakdown mechanism of perovskite-structure titante*. [S.l.]: Gordon and Breach, Amsterdam, 1996.
- 47 ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*. [S.l.]: Clarendon Press, Oxford, 1970.
- 48 MABBS, F. E.; COLLISON, D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transitions Metal Compounds*. [S.l.]: Elsevier, Amsterdam, 1992.
- 49 KOLODIAZHNYI, T.; PETRIC J. *PHYS. CHEM. SOL.* 64, . . A. *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 64, p. 953, 2003.
- 50 PINCZUK, A.; TAYLER, W.; BURSTEIN, E. *Solid State Commun.*, v. 5, p. 423, 1967.
- 51 DIDOMENICO, M.; WEMPLE, S. H.; PORTO, S. P. S. *Phy. Rev.*, v. 174, p. 522, 1968.
- 52 BURNS, G.; SCOTT, B. A. *Solid State Commun.*, v. 9, p. 813, 1971.
- 53 MAZUR, A. et al. *Radiat. Eff. Deffect*, v. 150, p. 281, 1999.
- 54 VEENHUIS, H. et al. *Appl. Phys. B*, v. 70, p. 797, 2000.
- 55 BERLINCOURT, D. A.; KULESAR, F. *J. Acoust. Soc. Am.*, v. 24, p. 709, 1952.
- 56 VRIES, R. C. D.; ROY, R. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 38, p. 142, 1955.
- 57 KWESTROO, W.; PAPIING, H. A. M. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 292, 1959.
- 58 ZHUANG, Z. Q.; HARNER, M. P.; SMYTH, D. M. *Mat. Res. Bull*, v. 22, p. 1329, 1987.
- 59 MITSUI, T.; WESTPHAL, W. B. *Phys. Rev.*, v. 124, p. 1354, 1961.
- 60 KRISHNA, P. S. R. et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 62, p. 231, 1993.
- 61 CEH, M.; KOLAR, D. *Materials Research Bulletin*, v. 29, p. 269, 1994.
- 62 SCHNEIDER R. NIEMANN, C. K. H. H. B.; NEUMANN, M. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 96, p. 37, 1998.
- 63 VARATHARAJAN, R. et al. *Mat. Charac*, v. 45, p. 89, 2000.
- 64 JUDD, B. R. *Physical Review*, v. 127, p. 750, 1962.
- 65 OFELT, G. S. *Chemical Physics*, v. 37, p. 1962, 1962.

- 66 BENVENUTTI, E. V. *Química Inorgânica: Átomos, Moléculas, Líquidos e Sólidos*. 1. ed. [S.l.]: UFRGS, 2003.
- 67 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. *Journal of Chemical Physics*, v. 49, p. 4424, 1968.
- 68 KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Chemical Analysis*. [S.l.]: John Wiley and Sons, New York, 1988.
- 69 RIBEIRO, E. S. et al. *Princípios Básicos de XAS e XPS*. Instituto de Química - UNICAMP.
- 70 AKSENOV, V. L. *Physics of Particles and Nuclei*, v. 32, p. 1, 2001.
- 71 VAUGHAN, D. *X-Ray Data Booklet*. 1986.
- 72 [HTTP://WWW.CSRRI.IIT.EDU/PERIODIC-TABLE.HTML](http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html).
- 73 SAYERS, D.; STERN, E.; LYTLE, F. *Bulletin American of Physics Society*, v. 16, p. 302, 1971.
- 74 WONG, J. *Mat. Sci. Eng.*, v. 80, p. 107, 1986.
- 75 LEE, S. B.; SIGLE, W.; RUHLE, M. *Acta Mater.*, v. 50, p. 2151, 2002.
- 76 NEWVILLE, M. *Fundamentals of XAFS*. Universidade de Chicago, IL, 2004.
- 77 TOLENTINO, H. et al. *J.Synchrotron Radiat.*, v. 5, p. 521, 1998.
- 78 ODOM, B. et al. *Physical Review Letters*, v. 97, p. 030801, 2006.
- 79 BLOCK, S.; PIERMARINI, G. *Physics Today*, v. 29, p. 44, 1976.
- 80 MOLOKHIA, N. M.; ISSA, M. A. A.; NASSER, S. A. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p. 289, 1984.
- 81 SHLYAKHTINA, A. V. et al. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 1653, 2005.
- 82 JUNG, Y. S. et al. *Mater. Res. Bull.*, v. 37, p. 1633, 2002.
- 83 BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. *J. Appl. Cryst.*, v. 33, p. 1189, 2000.
- 84 HIROSE, N.; SKAKLE, J. M. S.; WEST, A. R. *Journal of Electroceramics*, v. 3, p. 233, 1999.
- 85 VERBITSKAIA, T. N. et al. *Kristallografiya*, v. 3, p. 186, 1958.
- 86 BURNS, G. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 215, 1976.
- 87 MARTIRENA, H. T.; BURFOOT, J. C. *Ferroelectrics*, v. 7, p. 151, 1974.
- 88 UCHINO, K.; NOMURA, S. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, v. 44, p. 55, 1982.

- 89 VUGMEISTER, B. E.; GLINICHUK, M. D. *Reviews of Modern Physics*, v. 62, p. 993, 1990.
- 90 VENDIK, O. G.; TER-MARTIROSYAN, L. T. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 1435, 2000.
- 91 MAKISHIMA, S.; HASEGAWA, K.; SHIONOYA, S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, p. 749, 1962.
- 92 FRAZER, D. C.; DANNER, H.; PEPINSKY, R. *Physical Review*, v. 100, p. 745, 1955.
- 93 KAMEYAMA, N. *Theory and Applications of Luminescent Materials*. [S.l.]: Maruzen, Tokyo, 1960.
- 94 RAVEL, B.; STERN, E. A. *Physica B*, v. 208-209, p. 316, 1995.
- 95 RAVEL, B. et al. *Ferroelectrics*, v. 206-207, p. 407, 1998.
- 96 ITIÉ, J. P. et al. *High Pressure Research*, v. 26, p. 325, 2006.
- 97 BUNBAR, T. D. et al. *J. Phys. Chem.*, v. 108, p. 2004, 2004.
- 98 HANSON, G. R. et al. *J. Inorg. Biochem.*, v. 98, p. 903, 2004.
- 99 LU, D.-Y.; SUN, X.-Y.; TODA, M. *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 68, p. 650, 2007.
- 100 BASKARAN, N.; CHANG, H. *Mater. Chem. Phys.*, v. 77, p. 889, 2002.
- 101 PERRY, C. H.; HALL, C. B. *Phys. Rev. Letters*, v. 15, p. 700, 1965.
- 102 CHAVES, A.; KATIYAR, R.; PORTO, S. *Physical Review B*, v. 10, 1974.
- 103 KCHIKECH, M.; MAGLIONE, M. *J. Phys.: Condes. Matter.*, v. 6, p. 10159, 1994.
- 104 COCHRAN, W. *Advanced in Physics*, v. 9, p. 387, 1960.
- 105 SCOTT, J. F. *Rev. Mod. Phys.*, v. 46, p. 83, 1974.
- 106 ISHIDATE, T.; ABE, S. *Phys. Rev. Letters*, v. 78, p. 2397, 1997.
- 107 VENKATESWARAN, U. D.; NAIK, V. M.; NAIK, R. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 14256, 1998.
- 108 RAYLEIGH, L. *Phil. Mag.*, v. 41, 1871.
- 109 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. *Nature*, v. 121, p. 501, 1928.
- 110 LANDSBERG, G.; MANDESLTAM, L. *Naturwiss*, v. 16, p. 557, 1928.
- 111 LOMMEL, E. *Pogg. Ann.*, v. 143, p. 26, 1871.
- 112 LOMMEL, E. *Wiedem. Ann*, v. 3, p. 251, 1878.
- 113 SMEKAL, A. *Naturwiss*, v. 11, p. 873, 1923.