

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU  
INSTITUTO DE FÍSICA  
(Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais)

MYKAELLE CRISTINA OLIVEIRA SILVA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE ELETRO-  
CERÂMICAS BASEADAS EM BaTiO<sub>3</sub>**

Uberlândia

2018

MYKAELLE CRISTINA OLIVEIRA SILVA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE ELETRO-  
CERÂMICAS BASEADAS EM BaTiO<sub>3</sub>**

Monografia, apresentada ao Programa de Graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra


Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Oliveira

Uberlândia


2018

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE ELETRO-  
CERÂMICAS BASEADAS EM BaTiO<sub>3</sub>**

Banca Examinadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José de los Santos Guerra (Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Lucio Pereira Neves

Uberlândia, 20 de Dezembro de 2018

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter me guiado a todo momento nessa graduação, me iluminando e me dando forças, sem me deixar abalar pelas dificuldades e me carregando no colo quando precisei.

Aos meus pais, Terezinha e Luiz, que mesmo de longe me deram todo amor, suporte, carinho e apoio, não mediram esforços para me verem feliz buscando um sonho e sempre tentaram me acalmar nos momentos de desespero. Obrigada por essa oportunidade, sem vocês eu não conseguiria. Agradeço também ao meu irmão Matheus, por ter estado ao meu lado e mesmo na distância soube me ajudar através das conversas e incentivo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José de los Santos Guerra por todo acolhimento, pela confiança em mim para o desenvolvimento deste trabalho, por toda dedicação, ensinamentos e oportunidade de trabalhar com um grande profissional que é. Agradeço também ao meu coorientador Prof. Dr. Marco Aurélio Oliveira (INFIS/UFU – Campus Monte Carmelo), por toda atenção, auxílio e paciência que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Quero agradecer aos colegas do curso e a todos os amigos feitos durante essa caminhada, em especial, ao Pedro, Danilo, Ozeni, Ana (Cunha), Fernanda, Ana Paula e Hélio que com os estudos em grupos e os momentos de distração, foram importantíssimos para a minha formação. Vocês são grandes amigos e sempre os levarei comigo em meu coração. Agradeço também aos meus amigos de Patrocínio, principalmente, à Letícia, Taynara e Amanda, que mesmo com toda distância, sempre estiveram presentes em minha vida me incentivando e torcendo por mim, todo meu carinho e gratidão a vocês.

Faço um agradecimento especial à Flávia, secretária do curso de Física de Materiais, o que você faz para nos ajudar é fundamental. Obrigada por todas as conversas, orações e carinho. Também levarei comigo todos os seus ensinamentos e estarei torcendo pela sua felicidade. Agradeço também as meninas da Física Médica, Aninha, Samara, Rosa, Elaine e Nathi, além da grande amizade, obrigada pelos momentos de troca de conhecimentos físicos durante os estudos que me ajudaram muito.

Aos professores do Instituto de Física (INFIS) da UFU e todos os profissionais que contribuíram para o meu conhecimento, crescimento e formação em física.

Por fim, agradeço a todos do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM) que em pouco tempo me ajudaram bastante, tanto pelo conhecimento da área, como também pelas conversas e risadas. A todos, muito obrigada!

## RESUMO

Os sistemas ferroelétricos têm sido amplamente estudados durante as últimas décadas, devido às suas excelentes propriedades físicas, as quais os tornam materiais para inúmeras aplicações tecnológicas. Em especial, o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) representa um dos materiais eletro-cerâmicos que ainda é fabricado em grandes escalas para diversas aplicações dentro do mercado de componentes eletrônicos. Suas ótimas propriedades físicas e, em particular, as propriedades dielétricas (elevados valores de permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas) o convertem em um material básico na fabricação de capacitores cerâmicos multicamadas. A dopagem do  $\text{BaTiO}_3$  (BT) com alguns elementos, acrescentados como impurezas em sua estrutura perovskita, implica na mudança de algumas propriedades físicas, que tem aumentado a faixa de aplicação destes materiais como dispositivos piezoelétricos, termistores e semicondutores. Destaca-se, entre eles, o íon érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) por proporcionar algumas características relevantes ao sistema ferroelétrico BT, tais como propriedades ópticas. Neste contexto, com o intuito de entender alguns comportamentos anômalos deste material, este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e microestruturais das cerâmicas ferroelétricas de BT modificadas com íon terra-rara de  $\text{Er}^{3+}$  considerando a sua influência no sistema, em diferentes concentrações. As cerâmicas foram sintetizadas pelo método de Pechini (ou Método dos Precursores Poliméricos), o qual apresenta grandes vantagens em comparação à métodos convencionais para síntese de materiais policristalinos. Para o estudo das propriedades estruturais, foram feitas as análises pela técnica de difração de raios-X (DRX) e usado o método de Williamson-Hall. Já para as propriedades microestruturais, foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observações e cálculo do tamanho dos grãos, bem como sua morfologia.

**Palavras-chave:** Materiais ferroelétricos, Perovskita, Titanato de bário, Propriedades estruturais, Microestrutura.

## ABSTRACT

Ferroelectric systems have been widely studied during the last years because of their excellent physical properties, which make them promissory materials for technological applications. In special, the barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) represents one of the electro-ceramic materials that is still manufactured at large scales for many applications in the electronic components market. The excellent physical properties, in particular the dielectrics (high dielectric permittivity values and low dielectric losses) make the  $\text{BaTiO}_3$  (BT) a fundamental material in the manufacture of multilayer ceramic capacitors (MLCs). The doping of BT with some elements added as impurities in its perovskite structure, implies in the change of some physical properties, which have increased the range of application of these materials as piezoelectric devices, thermistors and semiconductors. Among them, the erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) ion stand out because it provides some relevant characteristics to the BT ferroelectric system, such as optical properties. In this context, in order to understand some anomalous behaviors of this material, this work aims the investigation of the structural and microstructural properties of BT-based ferroelectric ceramics, modified with the  $\text{Er}^{3+}$  rare-earth ion, considering its influence on the system in different concentrations. The ceramics were synthesized by the Pechini's Method (or Polymeric Precursors Method), which presents great advantages compared to conventional methods for synthesis of polycrystalline materials. For the study of structural properties the analysis were carried out by X-ray Diffraction (XRD) technique and using the Willimason-Hall method. On the other hand, for the microstructural properties it was used the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique for the observations and calculation of grains-size, as well as their morphology.

**Keywords:** Ferroelectric materials, Perovskite, Barium titanate, Structural properties, Microstructure.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação da relação entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte: Elaborada pela própria autora. ....	15
<b>Figura 2</b> – Representação esquemática das orientações dos domínios ferroelétricos macroscópicos. Fonte: Adaptada de POTNIS, 2011 [11]. ....	16
<b>Figura 3</b> – Representação de um ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico, dada pela dependência não linear da polarização com o campo elétrico aplicado. Fonte: Elaborado pela própria autora. ....	17
<b>Figura 4</b> – Representação de uma estrutura perovskita para o BaTiO <sub>3</sub> mostrando as fases paraelétrica (a), com estrutura centrossimétrica, e ferroelétrica (b), não-centrossimétrica. Fonte: Adaptado de JULLIAN, 2002 [19]. ....	19
<b>Figura 5</b> - Comportamento das componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência do campo para o sistema ferroelétrico “normal” PMN-PT. Fonte: GUERRA, 2004 [18]. ....	22
<b>Figura 6</b> – Comportamento das componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência do campo para o sistema ferroelétrico “relaxor” PMN-PT. Fonte: GUERRA, 2004 [18]. ....	23
<b>Figura 7</b> – Padrão de difração de raios-X para a cerâmica de BaTiO <sub>3</sub> . Fonte: BUTTNER, 1992 [31]. ....	26
<b>Figura 8</b> – Representação da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e as diferentes simetrias estruturais: cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica da célula unitária da estrutura perovskita do BaTiO <sub>3</sub> , ambas em função da temperatura. Fonte: Adaptada de VILLAFUERTE-CASTREJÓN, 2016 [32]. ....	27
<b>Figura 9</b> - Representação das reações dos compostos em fórmulas estruturais planas do método de Pechini. Fonte: GALVÃO, 2010 [41]. ....	31
<b>Figura 10</b> – Etapas seguidas para obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini. Fonte: OLIVEIRA, 2017 [10]. ....	34
<b>Figura 11</b> – Representação do fenômeno de difração dos feixes de raios-x em planos cristalinos de um cristal. Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2012 [9]. ....	38

<b>Figura 12</b> – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 na fase amorfa, obtidos à temperatura ambiente. Fonte: Elaborada pela própria autora.....	46
<b>Figura 13</b> – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (*) foram identificados como BaCO <sub>3</sub> . Fonte: Elaborada pela própria autora.....	47
<b>Figura 14</b> – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente. Fonte: Elaborada pela própria autora. ....	48
<b>Figura 15</b> – Dependência da posição angular ( $2\theta$ ) que corresponde ao pico mais intenso e a distância interplanar (d), com a concentração do dopante (x). Fonte: Elaborado pela própria autora. ....	49
<b>Figura 16</b> – Dependência do tamanho do cristalito (D) e a microdeformação ( $\epsilon$ ), com a concentração do dopante (x). Fonte: Elaborada pela própria autora. ....	52
<b>Figura 17</b> – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005. Fonte: Elaborada pela própria autora. ....	54
<b>Figura 18</b> – Valores do tamanho do grão ( $\phi$ ) em função da concentração de érbio. Fonte: Elaborada pela própria autora.....	55



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características dos reagentes precursores utilizados na preparação das amostras	33
<b>Tabela 2</b> – Descrição das amostras obtidas com as respectivas nomenclaturas utilizadas para cada composição.....	34
<b>Tabela 3</b> – Tamanho dos cristalitos e microdeformações das composições estudadas obtidos pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. ....	51
<b>Tabela 4</b> – Valores dos tamanhos médios dos grãos ( $\phi$ ), obtidos para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005. ....	53

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1. SISTEMAS FERROELÉTRICOS E SUAS PROPRIEDADES .....	13
1.1.1. Contexto Histórico.....	13
1.1.2. Ferroeletricidade.....	14
1.1.3. Domínios Ferroelétricos .....	16
1.1.4. Curva de Histerese Ferroelétrica.....	17
1.1.5. Estrutura Perovskita.....	18
1.1.6. Transição de fases nos materiais ferroelétricos.....	21
1.1.7. Aplicações dos materiais ferroelétricos .....	24
1.2. O TITANATO DE BÁRIO (BaTiO <sub>3</sub> ).....	24
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
2.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO .....	29
2.2.1. Reação de Estado Sólido .....	29
2.2.2. Método de Pechini .....	30
2.2. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE Ba <sub>1-x</sub> Er <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	32
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	37
2.3.1. Difração de Raios-X (DRX).....	37
2.3.2. Microdeformação e tamanho do Cristalito .....	39
2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
3.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	46
3.1.1. Difração de Raios-X.....	46
3.1.2. Análise do tamanho do cristalito e das microdeformações pelo método de Williamson-Hall .....	50
3.2. PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS .....	53
4. CONCLUSÕES.....	56
5. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## INTRODUÇÃO

Após a descoberta dos materiais ferroelétricos, muitos estudos têm sido feitos pela comunidade científica nessa área ao longo das últimas duas décadas, devido às excelentes propriedades físicas que esses materiais possuem e que, conseqüentemente, favorecem para um enorme potencial em diversas aplicações nas indústrias tecnológicas. Dentre essas aplicações ressaltam-se algumas, tais como o uso em dispositivos eletrônicos, por exemplo, capacitores, transdutores piezoelétricos, sensores piroelétricos, memórias, entre outros [1]. Há alguns materiais ferroelétricos que têm sido intensamente estudados como o titanato de bário (BT), titanato de chumbo (PT) e zirconato-titanato de chumbo (PZT) por exibirem, além da ferroeletricidade, ótimas propriedades dielétricas, piezoelétricas e piroelétricas [2]. Além disso, modificando as estruturas desses materiais com elementos dopantes, não só pode acontecer uma potencialização dessas propriedades, mas também podem manifestar outras como, por exemplo, a semicondutividade [3].

O titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) é o material ferroelétrico conhecido com estrutura perovskita mais comum, dentro do mercado de componentes eletrônicos, devido às excelentes propriedades físicas que manifesta, em particular, a alta permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas, tornando-se atraente durante várias décadas para o interesse científico e comercial [4]. Dentre o grande número de trabalhos sobre o sistema BT reportados na literatura muitos são associados à vasta gama de aplicações para a indústria eletroeletrônica, dentre as quais se destacam o uso em dispositivos para capacitores cerâmicos multicamadas, memórias dinâmicas de acesso aleatório em circuitos integrados, termistores, entre outros [5]. A dopagem do  $\text{BaTiO}_3$  com íons doadores implica na mudança de algumas propriedades físicas, e especialmente os íons de terras-raras, como érbio (Er), por exemplo, que desenvolve propriedades ópticas [6]. Tais mudanças conduzem o material a comportamentos anômalos em determinados parâmetros físicos, cuja natureza ainda não tem sido muito esclarecida, embora muitos trabalhos tenham se empenhado para tentar justificar tais efeitos.

Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho é estudar e analisar as propriedades físicas (em particular, estruturais e microestruturais) de eletro-cerâmicas ferroelétricas baseadas em BT dopadas com Er para diferentes concentrações. Assim, tendo como a finalidade de compreender e explicar alguns desses comportamentos anômalos produzidos por este material, e levando em consideração que o controle das microestruturas é importante para a otimização

das propriedades elétricas dos materiais ferroelétricos, este trabalho está dividido na seguinte sequência:

O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a fundamentação teórica dos materiais ferroelétricos, o qual compreende o contexto histórico da ferroeletricidade, discutindo suas propriedades, características e os fenômenos atribuídos a esses materiais. Além disso é abordada a estrutura cristalina perovskita e a influência da temperatura nas transições de fases, relacionando-as com a permissividade dielétrica. Por fim, são apresentadas algumas aplicações dos materiais ferroelétricos e em particular, se apresenta uma abordagem geral para o sistema titanato de bário e suas principais características.

No capítulo 2 se descreve brevemente o procedimento experimental para a obtenção das cerâmicas estudadas, com intuito de entender os processos da síntese usando o Método de Pechini, bem como as etapas de calcinação, prensagem e sinterização. Após, há uma breve explicação das técnicas de caracterização usadas para estudar as estruturas e microestruturas do material formado, tais como, Difração de Raios-X (DRX), Modelo de Scherrer, Método de Williamson-Hall e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Já no capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e as discussões analisadas, retratando as propriedades estruturais e microestruturais do BaTiO<sub>3</sub> dopado com cinco concentrações diferentes de Er, afim de um melhor entendimento sobre o comportamento dessas estruturas, através das teorias estudadas abordadas na literatura. As conclusões e considerações finais são apresentadas no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 as perspectivas futuras são apresentadas seguidas das referências bibliográficas utilizadas na composição deste trabalho.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. SISTEMAS FERROELÉTRICOS E SUAS PROPRIEDADES

### 1.1.1. Contexto Histórico

Em 1920 na cidade de La Rochelle, França, Joseph Valasek estava estudando cristais de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$ ) encontrados na natureza, conhecido como “sal de Rochelle”, quando percebeu um comportamento intrigante no material. Ele observou que quando aplicava um campo elétrico externo, a direção da polarização espontânea do composto poderia ser revertida. Através das observações, percebeu-se que as propriedades dielétricas deste cristal, eram muito semelhantes com a natureza das propriedades dos materiais ferromagnéticos. Então, por analogia com o magnetismo, o fenômeno descoberto foi chamado de ferroeletricidade [7].

Precedentemente à descoberta da ferroeletricidade, em 1880, os irmãos Curie (Jacques e Pierre) ao estudarem os efeitos da pressão sobre a geração de carga elétrica em materiais como quartzo, turmalina, blenda de zinco e o próprio sal de Rochelle, observaram que ao sofrerem uma tensão mecânica, estes cristais geravam uma polarização elétrica espontânea, fenômeno que ficou conhecido como piezoeletricidade [2]. Posteriormente, com os avanços das pesquisas, os irmãos Curie descobriram que estes mesmos cristais piezoelétricos também desenvolviam a polarização com dependência térmica, identificando esta nova classe de materiais como piroelétricos [7].

O sal de Rochelle era o único composto conhecido que possuía o efeito da ferroeletricidade e perdurou por mais de uma década, até 1933, quando começaram as explicações teóricas do fenômeno [7]. Este material era e é até hoje, um dos mais complexos ferroelétricos conhecidos. Dessa forma, como a ferroeletricidade permite muitas aplicações, foi no período da Segunda Guerra Mundial que levaram pesquisadores a descobrirem novos materiais ferroelétricos com uma menor complexidade [7]. Neste contexto, em 1945 foi descoberto o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$  ou BT) caracterizado por uma alta simplicidade do ponto de vista estrutural, constituído por apenas cinco átomos na célula unitária formando uma estrutura chamada de perovskita. Dentre as principais vantagens, encontra-se o fato de possuir uma alta permissividade dielétrica, quimicamente e mecanicamente estável, além de ser ferroelétrico em temperatura ambiente, o que facilita a sintetização e um maior número de aplicações do

material, o qual gerou vários novos caminhos para a ciência. Logo, o BT se tornou rapidamente o material ferroelétrico mais popular e o que talvez, tem sido mais estudado intensivamente ao longo dos últimos 60 anos [7].

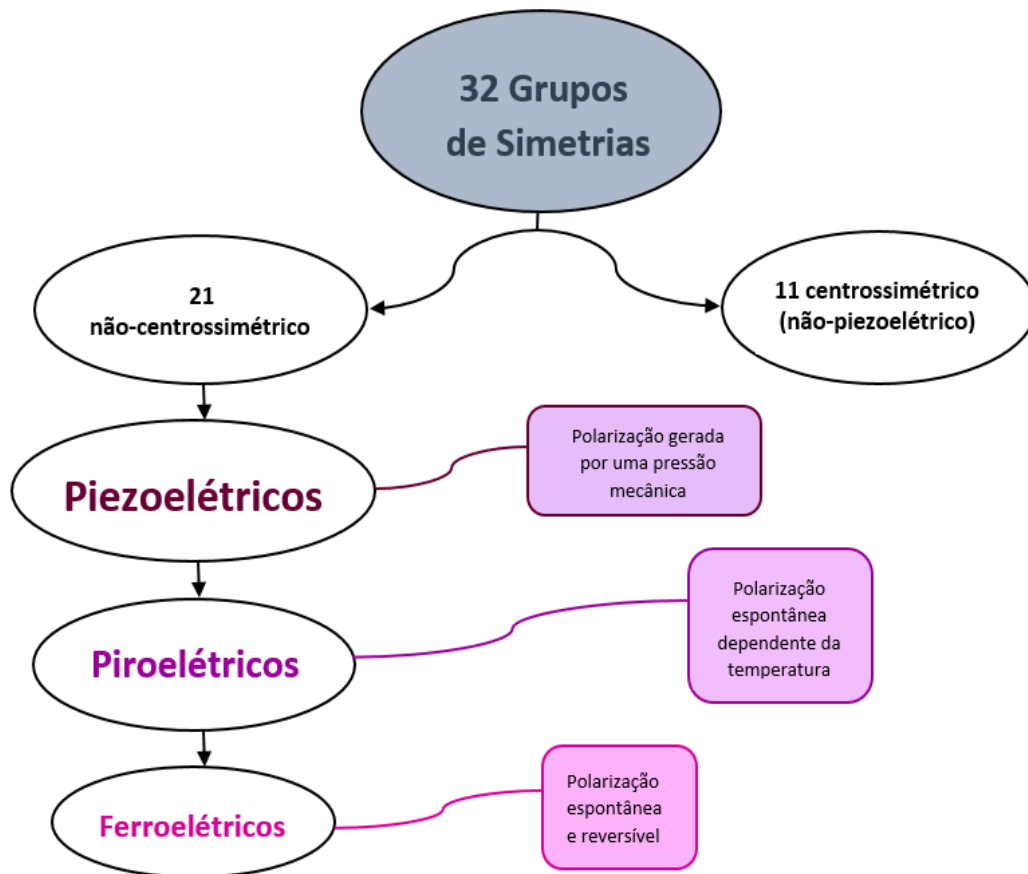
Atualmente, já foram descobertos muitos outros materiais com este fenômeno e os mais conhecidos, e que são mais investigados hoje em dia, além do BT, são o titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ; ST), zirconato de chumbo ( $\text{PbZr}_3$ ; PZ) e titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ; PT) que juntos resultam no sistema titanato-zirconato de chumbo ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ; PZT), entre outros [1]. A fim de modificar e intensificar as propriedades físicas para aplicações específicas usa-se dopantes, tendo como exemplo o sistema titanato de bário modificado com érbio (BET), o qual exibe as propriedades ópticas [6]. Embora já tenha aproximadamente um século de pesquisas e estudos dos materiais ferroelétricos, ainda há uma série de comportamentos anômalos em suas propriedades físicas que precisam ser compreendidos e explicados. Sendo assim, serão abordados nas próximas seções, tópicos com as propriedades físicas mais relevantes para um melhor entendimento sobre os aspectos teóricos do sistema estudado.

### *1.1.2. Ferroeletricidade*

A ferroeletricidade é uma propriedade física que alguns materiais possuem, cuja principal característica é apresentar polarização elétrica espontânea, ou seja, uma polarização na ausência de campo elétrico [8], cuja direção pode ser invertida (ou revertida) quando aplicado um campo elétrico externo em outra direção [1,2]. Os ferroelétricos são análogos dielétricos aos materiais ferromagnéticos pelo fato de apresentarem aspectos fenomenológicos idênticos ao ferromagnetismo, como por exemplo, o ciclo de histerese, onde observa-se a dependência não linear da polarização (ou magnetização para o segundo caso) em função do campo elétrico externo aplicado [8]. Ambos os fenômenos se manifestam abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie, acima da qual, os materiais perdem suas propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas [9].

Do ponto de vista estrutural, todos os cristais podem ser divididos em 32 diferentes grupos pontuais de simetria, e estes grupos podem ser subdivididos em 7 sub-grupos de sistemas cristalográficos, que são eles: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. Dos 32 grupos pontuais de simetria, 21 possuem estrutura não-centrossimétrica e 11 são centrossimétricas. Desta forma, o grupo dos materiais dielétricos abrangem os piezoelétricos, onde 20 classes com essa propriedade fazem parte deste grupo.

Dos não-centrossimétricos, um subgrupo inclui dos materiais piroelétricos, caracterizados por uma variação da polarização com a temperatura, que por sua vez, contém um outro subgrupo menor, conhecido como ferroelétricos [1,3]. Estas representações são mostradas na figura 1.

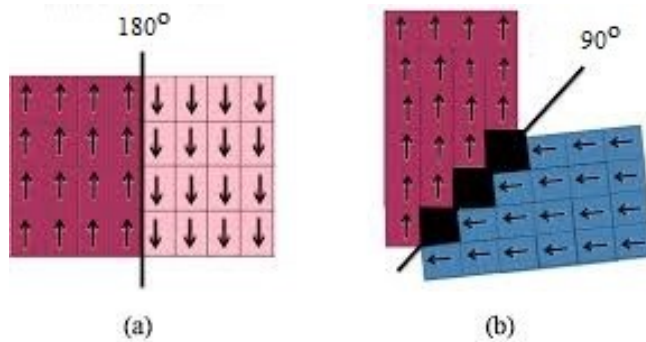


**Figura 1** – Representação da relação entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte: Elaborada pela própria autora.

Portanto, os ferroelétricos são materiais dielétricos (ou isolantes), isto é, que não conduzem a eletricidade e apresentam simultaneamente as propriedades piezoelétricas e piroelétricas, porém, nem todos os piezoelétricos são piroelétricos e ferroelétricos e também não são todos os piroelétricos que são ferroelétricos [10]. Assim, as principais características e aplicações dos materiais ferroelétricos, seguido das propriedades do sistema titanato de bário, serão abordadas nos próximos tópicos.

### 1.1.3. Domínios Ferroelétricos

Os domínios ferroelétricos são regiões do material onde todos os dipolos estão orientados na mesma direção, de modo que apresentam uma polarização espontânea uniforme, ou seja, todos os dipolos de uma determinada região se encontram alinhados na mesma direção, enquanto que em outras regiões, até mesmo em domínios adjacentes, a polarização tem sentidos diferentes. Os contornos, ou fronteiras, que separam um domínio do outro são chamadas de paredes de domínios [1,2]. Na figura 2 são observados os domínios com polarizações em diferentes orientações. Tem-se que as paredes que separam domínios com polarização espontânea em direções opostas são chamadas paredes de  $180^\circ$  e é mostrado na figura 2(a), enquanto para as paredes que separam regiões com polarização espontânea cuja orientação é perpendicular de uma em relação a outra, são chamadas paredes de  $90^\circ$  e está representado na figura 2(b). As regiões entre um domínio e outro onde se encontram os átomos que estão sofrendo transições nos ângulos, ou seja, estão em processo de reorientação das direções das polarizações, não estão com as direções bem definidas e devido a isso, são representadas pelas regiões escuras na imagem da figura 2(b).



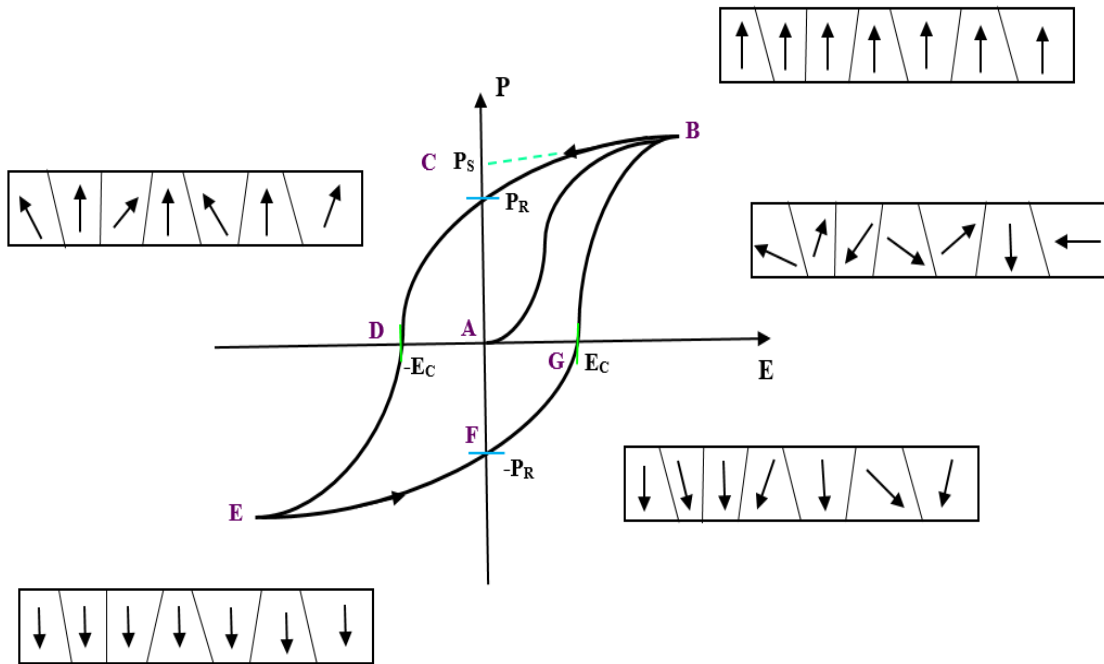
**Figura 2** – Representação esquemática das orientações dos domínios ferroelétricos macroscópicos. Fonte: Adaptada de POTNIS, 2011 [11].

Os domínios são formados por mudanças nas forças eletrostáticas agindo sobre o cristal em torno da temperatura de Curie, processo no qual ocorre o resfriamento na passagem da fase paraelétrica para a ferroelétrica. Outra explicação para a formação dos domínios é pelos defeitos e tensões internas na estrutura cristalina [2].



#### 1.1.4. Curva de Histerese Ferroelétrica

Os materiais ferroelétricos diferem dos demais dielétricos polares pelo fato de apresentarem uma polarização espontânea e principalmente pela característica de que a direção do vetor polarização pode ser modificada sob a ação de um campo elétrico externo alternado. Além disso, os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico, diferentemente dos materiais dielétricos “convencionais”, nos quais a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado. Este efeito é conhecido como ciclo (ou curva) de histerese [12]. O comportamento da curva de histerese típica de um material ferroelétrico descrevendo a dependência de  $P$  vs  $E$  é mostrado na figura 3.



**Figura 3** – Representação de um ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico, dada pela dependência não linear da polarização com o campo elétrico aplicado. Fonte: Elaborado pela própria autora.

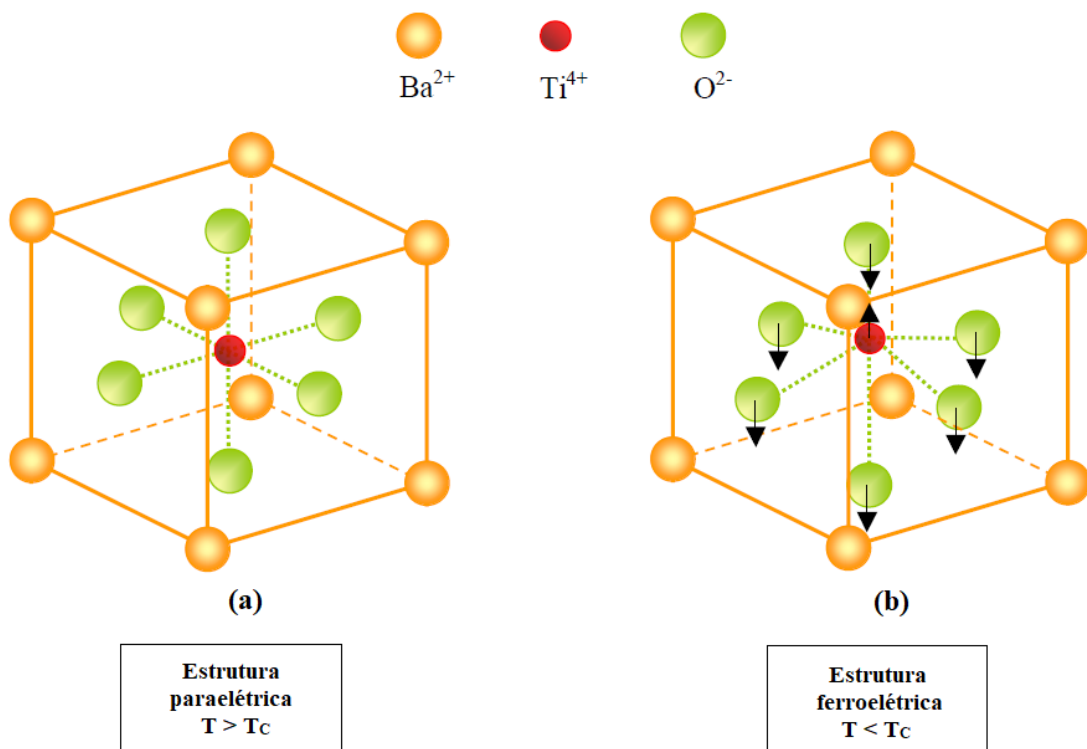
No estado inicial, sem a aplicação do campo elétrico ( $\vec{E}$ ), o material se encontra no estado virgem apresentando os domínios (ou dipolos) orientados aleatoriamente, de forma que não há polarização ( $\vec{P}$ ) (ponto A) macroscópica. Mesmo o material ferroelétrico já possuir polarização espontânea sem aplicação do campo elétrico, inicialmente ela é nula, pois somando todas as

direções dos vetores de polarização dos domínios, ou seja, a polarização macroscópica do material, é zero no seu estado virgem. Então, ao aplicar um campo elétrico alternado de baixa intensidade, uma parcela dos domínios começa a se orientar linearmente de acordo com a direção do  $\vec{E}$  aplicado. Isto ocorre, principalmente, devido ao campo de polarização induzida, uma vez que o campo não é suficiente para fazer a orientação de todos os domínios. Sendo assim, na medida em que é aumentada a intensidade do  $\vec{E}$ , aumenta-se também, não linearmente (segmento AB), o número de domínios orientados, até a  $\vec{P}$  atingir um estado de saturação (ponto B) em altos valores de  $\vec{E}$ , onde a energia já é suficiente para orientar todos (ou quase todos) os dipolos na direção de  $\vec{E}$ . Ao reduzir o campo elétrico a zero, observa-se que uma pequena parcela dos domínios se desorienta, mas a grande maioria permanece ainda orientados permanentemente na configuração inicial (ponto C) e assim, nessas condições, o material exibe uma polarização remanescente ( $\vec{P}_R$ ). Extrapolando o trecho de saturação até o eixo da polarização (segmento BC), tem-se a polarização espontânea do material ( $\vec{P}_S$ ). A princípio, para um ferroelétrico perfeito, a polarização remanescente e a espontânea deveriam ter o mesmo valor, mas devido aos defeitos e impurezas do material, como vacâncias e poros, isso não acontece. Agora, para atingir o estado de polarização nula, aplica-se um campo elétrico na direção oposta ( $-\vec{E}$ ) e aumenta-se a intensidade até o ponto D, forçando os dipolos a mudarem de direção. Esse valor do campo, para o qual a  $\vec{P}$  do material é zero, é chamado de campo coercitivo ( $E_C$ ), que representa a energia necessária para despolarizar o material. Continuando a aumentar o  $-\vec{E}$ , causará um novo alinhamento dos domínios na direção oposta da anteriormente (ponto E) até o estado de saturação. Diminuindo novamente o campo elétrico até zero, ocorre novamente a polarização remanescente ( $-\vec{P}_R$ ), porém agora orientada no sentido contrário à anterior (ponto F). Por fim, invertendo a direção do campo mais uma vez, no sentido oposto ao de antes e aumentando a intensidade passando pelo campo coercitivo, mas agora na direção positiva, tem-se a polarização nula (ponto G) completando assim, o ciclo de histerese ferroelétrica [2, 12, 13, 14].

#### 1.1.5. Estrutura Perovskita

Dentre os tipos de estruturas cristalinas, há três que possuem a propriedade da ferroeletricidade, que são elas: Perovskita, Aurivillius e Tungstênio Bronze [15, 16]. Os ferroelétricos que têm sido talvez mais estudados, são aqueles que apresentam estrutura

perovskita ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , PZT, PMN, etc.) devido não só a sua simplicidade, mas também pela capacidade de intensificação das propriedades físicas do material, em relação às outras estruturas, o que gera um grande número de aplicações [17]. A estrutura perovskita, representada na figura 4 para o titanato de bário, possui uma fórmula química geral muito simples, dada na forma  $\text{ABO}_3$ , onde o sítio A recebe um íon metálico monovalente, divalente ou trivalente e o sítio B recebe outro cátion metálico tetra- ou pentavalente. Já o sítio O representa os íons de oxigênio. Observa-se pela figura 4(a), que os íons localizados no sítio A ocupam os vértices do cubo e possuem raios iônicos maiores do que os do sítio B que se localizam no centro do cubo e são íons menores. Os oxigênios ocupam o centro de cada face do cubo formando um octaedro com o íon do sítio B. É importante destacar que é através do deslocamento dos íons do centro dos octaedros que dá origem à ferroeletricidade nesses materiais, representado na figura 4(b) [7,18].



**Figura 4** – Representação de uma estrutura perovskita para o  $\text{BaTiO}_3$  mostrando as fases paraelétrica (a), com estrutura centrossimétrica, e ferroelétrica (b), não-centrossimétrica. Fonte: Adaptado de JULLIAN, 2002 [19].

Assim, quando o material é aquecido a uma temperatura acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ), a célula unitária da estrutura perovskita se torna cúbica e todos os íons passam a ter posições centrossimétricas dentro da célula unitária, tornando a estrutura paraelétrica, ou seja, tendo os centros das cargas positivas (cátions A e B) e negativas (ânions O) localizados em um mesmo ponto, não existindo dipolo elétrico e, conseqüentemente, o desaparecimento da polarização e da ferroeletricidade (figura 4(a)). Dessa forma, o sistema passa da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Por outro lado, abaixo da  $T_C$ , a estrutura estabelece um equilíbrio estável, onde ela torna-se não-centrossimétrica devido ao deslocamento do íon central do cubo, havendo a polarização espontânea e, portanto, o surgimento da fase ferroelétrica [10,19].

No entanto, materiais com a composição  $ABO_3$  podem se adaptar em diferentes formas no cristal dependendo do tamanho dos cátions nos sítios A e B e da interação deles com os octaedros de oxigênios [20]. Então, os raios iônicos dos íons localizados nos sítios A e B podem variar de acordo com o elemento dopante correspondente. Dessa forma, como há uma enorme variedade de cátions com diferentes raios iônicos que podem substituir estes íons na estrutura perovskita, Goldschmidt definiu um parâmetro que prevê a estabilidade da estrutura perovskita e qual formato é preferencialmente formado no cristal. Este parâmetro é chamado de fator de tolerância ( $t$ ) e é calculado através dos raios iônicos dos íons e definido pela equação (1.1).

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

Os parâmetros  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos dos cátions localizados no sítio A, no sítio B e do oxigênio (O), respectivamente. Em geral, fator de tolerância com valores de 0,9 a 1,0 abrange os materiais cuja a estrutura é cúbica ideal. Quando  $0,71 < t < 0,9$  a perovskita obtém os tetraedros inclinados. Para  $t > 1$ , existe um espaço muito grande disponível para os íons B ocuparem, o que favorece para a locomoção destes cátions dentro do octaedro e como consequência, a formação de dipolos elétricos, assim, a estrutura tende a ser ferroelétrica. Um exemplo é o  $BaTiO_3$ , cujo fator de tolerância é de  $t = 1,06$  [2,20,21]. Portanto, por vários aspectos, é esperado pelo fator de tolerância, que os íons grandes tendem a ocupar o sítio A e os íons menores tendem a se acomodarem no sítio B, porém, deve-se levar em consideração que alguns íons, mesmo sendo trivalentes, podem ocupar o sítio B na estrutura perovskita a partir de uma determinada concentração. Este efeito é denominado como anfoterismo [21].

A passagem da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, explicada neste tópico, é chamada de transição de fases e os materiais ferroelétricos possuem diferentes tipos de transições que serão abordadas com mais detalhes na próxima seção.

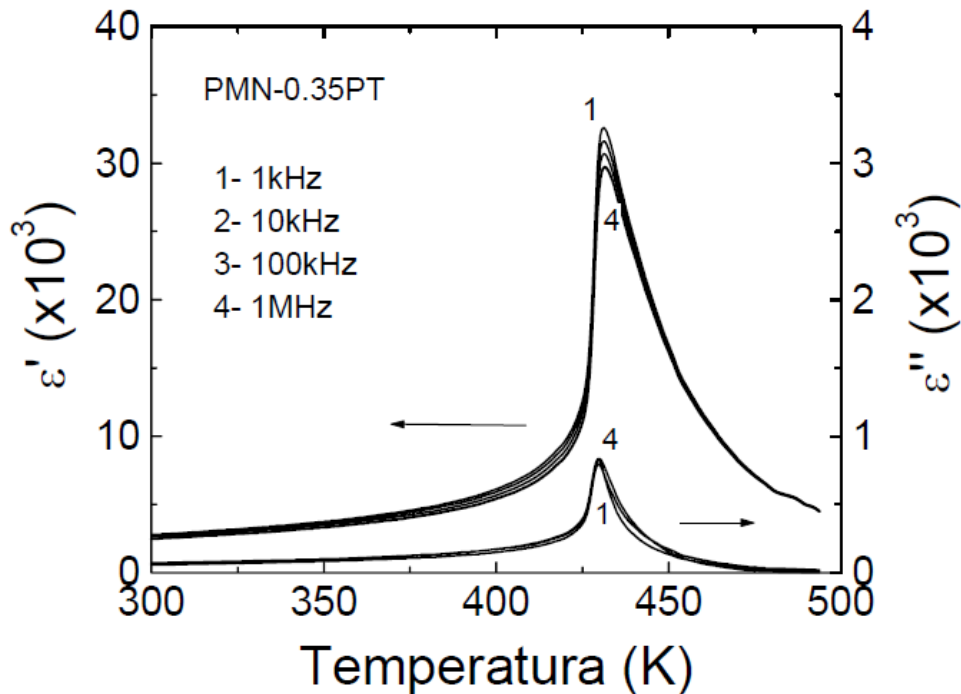
#### 1.1.6. *Transição de fases nos materiais ferroelétricos*

Os materiais ferroelétricos passam por uma transição de fases que está relacionada com uma mudança na simetria da célula unitária do cristal [22]. Com isso, esses materiais podem ser classificados, atendendo ao tipo de transição de fases, em duas formas: ferroelétricos “normais” e “relaxores”. Essa transição, em ambos os casos, ocorre em temperaturas características e é seguida pela dependência da amplitude da polarização elétrica  $e/$  ou modificação na sua orientação. Os ferroelétricos “normais”, como o  $\text{BaTiO}_3$  e o  $\text{PbTiO}_3$  (titanato de chumbo), são caracterizados por apresentarem transição entre as fases ferroelétrica (não-centrossimétrica) para a paraelétrica (centrossimétrica) em temperaturas muito bem definidas [22]. Essa temperatura no qual ocorre a transição de fases é chamada de temperatura de Curie ( $T_C$ ), como já mencionado na seção anterior. Especificamente, bem próximo da  $T_C$ , onde há uma mudança da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, ocorrem mudanças na estrutura do cristal ferroelétrico e surgem algumas anomalias; por exemplo, a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta um pico estreito bem definido e assume seu valor máximo ( $\sim T_m$ ). Já a curva da polarização espontânea em função da temperatura, decai a zero abruptamente nessa mesma temperatura [2,18]. Para os ferroelétricos “normais”, a permissividade dielétrica obedece a lei de Curie-Weiss, dada pela equação (1.2), onde  $C$  é conhecida como constante de Curie-Weiss,  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $T_0$  é a temperatura de Curie-Weiss (K),  $\epsilon_r$  a permissividade dielétrica relativa (ou constante dielétrica) e  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica no vácuo [2,19].

$$\epsilon_r = \frac{C}{T-T_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.2)$$

É interessante ressaltar que a curva da parte imaginária ( $\epsilon''$ ) da  $\epsilon$ , na qual estão contidas as perdas de energias do sistema que estão relacionadas com a reorientação da polarização espontânea e conseqüentemente ao movimento das paredes dos domínios, também apresenta a mesma anomalia em  $T_C$ , tendo seus valores máximos nessa temperatura. Outro fator importante que se deve abordar, é o fato de que nos ferroelétricos “normais” a temperatura de máxima

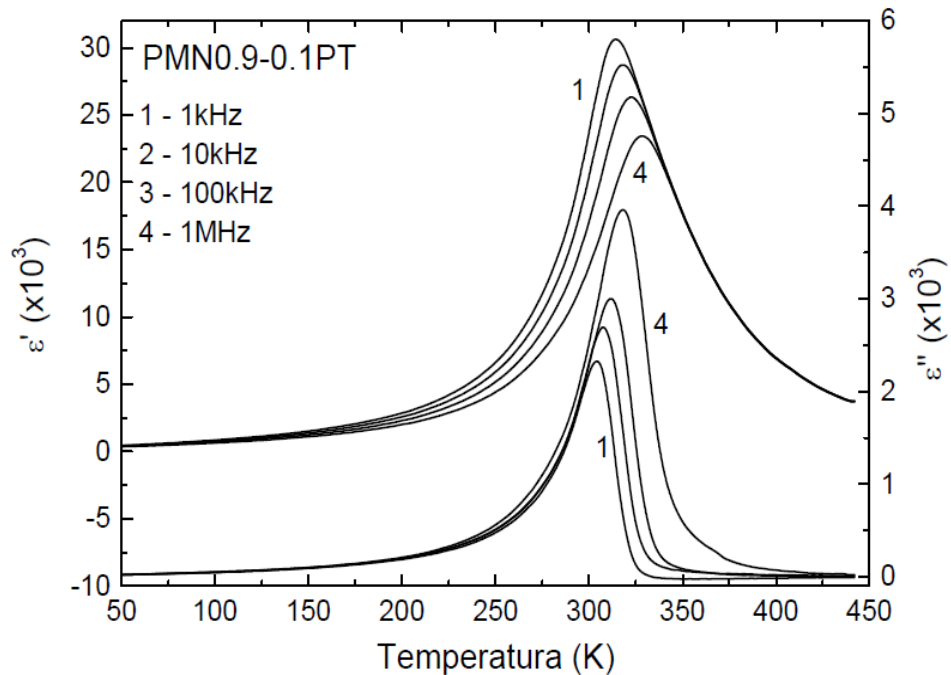
permissividade dielétrica ( $T_m$ ) coincide com a  $T_C$  e não apresenta variação (ou dependência) com a frequência do campo elétrico aplicado. Estes comportamentos podem ser observados na figura 5, para o sistema ferroelétrico PMN-PT.



**Figura 5** - Comportamento das componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência do campo para o sistema ferroelétrico “normal” PMN-PT.

Fonte: GUERRA, 2004 [18].

Em contrapartida, os ferroelétricos “relaxores” manifestam alguns aspectos peculiares diferentes que os distinguem fortemente dos ferroelétricos “normais”. A principal característica presente nestes materiais é a chamada *transição de fase difusa* (TFD), a qual é caracterizada pela transição de fase se estender em uma ampla faixa de temperatura distribuída em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ), diferentemente dos “normais” onde a transição ocorria na  $T_C$  [18]. Outro fator interessante dos “relaxores” é que a curva da permissividade dielétrica com a temperatura, evidencia uma forte dependência com a frequência do campo elétrico aplicado para temperaturas abaixo de  $T_m$ , demonstrando um deslocamento grande de ambas as partes, real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ), da  $\epsilon$  dentro da região de TFD [18,22]. Esta dispersão ocorre de maneiras distintas nas curvas da permissividade dielétrica, como é mostrado na figura 6, para o mesmo sistema ferroelétrico PMN-PT, mas agora apresentando comportamento relaxor.



**Figura 6** – Comportamento das componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência do campo para o sistema ferroelétrico “relaxor” PMN-PT.

Fonte: GUERRA, 2004 [18].

Devido aos fatores abordados, conforme visto na figura 6, pode-se observar um pico largo no máximo da permissividade dielétrica que se desloca com o aumento da frequência do campo aplicado. Percebe-se que na parte real, à medida que aumenta a frequência, a dispersão do pico acontece desde temperaturas inferiores à  $T_m$ , enquanto que na parte imaginária, a dispersão é verificada para regiões de temperaturas acima daquelas na qual a curva  $\epsilon''$  versus  $T$  apresenta seu maior valor ( $T_m'$ ). Ainda, observa-se que com o aumento da frequência, dentro da região de dispersão dielétrica, os valores de  $\epsilon'$  diminuem enquanto os valores de  $\epsilon''$ ,  $T_m$  e  $T_m'$  aumentam. Dessa forma, pode-se dizer que os ferroelétricos relaxores apresentam um intervalo de transição de fases e não uma temperatura específica de transição, sendo  $T_C \neq T_m$ . A origem da transição de fase difusa, assim como do comportamento relaxor, têm sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas, e a causa tem sido relacionada com as características estruturais associadas principalmente com flutuações na composição [22].

### 1.1.7. Aplicações dos materiais ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos têm sido um dos mais utilizados para desenvolvimento de dispositivos nas comunidades industriais, principalmente eletrônicas. Por causa da grande variedade de propriedades físicas interessantes nesses materiais, eles se tornaram particularmente adequados para uma numerosa gama de aplicações, facilitando e inovando a vida diária da sociedade. Uma categoria, é a fabricação de capacitores dielétricos de alta qualidade devido os altos valores da permissividade dielétrica que são essenciais para dispositivos eletrônicos [1]. Outra aplicação é em memórias não voláteis com uma alta eficiência em computadores, onde a resposta da polarização reversível com o campo elétrico alternado é fundamental nesses aparelhos [7, 23]. Para a propriedade de piezoeletricidade, tem-se aplicações em transdutores eletromecânicos, atuadores e motores ultrassônicos, onde a  $T_c$  em temperatura ambiente e altas constantes piezoeletricas são indispensáveis para um bom funcionamento desses dispositivos [3]. Já as propriedades piroelétricas intrínsecas nesses materiais, são usadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha em muitos locais cotidianos [12]. Outra propriedade importante dos ferroelétricos é a modulação da luz, que com o avanço dos *lasers*, estes materiais se tornaram fortes candidatos com uma alta polarizabilidade não linear em altas frequências ópticas para a geração do segundo harmônico, favorecendo inúmeras aplicações no campo da óptica [10]. Portanto, o interesse da comunidade científica nos estudos das propriedades físicas dos materiais ferroelétricos tem grande importância pelas incontáveis possibilidades de aplicações práticas que eles oferecem.

## 1.2. O TITANATO DE BÁRIO ( $BaTiO_3$ )

Neste tópico será apresentada uma revisão da literatura do sistema  $BaTiO_3$ , sendo o objeto de estudo deste trabalho, abordando as principais características do material, bem como suas propriedades. O titanato de bário foi a primeira cerâmica com estrutura perovskita a ter suas propriedades físicas e químicas estudadas [12]. As propriedades dielétricas e piezoeletricas do  $BaTiO_3$  foram descobertas em amostras cerâmicas por estudos independentes nos EUA, Japão e na Rússia, em 1943 e a ferroeletricidade em 1945-1946 [2]. Devido às excelentes propriedades físicas exibidas, em particular as dielétricas (alta permissividade dielétrica e baixas perdas dielétricas), tornam a eletro-cerâmica de BT, o ferroelétrico “normal” mais pesquisado e

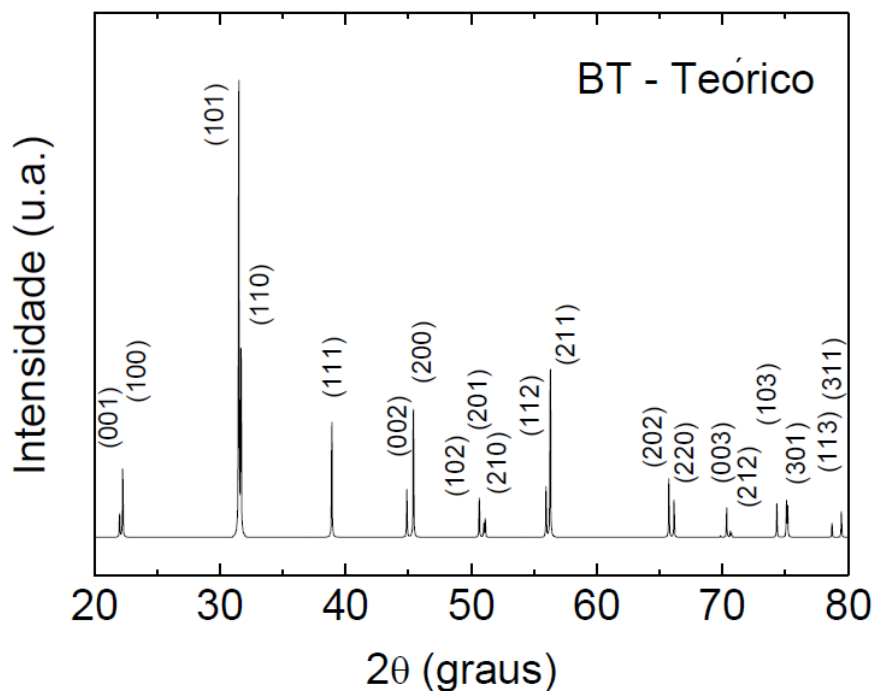


utilizado pela comunidade científica até os dias de hoje, permitindo diversas aplicações como, principalmente, em capacitores, e muitos outros dispositivos eletrônicos [24]. Por outro lado, há um enorme interesse em fazer modificações no composto do BT com íons iso- e/ou heterovalentes, pois ampliam o número de aplicações desses materiais, tais como dispositivos semicondutores [24] e em óptica [6]. Dessa forma, há dois tipos de dopantes que podem ser adicionados na estrutura do BaTiO<sub>3</sub>; um deles são os íons com maior raio iônico e de valência igual ou inferior a 3+ que são substituídos no sítio do Ba<sup>2+</sup>, e o outro são íons de menor raio iônico e valência igual a 4+ ou maior, os quais são introduzidos no sítio do Ti<sup>4+</sup>. Porém alguns íons de terras-raras, como Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup>, mostram comportamento anfotérico, isto é, significa que há possibilidades de ocuparem ambos os sítios na estrutura do BT [5]. Várias pesquisas com matrizes de BaTiO<sub>3</sub> modificadas, já foram reportados na literatura [25-27], onde atraem bastante atenção por causa dos efeitos anômalos que são observados pela dopagem com íons de terras-raras doadores, promovendo características peculiares em suas propriedades elétricas e dielétricas, que ainda não são muito bem compreendidas [5, 27, 28]. A adição desses elementos dopantes na estrutura perovskita do titanato de bário causam deformações estruturais e formação de defeitos, os quais promovem as consideráveis mudanças nas propriedades físicas [8].

Nos sistemas cristalinos iônicos, tais como cerâmicas, o transporte das cargas está ligado a defeitos químicos. Os defeitos podem resultar em um aumento no campo coercitivo ou em uma polarização interna, se os dipolos dos defeitos tiverem a mesma orientação [19]. Um dos defeitos que mais chamam a atenção dos pesquisadores, são as vacâncias (ou buracos) causadas quando o sistema recebe dopantes de íons terras-raras (lantanídeos = Ln<sup>3+</sup>), que possuem maior valência à do íon Ba<sup>2+</sup>, e são chamados de íons doadores. As vacâncias são buracos formados na rede cristalina quando um íon sai da sua posição atômica devido um aumento na energia térmica no cristal. A diferença de cargas geradas pelos íons lantanídeos adicionados na matriz do BT é compensada pela criação de vacâncias de determinados elementos que são responsáveis por um novo efeito no material, relacionado à condução [29]. Portanto, a formação desses buracos na rede, é para eliminar o desequilíbrio que os íons de maior valência causaram, e manter a neutralização da carga na estrutura perovskita. Além da criação de vacâncias, ocorrem também outras modificações estruturais (deformações) devido ao processo de dopagem, os quais tanto o tipo de dopante quanto sua quantidade, influenciam nas mudanças, como alteração na temperatura de Curie do material e outros fatores [17]. Algumas propriedades importantes dos cristais dependem tanto das imperfeições como do sítio hospedeiro, como por exemplo, a

condutividade de alguns semicondutores se deve pelas impurezas presentes no cristal [8], como é o caso do BaTiO<sub>3</sub> que é um material isolante sendo eletricamente neutro em seu estado puro, mas a dopagem na estrutura perovskita, causa mudança nas propriedades eletrônicas, produzindo assim, modificações estruturais e a criação de defeitos, os quais uma das consequências é o surgimento da condução na cerâmica policristalina [8].

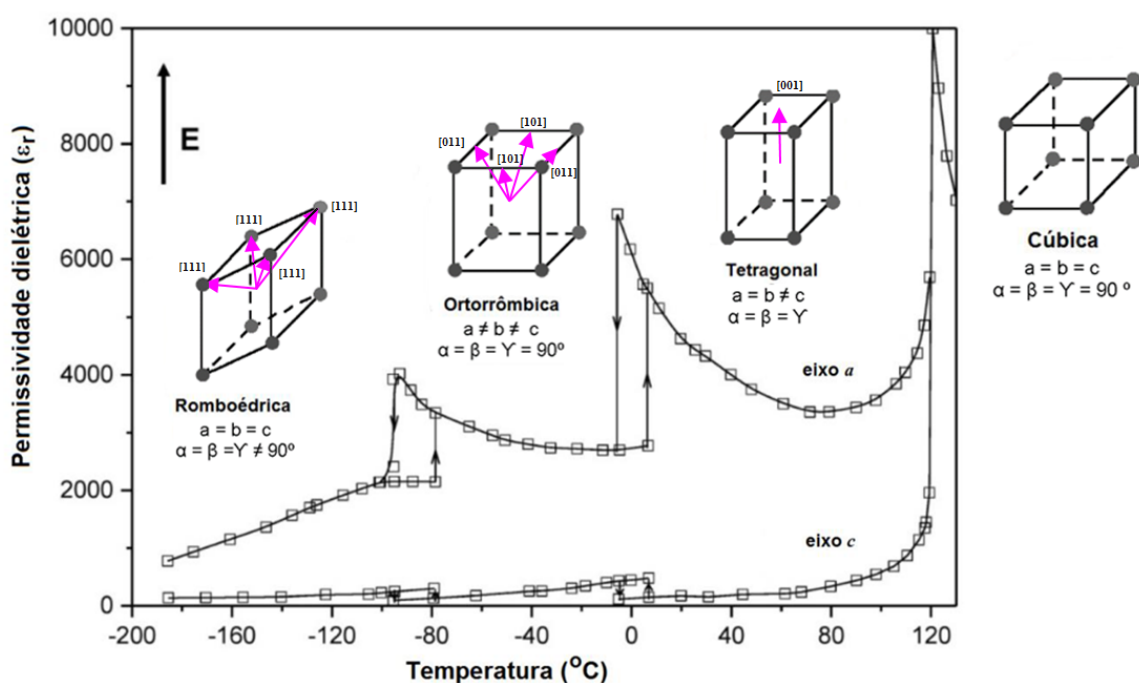
Conforme apontado anteriormente, o BaTiO<sub>3</sub> possui uma estrutura perovskita, onde os íons Ba<sup>2+</sup> e Ti<sup>4+</sup> se localizam nos sítios A e B, respectivamente, como já apresentado na figura 4. Para temperaturas de  $5^{\circ}\text{C} \leq T < 120^{\circ}\text{C}$ , o material apresenta a fase ferroelétrica com uma simetria tetragonal [24]. A figura 7 apresenta o padrão de difração de raios-X para o BT na fase tetragonal, obtido à temperatura ambiente, o qual foi retirado do Portal de Pesquisa da CAPES com a ficha cristalográfica ICSD- 67520 [30]. Na figura são mostrados todos os principais picos de difração e identificados com seus respectivos planos de reflexão (*hkl*), para mais adiante, ser comparado com os resultados obtidos neste trabalho.



**Figura 7** – Padrão de difração de raios-X para a cerâmica de BaTiO<sub>3</sub>. Fonte: BUTTNER, 1992 [30].

Entende-se que o volume da célula unitária da estrutura perovskita do BaTiO<sub>3</sub> se dá pela presença dos cátions de tamanho grande (Ba<sup>2+</sup>) localizados no sítio de número de coordenação 12, ou seja, os primeiros vizinhos de cada íon de bário são 12 oxigênios [14]. Estes fatores desempenham um grande volume no octaedro de oxigênio, que comparado ao pequeno tamanho

dos íons  $Ti^{4+}$ , se tornam instáveis na posição central do cubo, facilitando seus deslocamentos dos centros de simetrias. Quando um campo elétrico é aplicado, os íons de titânio podem mudar suas posições aleatórias para alinhadas e com isso, resulta em uma alta polarização volumétrica e uma alta constante dielétrica [14]. Entretanto, essa movimentação origina distorções cristalográficas na estrutura de modo que o vetor momento de dipolo elétrico de cada célula unitária seja afetado fortemente pela temperatura, provocando então, uma mudança na simetria do sistema cristalino. Dessa forma, há três transições de estruturas cristalinas do titanato de bário que possuem a ferroeletricidade, são elas: tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, as quais são visualizadas na figura 8, e estão relacionadas com a permissividade dielétrica e a temperatura.



**Figura 8** – Representação da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e as diferentes simetrias estruturais: cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica da célula unitária da estrutura perovskita do  $BaTiO_3$ , ambas em função da temperatura. Fonte: Adaptada de VILLAFUERTE-CASTREJÓN, 2016 [31].

Observa-se que, acima da temperatura de transição de fases ( $T_C$ ), a qual está em torno de 120°C para o BT, ocorre um pico na permissividade dielétrica pelo fato da máxima variação da polarização nessa temperatura, e então a estrutura sofre uma transição para a fase cúbica, pois a vibração térmica dos dipolos é tão alta que o centro de cargas dos íons  $Ti^{4+}$  e  $O^{2-}$  irão coincidir e os dipolos irão desaparecer, tornando o material paraelétrico [14], como já explicado na seção

1.1.5. A medida que diminui a temperatura, abaixo da  $T_C$ , ocorre a transição da fase cúbica para a tetragonal, permanecendo nessa estrutura na faixa de  $120^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}$ . O  $\text{Ti}^{4+}$  se desloca para fora do seu centro em direção vertical, mudando seu centro de simetria com o dos oxigênios e alongando a célula unitária em um eixo (c), com o momento dipolar alinhado na direção [001]; logo, o dipolo se forma e o material passa a ter propriedades ferroelétricas [14]. Os deslocamentos dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  serão os mesmos para todas as células unitárias contidas em um determinado volume, chamado de domínio. Para as temperaturas de  $5^\circ\text{C}$  a  $-90^\circ\text{C}$ , os dipolos se reorientam na direção não diagonal da face frontal com o eixo polar na direção [011] ou [101] e a estrutura passa a ter uma simetria estável ortorrômbica, a qual também é ferroelétrica. Já para temperaturas abaixo de  $-90^\circ\text{C}$ , a estrutura passa a ter simetria romboédrica formada pelo alargamento da célula unitária ao longo da diagonal principal com o eixo polar orientado na direção [111] [10].

Como pode-se observar pela figura 8, a permissividade dielétrica do BT tem altos valores, o que, justamente, é uma das principais características desse material. Em temperatura ambiente, foram encontrados valores de  $\epsilon_r$  entre 1500 e 2000 para grãos grossos ( $\geq 10\mu\text{m}$ ) de  $\text{BaTiO}_3$ , enquanto que para grãos mais finos ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), foram encontrados valores de  $\epsilon_r$  entre 3500 e 6000. Essa diferença se dá por causa das tensões internas dos grãos finos serem maiores que no material com grãos grossos, o que gera uma maior permissividade à temperatura ambiente [14].

No próximo capítulo serão abordados os procedimentos experimentais, incluindo o método de sínteses para a preparação das amostras, bem como as caracterizações que foram feitas para o estudo do material em questão deste trabalho.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO

Vários métodos de sínteses de materiais foram descobertos e várias rotas alternativas, referentes aos métodos já existentes, têm sido desenvolvidas e/ou aprimoradas ao longo das últimas décadas para a produção do BaTiO<sub>3</sub> [32-34] e para melhorar suas propriedades estruturais, elétricas e dielétricas, através da inclusão de elementos de dopagens nos sítios A e/ou B. Tem-se que, as propriedades físico-químicas em um material cerâmico dependem, em grande parte, das características originais da composição química dos pós utilizados como precursores e também dos processos de produção do material com o intuito de melhorias na funcionalidade e no desempenho [35,36]. Há alguns métodos para a obtenção das cerâmicas, mas o que talvez seja mais usual, é o que envolve reações no estado sólido, cujo objetivo é a formação de pós no estado final do material. Porém, existem algumas desvantagens desse método, sendo a maior delas, o uso de altas temperaturas para ocorrerem as reações, o que gera altos custos [31]. No entanto, em comparação ao convencional estado sólido e outros métodos de síntese, há vantagens significativas no método de Pechini, como por exemplo, uma maior possibilidade na obtenção de pós em escala manométrica, melhor homogeneização e densidade dos grãos, e ainda os processos incluem temperaturas mais baixas, o que torna o método com ótimo potencial para obtenção dos materiais com propriedades otimizadas [24]. Portanto neste capítulo, será apresentado a teoria dos dois métodos, dando um enfoque maior no método de Pechini, o qual foi empregado neste trabalho para a síntese das cerâmicas.

#### 2.2.1. *Reação de Estado Sólido*

O método de reação de estado sólido (RES), conhecido também como método cerâmico convencional, é um dos mais antigos no que se refere à síntese de materiais cerâmicos e provavelmente o mais utilizado. Este método envolve reações no estado sólido, envolvendo processos de mistura e moagem de precursores na forma de óxidos metálicos (ou sais e carbonatos), em proporções estequiométricas desejáveis e expostos a um tratamento térmico em elevadas temperaturas. Devido à essas condições de altas temperaturas, ocorre um crescimento no tamanho dos grãos, favorecendo a obtenção de partículas grandes, o qual apresentam baixo coeficiente de difusão [31]. Este fator leva à formação de fases secundárias

indesejadas, como por exemplo o  $Ba_2TiO_4$ , porosidades e pouca homogeneidade química, principalmente se são adicionados elementos usados como dopantes [31].

Após a seleção e pesagem dos pós-precursores, a primeira etapa do método consiste no processo de moagem, o qual tem como objetivo a homogeneização dos pós e a diminuição no tamanho das partículas. A moagem pode ser feita manualmente, usando um almofariz, ou mecanicamente, com o auxílio de um moinho, porém, dependendo do tipo de moagem que é utilizada, ao reduzir o tamanho das partículas por atrito na trituração, pode favorecer para a incorporação de impurezas químicas no produto final [37]. Em seguida, o pó resultante das misturas dos precursores no processo de moagem, é submetido a um tratamento térmico em temperatura elevada, chamado de calcinação. As altas temperaturas nesse processo, onde alguns trabalhos relatam de  $800^{\circ}C$  a  $1200^{\circ}C$  e outro até  $1300^{\circ}C$ , favorecem para a formação dos grãos com grandes tamanhos ( $2-5\ \mu m$ ), em comparação a outros métodos, juntamente com alto grau de impurezas e heterogeneidade [38], além disso, conforme as partículas vão se formando, a difusão dos íons se torna mais difícil, tendo uma diminuição da velocidade da reação [39]. Esses aspectos resultam, além de defeitos nas estruturas, também causam deficiências nas propriedades elétricas das cerâmicas sinterizadas [38].

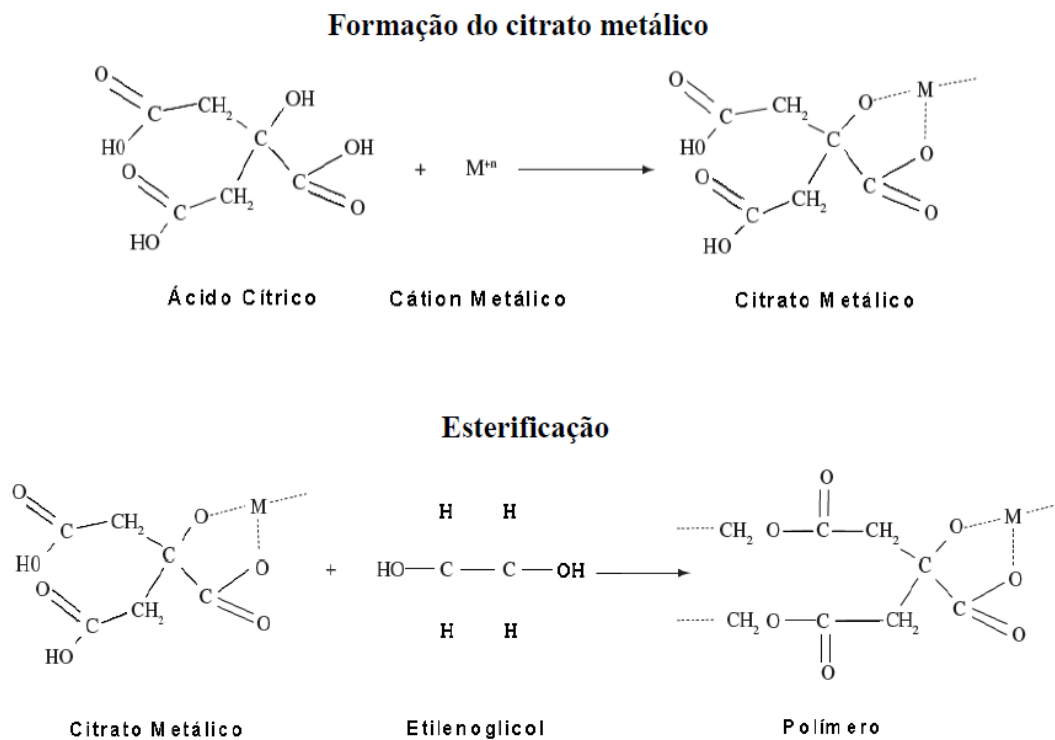
Então, para solucionar esses problemas, que tornam o método da reação de estado sólido desvantajoso, foram desenvolvidas novas rotas de sínteses químicas em temperaturas baixas proporcionando uma formação de cerâmicas com partículas menores e uma maior homogeneidade, além de alto grau de pureza com fases desejadas [40]. Dentre os métodos químicos utilizados para a produção de cerâmicas com essas características, destacam-se a Deposição Química de Vapor (CVD), o Processo de Sol-Gel (SG), a Pirólise de Precursores Poliméricos (PPP) e o Método dos Precursores Poliméricos (MPP) (ou Pechini) [33]. Devido a essas vantagens, particularmente neste trabalho, foi utilizado o método de Pechini (MPP) proporcionando processos mais promissores para a obtenção das amostras com melhor qualidade, que será descrito a seguir.

### *2.2.2. Método de Pechini*

O método de Pechini ou também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos (MPP) foi desenvolvido e patenteado por Pechini em 1967 [33], e tem sido muito utilizado nos dias atuais para sintetizar uma grande variedade de compostos formados por óxidos complexos para a produção de filmes ou pastilhas cerâmicas. O método consiste basicamente na reação de

um ácido com uma fonte catiônica, por exemplo citratos, formando um quelato (complexo iônico), sob aquecimento e agitação. Este, por sua vez, vai reagir com um polihidróxido para formar um éster, que quando aquecidos, se tornam um material polimérico apresentando grande homogeneidade na dispersão dos cátions na estrutura cristalina [33,39].

Assim, a metodologia básica deste método fundamenta-se na dissolução de um metal (podendo estar na forma de acetato, nitrato, carbonato, hidróxido) em um béquer contendo água deionizada, sob agitação constante e temperatura em torno de 60°C a 70°C. Em seguida, adiciona-se um ácido carboxílico (como exemplo, ácido cítrico, láctico ou tartárico), para a formação do citrato metálico (quelato) [10]. Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais utilizado na síntese de materiais cerâmicos utilizando precursores orgânicos. Ao adicionar um álcool polihidroxílico (etileno-glicol, por exemplo) e aumentando a temperatura em torno de 100°C, ocorre a esterificação dos quelatos pela reação desses reagentes, o qual forma-se um éster por polimerização (polímero), produzindo, assim, uma matriz orgânica homogênea, com íons metálicos presos a ela [40]. Abaixo, na figura 9, têm-se uma representação dessas reações que ocorrem no método de Pechini, usando as fórmulas estruturais planas dos compostos.



**Figura 9** - Representação das reações dos compostos em fórmulas estruturais planas do método de Pechini. Fonte: GALVÃO, 2010 [40].

Sendo assim, a solução restante deve passar pelo processo de secagem em uma estufa e submetida a um tratamento térmico para remoção da água e de materiais orgânicos. Com a remoção do solvente por evaporação neste tratamento térmico, não ocorre a cristalização, em vez disso, o material resultante é uma resina polimérica, que possui uma aparência de uma espuma preta e é comumente chamada de “*puff*”. Tem-se que essa espuma é formada devido ao aprisionamento de gases como o CO e CO<sub>2</sub> [40]. Após a formação da resina polimérica, é realizado o processo de calcinação, o qual envolve outro tratamento térmico em uma temperatura maior, com o objetivo de remover os compostos orgânicos que restaram e a obter da fase desejada, que no caso é a ferroelétrica [40]. A calcinação ocorre em torno de 300°C a 350°C, dependendo do material, e a essa temperatura provoca uma queima do material e conseqüentemente a quebra das cadeias poliméricas, enquanto que os metais inorgânicos presentes, permanecem e são combinados quimicamente através das reações, para a formação do composto de estequiometria desejada [39].

As principais vantagens do método de Pechini quando comparado ao método de estado sólido são: a facilidade nas preparações das composições (controle direto e preciso na estequiometria), baixa temperatura de síntese, melhor homogeneização química e nos tamanhos das partículas, fácil fabricação de filmes finos de grande área e ainda, o baixo custo do método, uma vez que, os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos além de não usar aparelhagem sofisticada e, principalmente, o sucesso na obtenção de nanopartículas. Entretanto, a principal desvantagem desse método é a grande perda de massa associada ao processo e a formação de agregados durante a calcinação, se a concentração de matéria orgânica não for controlada [37,39,40]. Porém, essas vantagens permitem o método dos precursores poliméricos ser uma das técnicas mais viáveis e bem sucedidas na fabricação de cristais em escala nanométrica dos diferentes tipos de materiais cerâmicos, ao contrário do método convencional de estado sólido, que possui maiores desvantagens, como já citadas anteriormente [10].

## 2.2. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE Ba<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes precursores os quais são mostrados na tabela 1, com suas respectivas fórmulas químicas, marcas e purezas dos compostos.



**Tabela 1** – Características dos reagentes precursores utilizados na preparação das amostras.

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Pureza
Acetato de Bário	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Synth	99.0%
Óxido de Érbio	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.9%
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Synth	99.5%
Citrato de titânio *	-	-	-
Etilenoglicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Synth	99.0%
Ácido Nítrico	NHO <sub>3</sub>	Vecte	68.0%
Hidróxido de Amônia	NH <sub>4</sub> OH	Vecte	68.0%

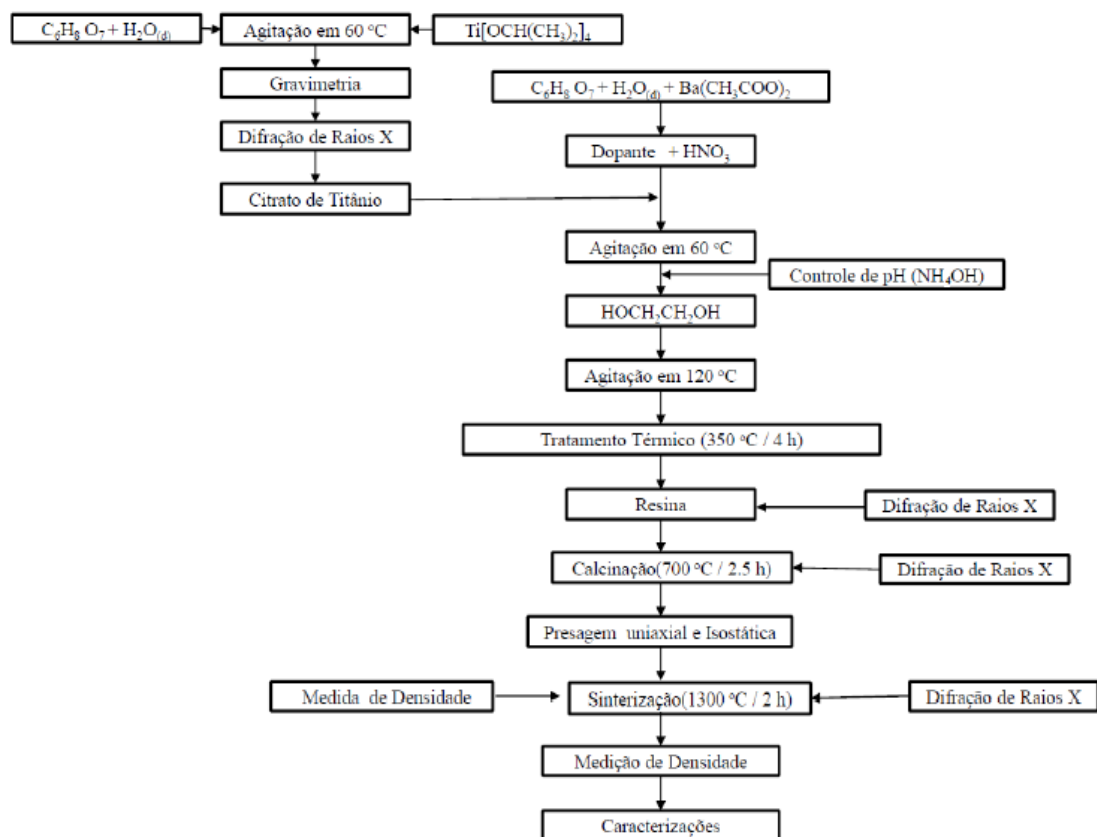
\* O citrato de titânio foi produzido no laboratório através da reação/homogeneização entre o ácido cítrico e isopropóxido de titânio, seguindo a metodologia de Pechini. Este composto não é obtido comercialmente.

Foram preparadas amostras de cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> modificadas com o elemento terra-rara érbio (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), formando o composto Ba<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, para concentrações de  $x = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004$  e  $0.005$ . As amostras foram identificadas de acordo com a nomenclatura indicada na tabela 2. Após a realização dos cálculos estequiométricos para obter as quantidades necessárias de cada reagente, foi utilizada uma balança analítica de alta precisão (*Mettler Toledo/AG285*) para fazer a pesagem dos reagentes precursores. Depois de concluída esta etapa, fez-se as etapas da obtenção do material desejado de acordo com a composição utilizada.

Na figura 10, é ilustrado um diagrama com todas as etapas utilizadas no método de Pechini para a obtenção das amostras de cerâmicas.

**Tabela 2** – Descrição das amostras obtidas com as respectivas nomenclaturas utilizadas para cada composição.

Sistema ( $Ba_{1-x}Er_xTiO_3$ )	Nomenclatura (BETx)
$Ba_{0,999}Er_{0,001}TiO_3$	BET001
$Ba_{0,9998}Er_{0,002}TiO_3$	BET002
$Ba_{0,997}Er_{0,003}TiO_3$	BET003
$Ba_{0,996}Er_{0,004}TiO_3$	BET004
$Ba_{0,995}Er_{0,005}TiO_3$	BET005



**Figura 10** – Etapas seguidas para obtenção das cerâmicas estudadas, seguindo o método de Pechini.

Fonte: OLIVEIRA, 2017 [10].

O método dos precursores poliméricos tem-se em primeiro momento, a formação do citrato de titânio, no qual dissolveu-se o isopropóxido de titânio  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  no ácido cítrico ( $C_6H_8O_7 + H_2O_{(d)}$ ), sob aquecimento em torno de  $60^\circ C$  e agitação constante em um agitador magnético para a formação de uma solução homogênea. A próxima etapa é a dissolução do óxido dopante de érbio ( $Er_2O_3$ ) em 20 ml de ácido cítrico, utilizando um agitador magnético a uma mesma temperatura constante de  $60^\circ C$ . Simultaneamente, em outro agitador, foi adicionado água destilada ( $H_2O_{(d)}$ ) como solvente no ácido cítrico, acrescentando nesta ordem o acetato de bário  $[(BaCH_3COO)_2]$ , o óxido de érbio previamente dissolvido em ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e o citrato de titânio preparado anteriormente [10]. Após a observação da homogeneização da solução, foi feito o controle de pH utilizando como controlador, o hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ), monitorando sempre a temperatura, deixando constante em  $60^\circ C$ . Para esta síntese, o pH utilizado foi 6 e é importante enfatizar que o controle do pH pode variar de acordo com a síntese e com tipo de dopante a ser utilizado. Feito isso, foi adicionado à solução o etilenoglicol ( $HOCH_2CH_2OH$ ), que é responsável pela polimerização do composto. Esta última etapa foi mantida em  $120^\circ C$  sob constante agitação magnética, com o intuito de eliminar o excesso de água e promover a homogeneização da mistura [17]. Então, após esses processos, a solução foi dividida em duas travessas de vidro, as quais foram levadas à um forno elétrico programável (marca *Fornitec*) para um tratamento térmico durante 4 horas a uma temperatura de  $350^\circ C$ . Nesta fase, ocorre a formação da resina polimérica, o qual o método propõe, conhecida comumente como “*puff*”. Depois de pronta, a resina polimérica foi desaglomerada em um almofariz e pistilo de ágata até demonstrar um aspecto de pó, para novamente ser submetida a outro tratamento térmico, chamado de calcinação, onde será obtida a fase desejada do material [10]. Dessa forma, há três etapas seguintes que foram feitas para a formação do material final, que são elas: calcinação, prensagem e sinterização, contudo cada uma será detalhada abaixo.

- Calcinação da resina polimérica

Agora, o próximo passo é a calcinação. Para este processo, o pó que restou da resina polimérica é submetido novamente a outro tratamento térmico, o qual a energia térmica é utilizada para eliminar compostos orgânicos indesejados e promover a reação entre os elementos constituintes. Dessa forma, após a eliminação da cadeia polimérica, a fase ferroelétrica desejada é formada. Então, terminada a desaglomeração do polímero, os pós foram

colocados em barquinhas de alumina e levados ao mesmo forno da etapa anterior, para a realização da calcinação. O procedimento foi feito em 700°C por 2,5 horas, seguindo uma rampa de aquecimento com taxa de 10°C/min. Assim, finalizado este processo de calcinação, os pós obtidos, de cor totalmente branca, foram novamente moídos em um almofariz de ágata e levados para análise de difração de raios-x para confirmação da fase desejada [10].

- Prensagem dos pós-calcinados

Após a etapa de calcinação, os pós são submetidos ao processo de prensagem, que é onde ocorre a conformação dos pós-calcinados em pastilhas cerâmicas cilíndricas, cujas dimensões dependem dos modelos utilizados. Essa parte é muito importante, pois é a que vai garantir uma aglomeração uniforme das partículas, favorecendo amostras com maiores densidades. Há dois tipos de prensagens envolvidas nas amostras: a prensagem uniaxial e a isostática. Na pressão uniaxial, os pós-calcinados foram prensados em um molde metálico de aço de forma cilíndrica, o qual utilizou-se uma prensa *MacFort/3 Ton* e pressão de 2.0 MPa aplicada apenas na direção vertical [17]. Já na prensagem isostática, as pastilhas previamente prensadas uniaxialmente, são colocadas em um molde flexível de látex dentro de uma câmara com um fluido viscoso hidráulico para garantir que a pressão seja aplicada igualmente em todas as direções nas faces do material, o qual para as amostras, foi aplicada uma pressão de 200 MPa. Este empacotamento das partículas favorece para uma maior área de contato que conseqüentemente, será necessária uma menor quantidade de energia térmica para promover uma acelerada difusão dos átomos do material que irá conduzir para um elevado grau de densificação da cerâmica. O produto formado desta etapa é denominado de “*corpo cerâmico verde*”, a partir do qual será obtida a cerâmica final com o processo de sinterização [10].

- Sinterização do “*corpo cerâmico verde*”

A sinterização é um processo que consiste na remoção da porosidade do “*corpo cerâmico verde*” através da difusão atômica, como principal objetivo a formação de um material cerâmico altamente denso [2]. Nesta etapa faz-se outro tratamento térmico no pó já compactado, porém em temperaturas mais elevadas (próximas ao ponto de fusão do material cerâmico). Dessa forma, as “cerâmicas verdes” foram colocadas sobre uma placa de platina e submetidas a uma temperatura de 1300°C por 2 horas, seguindo uma rampa de aquecimento com taxa de 10°C/min

[10]. O processo de sinterização é fundamental para a formação do material desejado e a principal diferença da calcinação, é que a sinterização ocorre as alterações na cerâmica, como a formação, controle e crescimento dos grãos no material, originando os contornos dos grãos, cujo fator está diretamente influenciado pelo tempo da sinterização e entre outros parâmetros de síntese [17]. Se durante a calcinação não ocorreu totalmente a reação necessária, na sinterização será feita a reação total do composto, eliminando assim, fases indesejadas que podem ter sido formadas na calcinação. Porém, alguns resíduos químicos nas superfícies das cerâmicas podem ter sido formados devido a atmosfera do forno, então com o intuito de se obter pastilhas de cerâmicas cilíndricas com faces perfeitamente planas e paralelas, antes da sinterização, foi feito o polimento de todas as amostras para enfim, estar prontas para as análises e estudos [10].

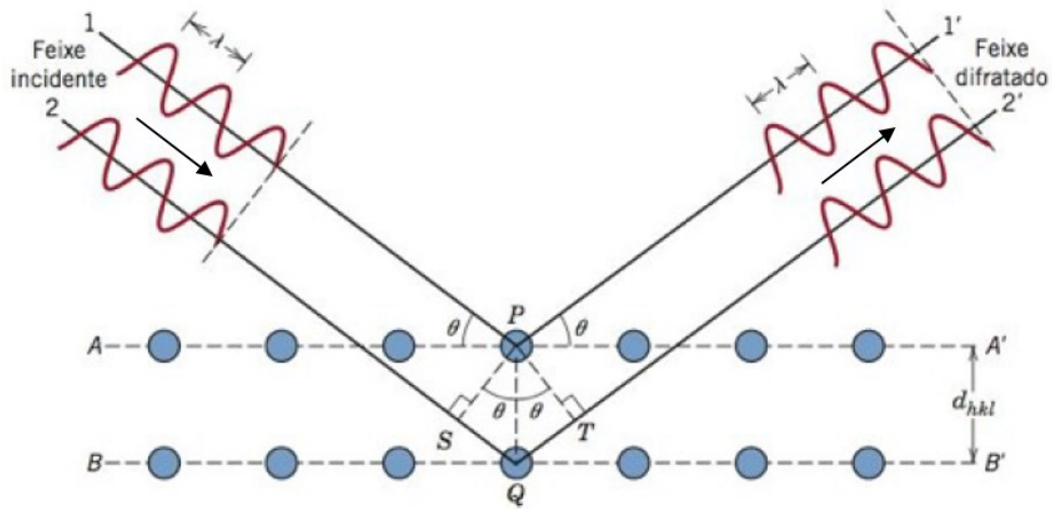
### 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para as análises das cerâmicas em estudo, foram feitas algumas caracterizações, com intuito de observar e entender as propriedades estruturais e microestruturais do material. Dessa forma, serão apresentadas, a seguir, uma abreve abordagem das técnicas e métodos empregados neste trabalho, sendo elas: a Difração de Raios-X (DRX), os métodos de Scherrer e Williamson-Hall e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 2.3.1. *Difração de Raios-X (DRX)*

A difração de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização utilizada para estudar a estrutura dos materiais cristalinos. Através dos difratogramas obtêm-se algumas informações, como a identificação das fases formadas, sendo fases secundárias também quando existir, estrutura cristalina, os parâmetros de rede da célula unitária do cristal, orientação preferencial dos cristalitos, além disso, consegue-se determinar o tamanho dos cristalitos e a densidade do material através dos parâmetros de rede [41]. Os raios-x são um tipo de radiação eletromagnética de energia entre 100 eV a 10 MeV que possui comprimento de onda da ordem de Angstrom ( $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) e é emitida quando elétrons acelerados são abruptamente desacelerados [42]. Para que ocorra a refração dos raios-x, os espaçamentos interatômicos do material precisa ser da mesma ordem de grandeza da radiação incidente, ou seja, da ordem de  $\text{\AA}$ , fazendo assim, o cristal se comportar como uma rede de difração. A incidência dos raios-x

sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções e quando várias ondas são espalhadas, há relações de fase entre essas ondas, como as fases produzidas a partir das diferenças dos caminhos ópticos das ondas [42]. Se as ondas estiverem completamente em fase, a diferença nos caminhos corresponderá a zero ou um número inteiro de comprimentos de ondas, que é chamado de interferência construtiva. Por outro lado, se as ondas não estiverem em fase, a interferência é destrutiva e não ocorre o padrão de difração [42]. Para um melhor entendimento, na figura 11, encontra-se a representação da difração de raios-x em uma rede cristalina.



**Figura 11** – Representação do fenômeno de difração dos feixes de raios-x em planos cristalinos de um cristal. Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2012 [9].

Assim, pela figura 11, considerando uma estrutura cristalina onde os átomos estão arranjados de forma organizada e periódica, suponha dois planos atômicos paralelos  $A-A'$  e  $B-B'$  nessa rede, os quais apresentam os mesmos índices de Miller  $hkl$  e estão espaçados por uma distância interplanar  $d_{hkl}$ . Dois feixes paralelos (identificados como 1 e 2) de raios-x com comprimento de onda  $\lambda$ , são incididos sobre os planos cristalinos em um ângulo  $\theta$ . Estes raios são refratados pelos átomos  $P$  e  $Q$ . Se a diferença dos caminhos ópticos  $1-P-1'$  e  $2-Q-2'$  (isto é  $\overline{SQ} + \overline{QT}$ ) for igual a um número inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda, formará uma interferência construtiva em um ângulo  $\theta$  em relação aos planos. Então, tem-se que para isso ocorrer, as condições devem ser da seguinte forma [9]:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2.1)$$

Assim,

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

Logo,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

A equação (2.3) é chamada de a Lei de Bragg e para que a difração seja detectada, ela deve ser satisfeita, onde  $n$  é chamado de ordem de reflexão que é o número de onda para os quais a interferência é construtiva (0, 1, 2, 3...),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente,  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos adjacentes (distância interplanar), onde  $hkl$  são os índices de Miller que expressam a orientação do plano, e  $\theta$  representa o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície dos planos refletidos [9].

Neste trabalho, a caracterização estrutural das amostras foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia, à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de raios-X da marca SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação  $K\alpha Cu$  e comprimento de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Os parâmetros utilizados nas medidas para as amostras na forma de pós-calcinados foram: com intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , sendo o passo de leitura de  $0.02^\circ$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  no modo *scan contínuos*, cujo objetivo é de determinar a presença da principal fase desejada do composto. As fases ferroelétricas presentes foram posteriormente identificadas com ajuda do banco de dados disponibilizado no Portal de Pesquisa da CAPES [30]. Para as amostras sinterizadas a medida foi realizada em um intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $130^\circ$  com passo de leitura  $0.02^\circ$  no modo *fixed Time*. Através dos dados retirados da DRX, mais adiante serão calculados os tamanhos dos cristalitos pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall, o qual será feita uma comparação entre os dois métodos.

### 2.3.2. Microdeformação e tamanho do Cristalito

Sabe-se que a microdeformação e o tamanho da partícula (cristalito) estão intrinsecamente relacionados com a largura do pico de difração e que as microdeformações são variações nos parâmetros de rede da estrutura cristalina do material. Um cristal perfeito é definido como sendo um sólido que é composto por um arranjo periódico de átomos ou grupo de átomos que formam uma simetria tridimensional específica [8]. Entretanto, este tipo de sólido ideal não existe e todos os materiais possuem defeitos formados por impurezas, vacâncias, trincas, entre outras, em suas estruturas [9]. As imperfeições que podem surgir em um cristal são identificadas como

defeitos pontuais (vacâncias, sítios intersticiais), defeitos lineares (deslocamentos do defeito pontual ao longo de uma direção definida) e defeitos planares ou interfaciais (contornos de grãos, falhas de empilhamento) [9].

O tamanho ideal do cristal para se fazer a difração em pó depende de alguns fatores, como por exemplo, a perfeição do material policristalino, com tamanhos de cristalitos usualmente de 500 nm até 10000 nm [35]. Porém, se o cristal é muito pequeno, menor que 1 nm, os picos no padrão de difração se tornarão bem mais largos, pois o número de planos acessíveis que produzem o mesmo perfil de pico, será limitado, e o padrão de DRX não apresentará boas condições para as análises [41]. O alargamento do pico de difração é formado basicamente, por uma combinação de efeitos produzidos por fatores instrumentais (atribuídos a erros de focagem do feixe incidente), tamanho do cristalito e, principalmente por deformações induzidas na rede (*strain*). Estas contribuições são introduzidas na função que caracteriza o pico de difração de forma independente [35]. Observa-se, no entanto, que a deformação é a característica que mais contribui para a variação da largura do pico, o qual é fortemente afetada pelos defeitos estruturais. Dessa forma, estes fatores são proporcionais, pois conforme aumenta-se o número de defeitos na estrutura cristalina, maior será a largura do perfil do pico de difração, e conseqüentemente o material terá uma maior microdeformação [35]. Portanto, para estimar o tamanho dos cristalitos (ou domínio coerente) são usados dois métodos: o modelo de Scherrer e o método de Williamson-Hall, sendo este último o modelo que fornece informações das microdeformações.

- Método de Scherrer

Paul Scherrer descobriu um método experimental para determinar o tamanho médio dos cristalitos, mediante dados obtidos pelos padrões de difração dos raios-X da amostra em questão, conhecido como método de Scherrer [41]. Entretanto, este método tem uma limitação, pois supõe que a largura do pico de difração está associada apenas ao tamanho do domínio coerente (ou cristalito) e não considera os efeitos importantes relacionados ao instrumento de medição e as deformações na estrutura cristalina [35]. Para a determinação do tamanho dos cristalitos (regiões formadas por várias células unitárias), Scherrer partiu da Lei de Bragg, onde de  $\beta_{hkl}$  pode-se obter a metade da diferença entre os dois ângulos extremos do pico usado no cálculo [41]:

$$\beta_{hkl} = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (2.4)$$



Tem-se que a diferença de caminho óptico para estes dois ângulos é dada por:

$$2D \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (2.5)$$

$$2D \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (2.6)$$

Onde  $\theta_1 > \theta_2$  sempre. Subtraindo a equação 2.5 pela 2.6, tem-se:

$$D(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (2.7)$$

Usando a relação trigonométrica abaixo:

$$\sin \theta_1 - \sin \theta_2 = 2 \cos \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \quad (2.8)$$

E substituindo (2.8) em (2.7), tem-se a seguinte equação:

$$2D \cos \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad (2.9)$$

Mas, como  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são muito próximos do ângulo de Bragg, pode-se considerar que:

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_\beta \quad (2.10)$$

Logo, para aproximações de pequenos ângulos, há a seguinte relação:

$$\sin \theta \approx \theta \quad (2.11)$$

Assim, fazendo essa aproximação na equação (2.9) e usando a relação (2.10):

$$2D \cos \theta_\beta \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad (2.12)$$

Portanto, usando a equação (2.4) e fazendo um tratamento mais exato, a equação de Scherrer propõe uma relação entre o tamanho do cristalito ( $D$ ) e a largura dos picos de difração e é dada por:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_\beta} \quad (2.13)$$

Onde  $D$  representa o tamanho médio do cristalito,  $K$  é a constante de Scherrer que está relacionada à geometria da partícula (cristalito),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raios-X,  $\beta_{hkl}$  é a largura a meia altura do pico de intensidade máxima (*FWHM – Full Width at Half Maximum*,

em inglês) e  $\theta_\beta$  é o ângulo de Bragg do pico relacionado ao plano com os respectivos índices de Miller [41]. O valor da geometria da partícula que será usado é de  $K=0,89$ , pois para uma melhor aproximação, supõe-se que os cristalitos têm formato de simetria esférica e ainda, o comprimento de onda de raios-X do aparelho utilizado neste trabalho é de  $1,5406 \times 10^{-10}$  m [35]. É importante ressaltar que a equação de Scherrer não leva em consideração a presença de deformação na rede, então  $\beta_{hkl}$  é considerado como sendo do perfil dado somente pelo tamanho do cristalito.

- Método de Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall faz uma correção ao modelo de Scherrer, o qual considera que os efeitos que causam o alargamento do pico não só dependem do tamanho do cristalito (domínio coerente), mas também da contribuição das microdeformações induzidas (*microstrain*) na rede. Logo, a amplitude e a largura do pico são uma combinação dos efeitos dependentes do instrumento e da amostra [35]. O alargamento devido ao instrumento pode ser causado por fatores como transparência da amostra, a frequência dos raios-X emitidos não ser perfeita, divergência de eixos, resolução do detector, entre outros [35]. Dessa forma, a microdeformação ( $\epsilon$ ) é formada considerando-se dois valores extremos do espaçamento de rede, que são a região que difrata incoerentemente ( $\delta d$ ) e a distância interplanar entre dois planos adjacentes ( $d$ ). Ela está representada pela equação (2.14).

$$\epsilon = \frac{1}{2} \frac{|\delta d|}{d} \quad (2.14)$$

Além disso, a microdeformação está relacionada com a Lei de Bragg. Então, derivando a equação (2.3), tem-se que:

$$\delta d \sin \theta + d \cos \theta \delta \theta = 0 \quad (2.15)$$

Dividindo ambos os lados por  $\cos \theta$ :

$$\delta \theta = - \frac{\delta d}{d} \tan \theta \quad (2.16)$$

Então, estabelecendo uma relação entre a microdeformação e o ângulo de Bragg, usando as equações (2.14) e (2.16), obtêm-se:

$$\delta\theta = 2\epsilon \tan \theta \quad (2.17)$$

Na contribuição da microdeformação considera-se que a largura à meia altura é dada por:

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta \quad (2.18)$$

Então, se ambas as contribuições, da amostra ( $\beta_s$ ) e da microdeformação ( $\beta_\epsilon$ ), estão presentes na formação do pico de difração, seus efeitos combinados podem ser determinados pela convolução de ambos efeitos. A simplificação do método de Williamson-Hall assume esta convolução como uma simples soma dos efeitos. Desta forma, a largura do pico pode ser representada pela soma das equações 2.13 e 2.18:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_\epsilon \quad (2.19)$$

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_\beta} + 4\epsilon \tan \theta_\beta \quad (2.20)$$

Multiplicando toda a equação (2.20) por  $\cos \theta_\beta$ , obtêm-se:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_\beta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta_\beta \quad (2.21)$$

Esta equação (2.21) é conhecida como a equação de Williamson-Hall, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação dos raios-X incidente,  $\beta_{hkl}$  é a largura à meia altura,  $\theta_\beta$  é o ângulo de Bragg,  $K$  é o fator geométrico e  $\epsilon$  é a microdeformação da rede. Desta forma, para determinar o tamanho de cristalito e a microdeformação é necessário construir um gráfico de  $\beta_{hkl} \cos \theta_\beta$  em função de  $\sin \theta_\beta$ , e os dados são extraídos do ajuste linear feito sobre o gráfico com os pontos experimentais, utilizando a equação (2.21). A partir do intercepto com o eixo  $y$  calcula-se o tamanho de cristalito ( $D$ ) e da inclinação da reta se obtém a microdeformação ( $\epsilon$ ) [35].

Entretanto, é preciso fazer uma correção experimental para o parâmetro  $\beta_{hkl}$ , pois os equipamentos de medidas também possuem erros, quando não são calibrados adequadamente e, portanto, podem interferir nos dados. Desse modo, o fator da largura à meia altura do pico ( $\beta_{hkl}$ ) foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2.22)$$

Onde  $\beta_{exp}$  é a largura à meia altura do pico do padrão de difração experimental e  $\beta_{inst}$  é a largura instrumental da meia altura do pico de difração de uma amostra de referência (padrão NITS) utilizada na calibração do equipamento [35]. A amostra padrão utilizada para calibrar o difratômetro de raios-X foi o de Silício (Si, padrão NIST), a qual possui um valor de  $\beta_{inst}$  aproximadamente igual a 0.001 para o equipamento da marca SHIMADZU, modelo XDR-6000, o qual foi utilizado neste trabalho; porém este valor pode variar dependendo do equipamento usado.

### 2.3.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) tornou-se uma excelente alternativa para obtenção de imagens de alta resolução no estudo de materiais nos últimos tempos, pelo fato da sua funcionalidade diferenciada dos demais microscópios ópticos [35]. Enquanto que os microscópios ópticos comuns usam luz visível ou ultravioleta para iluminar o objeto de estudo, o princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar até 30 kV [35]. A grande maioria dos equipamentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1kV a 50kV [43]. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao eletrodo positivo. O diâmetro do feixe de elétrons emitidos por sua fonte precisa ser diminuído, dessa forma, para a correção do percurso dos feixes, são empregadas lentes eletromagnéticas condensadoras para obter um feixe de elétrons com um diâmetro menor, da ordem de nanômetros (nm), e alinhar os feixes de elétrons em direção à abertura da objetiva [43]. Em seguida, a objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes deles atingirem a amostra analisada. Acima da lente objetiva, possui bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela varredura das amostras [43]. O feixe ao interagir com a amostra, vai produzir elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo [35]. Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para as partículas elétricas e/ou os fótons resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra serem detectados, eles devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção (e, portanto, a resolução espacial) depende da energia com que estas partículas atingem ou são capturadas pelo detector. A

imagem formada pelo sinal captado na varredura eletrônica, pode apresentar diferentes características, pois a imagem resultante é devida à amplificação de um sinal obtido da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra [43]. Para haver o fluxo dos elétrons, as amostras em questão para as análises precisam ser condutoras ou tornar-se tal. Para isso, as amostras são fixadas em um suporte de amostra metálico (geralmente fita condutora) e também é feito um revestimento da superfície da amostra com materiais metálicos (tinta de prata ou ouro), os quais tais procedimentos permitirão este fluxo dos elétrons [37].

Esta técnica de MEV, pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e, para algumas configurações, identificação dos elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é muito abrangente, incluindo áreas como biologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, geologia, entre outras [35]. Para os materiais sólidos, como as cerâmicas, esta técnica é uma ferramenta muito eficiente para observação e análise de características microestruturais, como a identificação de poros, presença de fases secundárias, determinação do tamanho médio e morfologia dos grãos e composições químicas do material [10]. A principal razão da utilidade desta técnica é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, podendo ampliar a imagem em até 300.000x, fornecendo imagens da ordem de 200–500 nm para instrumentos comerciais e os instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar resolução ainda maior [43]. Enquanto que os microscópios ópticos convencionais ficam limitados a um aumento máximo de 200x, pois acima deste valor, detalhes menores se tornam imperceptíveis [35].

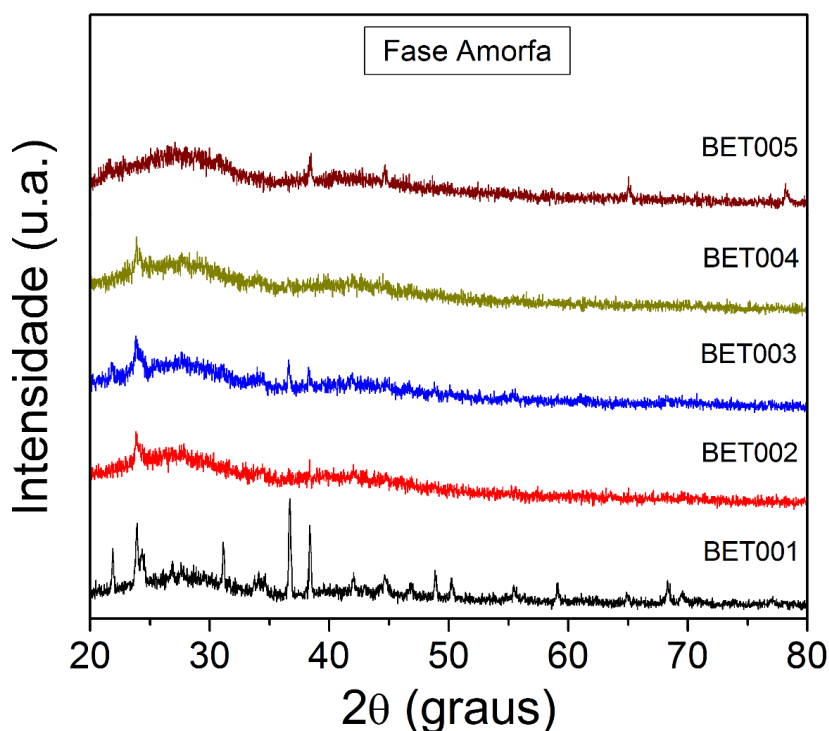
A determinação das características microestruturas das amostras deste trabalho, foi realizada utilizando um microscópio *Zeiss Evo-SL15*, disponibilizado nas instalações do Departamento de Física e Química da UNESP, Campus Ilha solteira. Para melhores resoluções das imagens, todas as amostras foram previamente cobertas com uma camada de ouro mediante a deposição por *Sputtering*.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

##### 3.1.1. Difração de Raios-X

Como mencionado na seção anterior, as amostras do titanato de bário dopado com érbio foram sintetizadas usando inicialmente o Método de Pechini, cujo objetivo é a obtenção de uma resina polimérica de fase amorfa, isto é, não possui uma estrutura cristalina, que é fundamental para a obtenção do pó em escala manométrica. Os padrões de difração obtidos do sistema BET00x na fase amorfa são mostrados na figura 12, cuja etapa é importante para verificar o início do processo de cristalização.

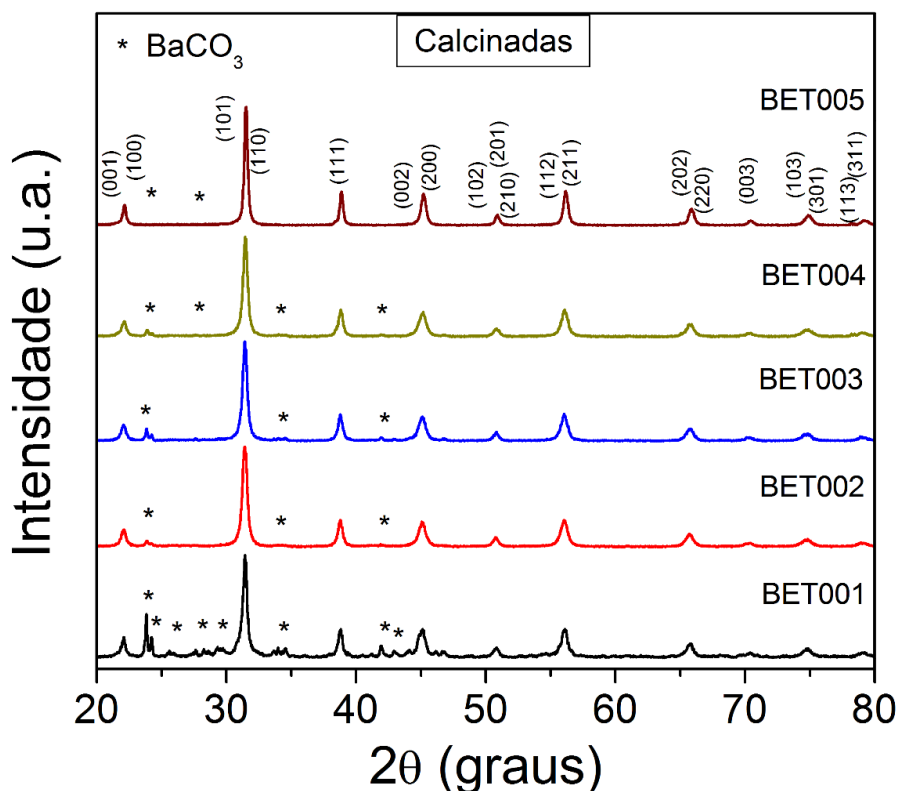


**Figura 12** – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 na fase amorfa, obtidos à temperatura ambiente. Fonte: Elaborada pela própria autora.

Eventualmente se o composto não apresentar os indícios de cristalização, que é a presença de alguns picos cristalinos, significa que o tratamento térmico feito nas resinas poliméricas não

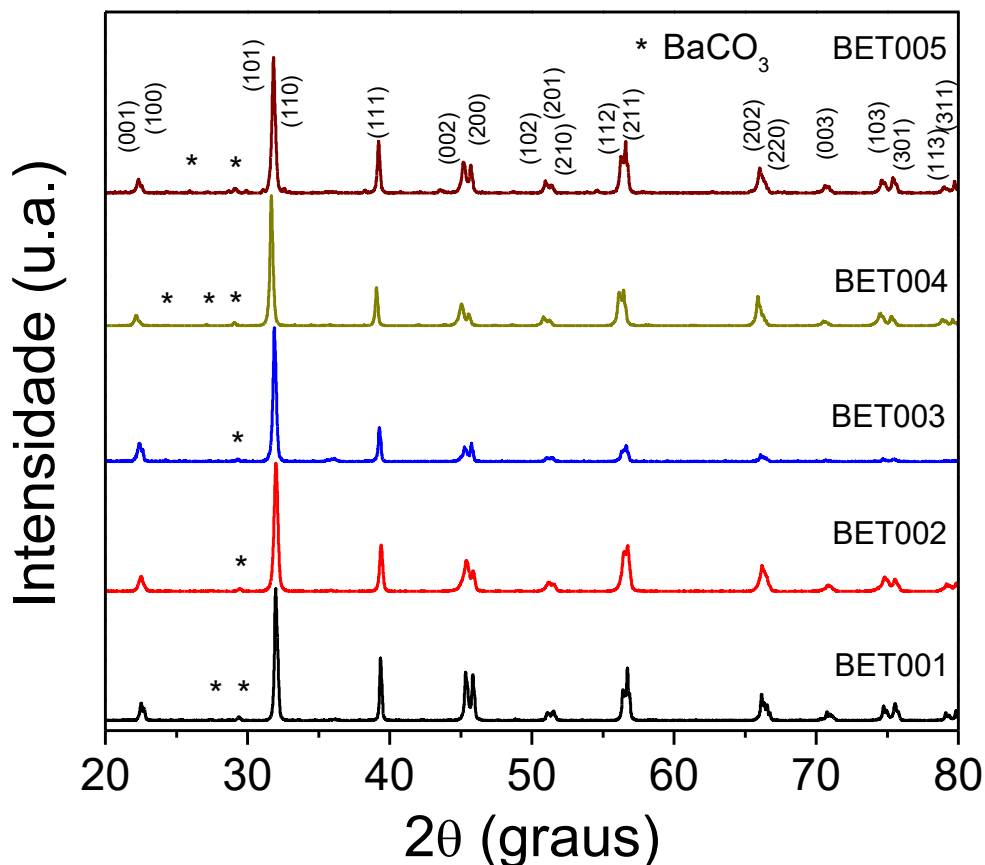
foi efetuado na temperatura ideal. Isso não quer dizer, necessariamente, que não formará a fase desejada no final, porém haverá uma maior dificuldade. Sabe-se que a presença de uma banda larga no difratograma é característica de fase amorfa, logo, observa-se que todas as amostras obtiveram este padrão e, além disso, todas também exibem a presença de alguns picos, indicando o início da cristalização de cada resina e confirmando assim que o tratamento térmico foi realizado na temperatura ideal. Percebe-se que a BET001 teve um maior grau de cristalização, o que pode contribuir para a formação de fases indesejadas, mas isso pode ser corrigido no processo de calcinação, que é a próxima etapa.

Após o processo de calcinação, foi feito novamente DRX nas amostras calcinadas para verificar se houve a formação das fases desejadas no material. A partir da base de dados do portal CAPES de pesquisa, foi possível comparar os resultados dos difratogramas obtidos com a ficha cristalográfica ICSD-67520 [30] (vista no capítulo 1), como mostrado na figura 13.



**Figura 13** – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 calcinadas, obtidos à temperatura ambiente. Os picos marcados com asterisco (\*) foram identificados como BaCO<sub>3</sub>. Fonte: Elaborada pela própria autora.

Pode-se observar que as fases ferroelétricas foram formadas em todas as composições analisadas com a presença de todos os devidos picos principais, analisados pelos resultados reportados na literatura [30]. Nota-se também a presença de outros picos secundários adicionais que foram identificados como fase do carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) através da ficha cristalográfica CAPES ICSD 15196 [44,45], e estão indicados na figura com asteriscos (\*). Apesar de a fase ferroelétrica ter se formado em todas as amostras BET00x, a reação não foi completamente realizada durante o processo de calcinação devido a presença dos picos de  $\text{BaCO}_3$ ; isso se deu pelas baixas temperaturas utilizadas na calcinação [33], que não foram suficientes para eliminar a fase do  $\text{BaCO}_3$ . Com isso, para eliminar esta fase, foi feito o processo de sinterização e então novas medidas de DRX foram realizadas para, por fim, obter o material apenas com as fases desejadas, como observado na figura 14.



**Figura 14** – Padrões de difração de Raios-X para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005 sinterizadas, obtidos à temperatura ambiente. Fonte: Elaborada pela própria autora.

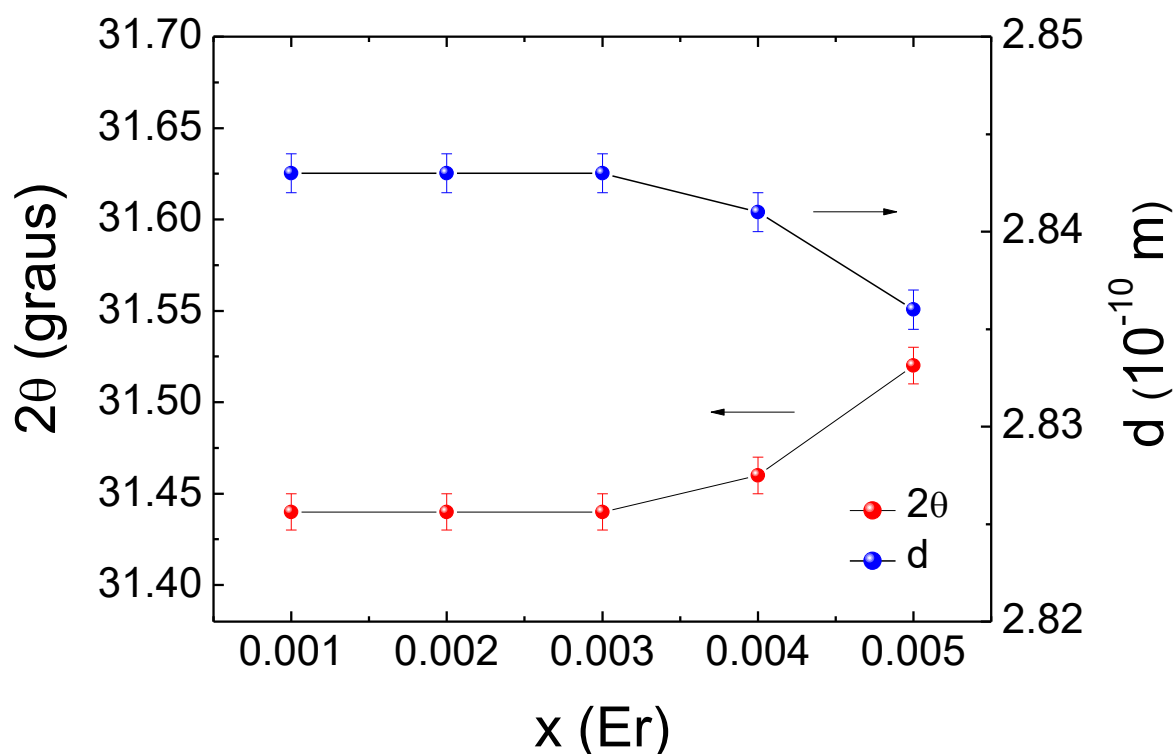
Pode-se observar nos difratogramas que, após a sinterização em altas temperaturas, quase todas as fases secundárias de  $\text{BaCO}_3$ , constatadas após a calcinação, foram dizimadas e então,



a confirmação da formação completa da fase ferroelétrica tetragonal em todas as composições. Entretanto, o que sobrou de carbonato de bário é desprezível em relação a fase desejada formada, ou seja, não terá influência.

Outro fator de observação é que, pela figura 14, percebe-se que não houve mudanças significativas no perfil do padrão de difração com o aumento da concentração do dopante. Além disso, a reação ocorreu totalmente para a formação da fase desejada, não apresentando indícios de outra fase secundária relacionada ao dopante, fato que já era esperado, pois estudos mostram que concentrações menores que 0.5 mol% ( $x = 0.005$ ) dos íons dopantes na matriz hospedeira do  $\text{BaTiO}_3$ , não são capazes de formarem outras fases ou que não são detectáveis pelos métodos de caracterizações convencionais de DRX e análise química [10].

Afim de analisar o comportamento do dopante na estrutura, foi feito um gráfico da dependência dos ângulos de reflexões dos picos principais e as distâncias interplanares em função da concentração do Er, a partir do padrão de difração da figura 14, para as composições  $\text{BaTiO}_3-x\text{Er}$ , mostrado na figura 15.



**Figura 15** – Dependência da posição angular ( $2\theta$ ) que corresponde ao pico mais intenso e a distância interplanar ( $d$ ), com a concentração do dopante ( $x$ ). Fonte: Elaborado pela própria autora.

Observa-se, pela figura 15, uma constância de  $d$  nas amostras BET001, BET002 e BET003. Entretanto, para as amostras BET004 e BET005 percebe-se uma diminuição na distância interplanar com o aumento com o aumento da concentração do dopante, ao mesmo tempo que  $2\theta$  aumenta. Este resultado é esperado devido a equação (2.3) da Lei de Bragg, onde a distância interplanar tem uma dependência inversamente proporcional com o ângulo de reflexão. Este comportamento é explicado em razão do íon érbio possuir um raio iônico de  $\sim 1,22 \text{ \AA}$  [46] e ser menor que o raio iônico do bário ( $1,61 \text{ \AA}$ ) [47], então, naturalmente o érbio, também por possuir valência  $3+$ , tende a ocupar o sítio A da estrutura perovskita por afinidade química. Dessa forma, a inclusão de um íon de menor tamanho na estrutura cristalina, favorece a uma diminuição no volume da célula unitária. Portanto, para as concentrações de 0,001, 0,002 e 0,003 não houve mudança significativa do volume, o que pode ser atrelada às baixíssimas concentrações do dopante. Já para as amostras de 0,004 e 0,005, como os dopantes estão em maiores concentrações, foi observado uma mudança na estrutura, onde a distância interplanar diminuiu e, conseqüentemente, o volume da célula unitária também diminuiu, observando assim, a solubilidade do  $\text{Er}_2\text{O}_3$  na estrutura do BT para pequenas quantidades do dopante.

Assim, para uma melhor análise nas propriedades estruturais das amostras, foram feitos os cálculos dos tamanhos dos cristalitos usando os métodos de Scherrer e Williamson-Hall com uma breve comparação, visando mais informações sobre as estruturas e suas microdeformações que serão discutidos a seguir.

### *3.1.2. Análise do tamanho do cristalito e das microdeformações pelo*

Com o objetivo de estudar novas explicações para os comportamentos anômalos do  $\text{BaTiO}_3$ , é necessário então, uma análise com maior profundidade no volume da célula unitária. Assim, foi utilizado o método de Williamson-Hall para determinar informações adicionais, tais como o tamanho dos cristalitos e suas respectivas microdeformações sofridas pelo incremento da terra-rara na estrutura cristalina, analisando a concentração do dopante de Er em cada amostra. É importante lembrar que o método de Scherrer não oferece todas as informações necessárias pelo fato de não envolver as correções correspondentes à deformação do pico devido aos erros instrumentais; por isso, foi feita uma comparação entre os dois métodos.

Para o método de Scherrer foram usados apenas os dados do pico principal de cada amostra (valor da maior intensidade e seu respectivo ângulo  $2\theta$ ). A partir desses dados, os cálculos foram feitos usando os valores da largura à meia altura ( $\beta_{hkl}$ ) de cada pico principal. Então, através da

equação (2.13), foram determinados os tamanhos dos cristalitos pelo método de Scherrer. Já para o método de Williamson-Hall, usaram-se os mesmos parâmetros, porém agora de todos os 10 picos do padrão de DRX de cada amostra. Neste caso, obteve-se também o tamanho do cristalito (D) juntamente com as suas respectivas microdeformações ( $\epsilon$ ) para cada cerâmica, através da equação (2.21). O valor do erro instrumental do aparelho utilizado que foi empregado nos cálculos é de 0,0001 rad. Os resultados obtidos se encontram na tabela 3 e foram calculados para todas as amostras: BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005.

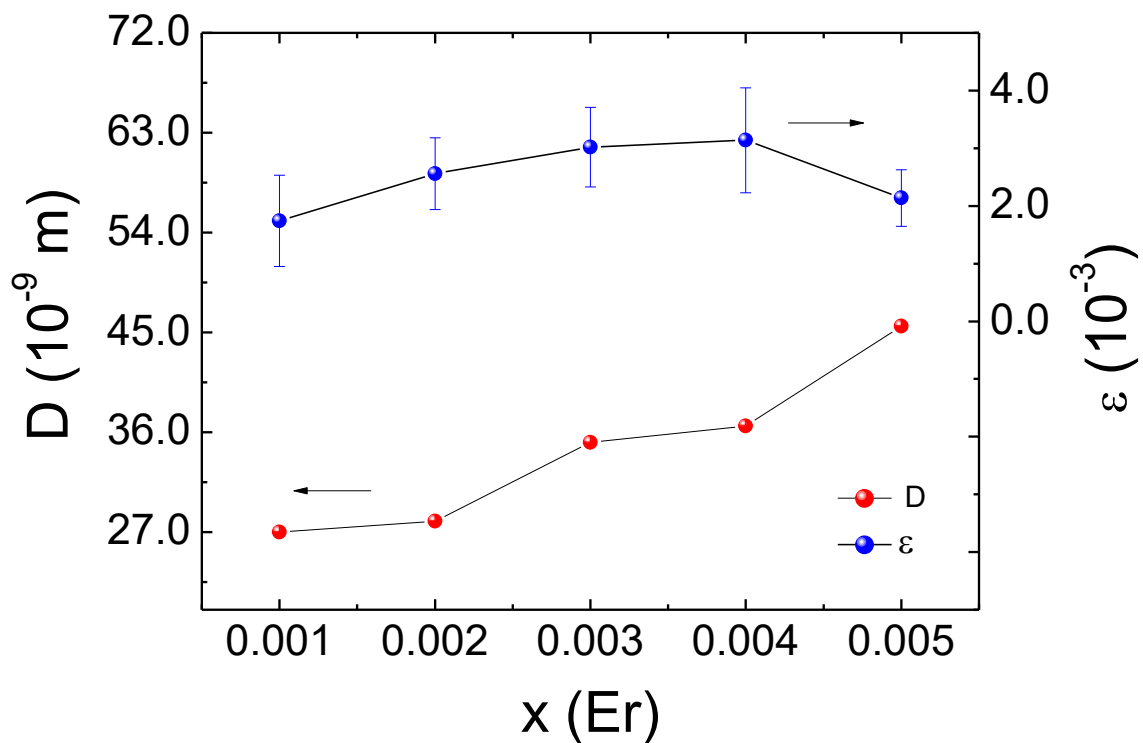
**Tabela 3** – Tamanho dos cristalitos e microdeformações das composições estudadas obtidos pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall (H-W).

Amostra	Tamanho do Cristalito D (nm)		Microdeformação ( $\epsilon$ )
	Scherrer	Williamson-Hall	
BET001	21.48	26.99	0.00174
BET002	18.55	27.98	0.00256
BET003	20.40	35.07	0.00302
BET004	20.40	32.34	0.00292
BET005	27.21	45.52	0.00214

Logo, pela escala dos resultados, percebe-se o sucesso na obtenção dos nanocristais desejados e a comprovação da eficiência do método empregado para a síntese do material estudado, ao contrário do método de estado sólido, cujos reagentes são na forma de óxidos, o que os tornam mais difíceis de serem diluídos devido ao fato de geralmente possuírem uma alta energia de ligação o que torna o método, conseqüentemente, não tão eficiente na obtenção de nanopartículas quando comparado ao método de Pechini. Assim, através dos dados apresentados na tabela 3, foi feito um gráfico da dependência do tamanho do cristalito (D para W-H) e da microdeformação ( $\epsilon$ ), em função da concentração do íon de Er para uma melhor análise das mudanças na estrutura, como mostrado na figura 16.

Observa-se no gráfico uma tendência de aumento do tamanho do cristalito, à medida que aumenta a concentração do dopante, em quanto a microdeformação mostra um máximo para a concentração 0,003. O comportamento observado para  $\epsilon$ , pode estar associado à variação da

quantidade de defeitos na estrutura. Desta forma, o aumento da microdeformação até a concentração 0,003 pode ser explicado devido ao fato de que como está sendo adicionado à estrutura um íon com uma carga positiva de valência maior (3+), existe um excesso de cargas positivas na célula unitária e, conseqüentemente, uma falta de cargas negativas. Este efeito induz diretamente defeitos estruturais, governados por vacâncias de oxigênio. Ao aumentar a concentração do dopante, há um aumento do excesso das cargas positivas e, portanto, dos defeitos. Já para as concentrações maiores (0,004 e 0,005), o decréscimo observado na microdeformação induz a pensar que há então uma diminuição nos defeitos da rede, o qual pode estar associado com uma redução na valência do íon titânio (de 4+ para 3+) para o sistema manter o equilíbrio. Este mecanismo se dá pela absorção do oxigênio da atmosfera para neutralizar a carga da estrutura. Entretanto, alguns autores têm reportado na literatura, que este comportamento pode estar associado ao caráter anfotérico do elemento dopante, ou seja, além de estar ocupando o sítio A ele também passa a ocupar o sítio B da estrutura perovskita, causando uma possível estabilidade nessa configuração [48]. Porém observando os resultados de DRX não houve indícios de ocupação do érbio no sítio B e, portanto, esta explicação é questionável neste trabalho.



**Figura 16** – Dependência do tamanho do cristalito (D) e a microdeformação (ε), com a concentração do dopante (x). Fonte: Elaborada pela própria autora.

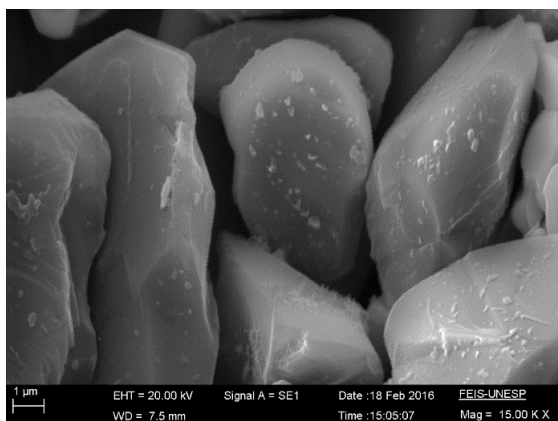
Percebe-se também, na última concentração do dopante (0,005) que houve um aumento diferenciado no tamanho do cristalito. Este comportamento anômalo provavelmente pode ser justificado pelo fato do íon érbio possuir caráter anfotérico e, portanto, poderia estar ocupando o sítio B no lugar do íon  $Ti^{4+}$ , uma vez que um íon maior entrar no lugar de um íon com raio iônico menor, modifica a estrutura, causando um aumento na célula unitária [21]. Porém, o fato da diminuição da microdeformação nessa concentração, pode representar uma estabilidade nessa configuração.

### 3.2. PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS

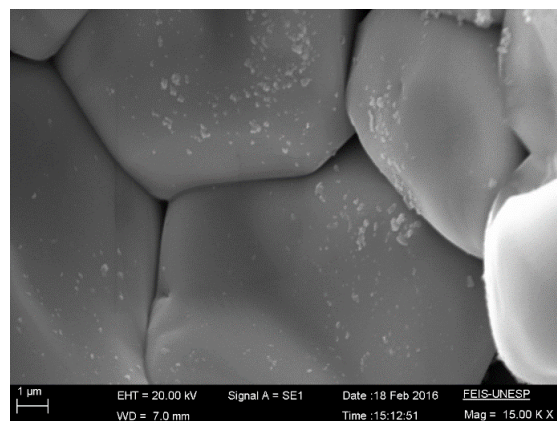
Para a análise das propriedades microestruturais foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para todas as amostras BET00x, cujas imagens são mostradas na figura 17. Observa-se nos grãos uma distribuição morfológica e tamanho homogêneos, além do mais, uma diminuição aparente no tamanho dos grãos para a amostra BET003, bem como também a presença de porosidade nas cerâmicas. A partir dessas imagens, os valores obtidos para os tamanhos médios dos grãos ( $\phi$ ) foram calculados usando o programa “*Image J*”, e são apresentados na tabela 4 para todas as composições. Os resultados mostram um valor mínimo em BET003, o que comprova a visualização dos tamanhos dos grãos na figura 17.

**Tabela 4** – Valores dos tamanhos médios dos grãos ( $\phi$ ), obtidos para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005.

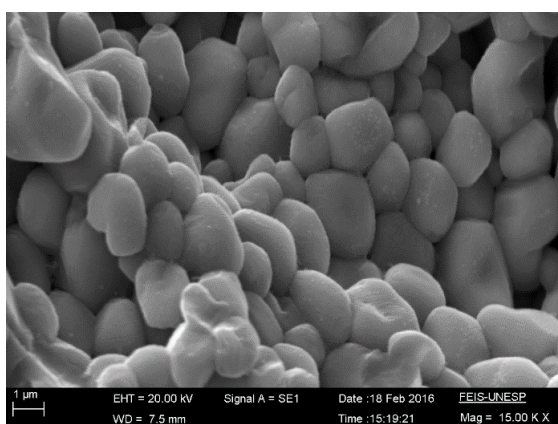
<b>Amostra</b>	<b><math>\phi</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
BET001	5.24
BET002	6.29
BET003	2.02
BET004	5.50
BET005	4.13



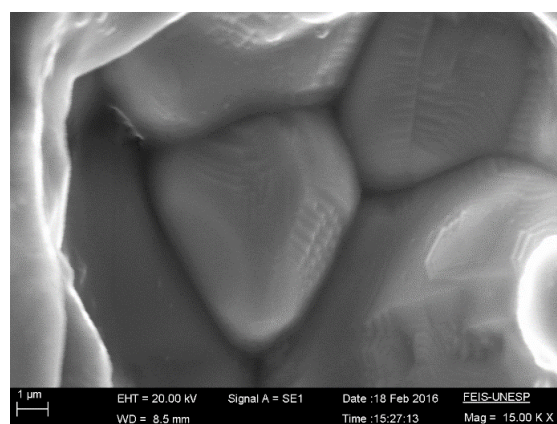
**BET001**



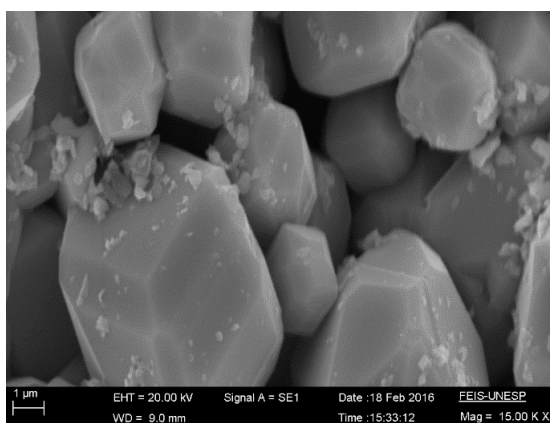
**BET002**



**BET003**



**BET004**



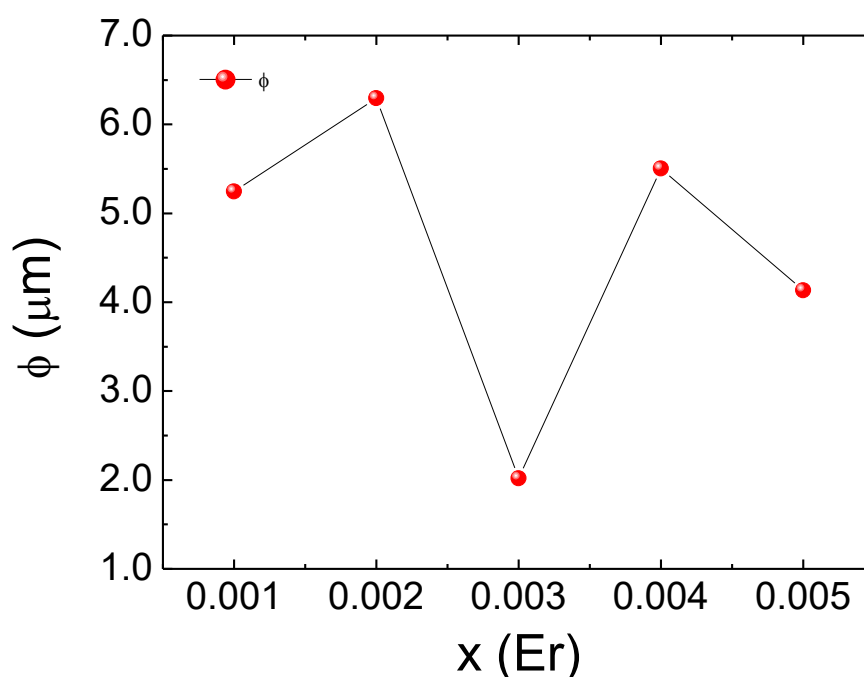
**BET005**

**Figura 17** – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as composições BET001, BET002, BET003, BET004 e BET005. Fonte: Elaborada pela própria autora.

Através da figura 17, observa-se também que há uma tendência no aumento dos grãos e depois um decréscimo, exibindo valores de grãos em torno de  $2,02 \mu\text{m}$  e  $6,29 \mu\text{m}$ , como verificado na tabela 4. Para uma melhor visualização dessa variação do tamanho médio dos

grãos para cada amostra, foi feito um gráfico com os valores de  $\phi$  em função da concentração de érbio, como pode ser visto na figura 18.

Alguns trabalhos discutem que o tamanho médio de grãos depende fortemente da inclusão do íon usado como dopante no sítio A ou B da estrutura perovskita [49], como também à formação de defeitos [50]. Dessa forma, percebe-se um valor mínimo na concentração 0,003 favorecendo uma diminuição significativa no tamanho do grão. Este comportamento pode ser explicado por um efeito de ancoramento (ou *pinning*) produzido pela inclusão do íon érbio no contorno dos grãos, o que causa uma inibição no crescimento do tamanho do grão [17].



**Figura 18** – Valores do tamanho do grão ( $\phi$ ) em função da concentração de érbio. Fonte: Elaborada pela própria autora.

Conforme visto na figura 18, outra característica que se pode notar é um novo aumento do tamanho do grão para a composição BET004. Este fato pode ser um indício da formação de fase líquida, que promove o crescimento do grão a partir de uma determinada concentração do dopante. O processo de formação da fase líquida ocorre durante o tratamento térmico em uma imensa variedade de materiais cerâmicos. Os íons da matriz sintetizada, são solúveis, o que favorece para a dissolução dos íons para o líquido, seguido do transporte de massa de uns grãos a outros e, por fim, a re-precipitação. A aparição da fase líquida na microestrutura, proporciona, juntamente com a diminuição da porosidade, um crescimento intensificado e anômalo no

tamanho dos grãos e um aumento instantâneo nas densidades da matriz em temperaturas relativamente baixas [51], cujos comportamentos são característicos de dopagens com íons de terras-raras. Estes aumentos nas densidades ocorrem com o surgimento de grãos menores juntamente com os grãos maiores, reduzindo, então a porosidade da cerâmica e apresentando não homogeneidade na formação aparente dos grãos [17], como também pode ser visualizado uns grãos maiores e outros menores, na figura 17 para a concentração 0,005. Alguns autores têm associado esta análise do tamanho médio dos grãos com o caráter anfotérico do elemento terra-rara  $\text{Er}^{3+}$  [21].

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades estruturais e microestruturais de cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita do sistema  $\text{BaTiO}_3$  modificadas com íon terra-rara de érbio, as quais foram sintetizadas pelo método de Pechini com o intuito de investigar as propriedades físicas em função da concentração do dopante. Para o estudo das propriedades em questão do material, foram feitas as caracterizações de difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Entretanto, com o intuito de analisar em detalhes as características estruturais das cerâmicas, foram usados os métodos de Scherrer e Williamson-Hall para os cálculos dos tamanhos médios dos cristalitos, bem como para determinar a microdeformação.

Assim, dos resultados adquiridos neste trabalho, as conclusões que se podem-se obter são resumidas a seguir:

- As medidas de DRX confirmaram a fase ferroelétrica desejada para todas as amostras estudadas, porém com fases secundárias de  $\text{BaCO}_3$  nas amostras calcinadas, que foram quase totalmente eliminadas após o processo de sinterização, no entanto o que restou é desprezível em relação a fase ferroelétrica. Verificou-se também a incorporação do íon érbio na estrutura cristalina devido ao fato da diminuição no tamanho da célula unitária observada pela diminuição na distância interplanar para as concentrações 0,004 e 0,005, uma vez que ao colocar um íon com raio iônico menor na estrutura, ela irá modificar para um tamanho menor.

- Outro fator que foi analisado foi uma comparação entre os métodos de Scherrer e Williamson-Hall para determinar os tamanhos dos cristalitos. A partir desses métodos foi comprovada a formação de nanopartículas, porém com uma pequena flutuação nos valores do tamanho dos cristalitos entre os dois métodos, mas ambos em escala nanométrica, comprovando



a eficiência do método de Pechini na síntese das amostras. Uma vez que as microdeformações são altamente influenciadas pela concentração de defeitos, espera-se que com a inclusão de íons dopantes isso-valentes, aumente a concentração de defeitos por mecanismo de vacâncias de oxigênio, promovidas pela introdução do dopante na estrutura, que ocorre quando o Er ocupa o sítio A da estrutura perovskita. Portanto, foi observado o aumento nas microdeformações de acordo com o aumento da concentração do dopante, mas houve uma diminuição para as concentrações 0,004 e 0,005 revelando a diminuição dos defeitos por compensação das cargas para estas concentrações.

- As propriedades microestruturais mostraram homogeneidade nas microestruturas com grãos uniformes e a presença de porosidade nas amostras. Observou-se a dependência dos tamanhos médios dos grãos em função da concentração do dopante, verificando uma tendência na diminuição do tamanho do grão com valores mínimos em 0,003, cuja é feita pelo efeito de ancoramento, e em seguida aumentou-se novamente o tamanho do grão, o qual pode ser explicado pela formação de fase líquida no material, ou mesmo a possível inclusão do íon érbio no sítio B da estrutura.

- Por fim, este trabalho traz como resultado fundamental o fato de ter conseguido obter as amostras de BaTiO<sub>3</sub> dopadas com Er em escala nanométrica pelo método de Pechini e a visualização dos efeitos que tiveram as várias concentrações do dopante na estrutura perovskita modificando assim, a estrutura, o que favorece para as grandes propriedades que este material possui, uma vez que elas estão relacionadas com os defeitos da rede. Logo, abre-se caminhos para outras análises, como por exemplo, elétricas e dielétricas que têm forte influência nas aplicações práticas deste sistema.

## **5. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Como perspectivas futuras, propõe-se a análise das propriedades dielétricas, no intuito de investigar as características da transição de fases e a influência do dopante nos parâmetros dielétricos. Por outro lado, o estudo das propriedades elétricas, mediante a dependência da resistividade com a temperatura torna-se imprescindível para avaliar o uso do material estudado para aplicações como dispositivos semicondutores, mediante o comportamento PTCR no sistema estudado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p.797-818, 1999.
- [2] XU, Y. **Ferroelectric Materials and their Applications**. Netherlands: Elsevier Science Publisher, 1991.
- [3] UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. New York: Marcell Dekker Inc., 2000.
- [4] JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. New York: Dover Publications, Inc., 1993.
- [5] MITIC, V. V.; NIKOLIC, Z. S.; PAVLOVIC, V. B.; PAUNOVIC, V.; MILJKOVIC, M.; JORDOVIC, B.; ZIVKOVIC, L. Influence of rare-earth dopants on barium titanate ceramics microstructure and corresponding electrical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 132-137, 2010.
- [6] MAHATA, M. K.; KUMAR, K.; RAI, V. K. Structural and optical properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped barium titanate phosphor prepared by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 285-291, 2014.
- [7] LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [8] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [9] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [10] OLIVEIRA, M. A. **Investigação das propriedades físicas do sistema titanato de bário modificado com íons doadores nos sítios A e/ou B**. 175 p. Tese de Doutorado – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2017.
- [11] POTNIS, P. R.; TSOU, N-Ti; HUBER, J. E. A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals, **Materials**, v. 4, p. 417-447, 2011.
- [12] JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London-New York: Academic Press, 1971.

- [13] KAO, K. C. **Dielectric phenomenal in solids**. London: Elsevier, 2004.
- [14] OSMAN, K. I. **Synthesis and characterization of BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric material**. PhD Thesis – Faculty of Engineering, Cairo University, Giza, Egypt, 2011.
- [15] REIS, I. C. D. **Estudo das propriedades físicas de sistemas ferroelétricos com estruturas tipo Aurivillius**. 140 p. Tese de Doutorado – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.
- [16] SANTOS, I. A.; ARANTES, V. L.; GARCIA, D.; EIRAS, J.A. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de (Pb,Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 13-19, 2002.
- [17] OLIVEIRA, M. A. **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO<sub>3</sub> modificadas com Sm<sup>3+</sup>**. 87 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- [18] GUERRA, J. D. S. **Dispersão Dielétrica em Materiais Ferroelétricos**. 125 p. Tese de Doutorado em Física – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [19] JULLIAN, C. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**, 74 p. Master Thesis – Compiègne: University of Technology of Compiègne, 2002.
- [20] LI, Z.; YANG, M.; PARK, J-S.; WEI, S-H.; BERRY, J. J.; ZHU, K. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 284-292, 2015.
- [21] TSUR, Y.; DUNBAR, T. D.; RANDALL, C. A. Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO<sub>3</sub>. **Journal of Electroceramics**, v. 7, p. 25-34, 2001.
- [22] LENTE, M. H.; ZANIN, A. L.; ANDREETA, E. R. M.; SANTOS, I. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in (1-x)[Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]-xPbTiO<sub>3</sub> system. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 982-984, 2004.
- [23] KIM, K.; JUNG, D. J. **Future Memory Technology and Ferroelectric Memory as an Ultimate Memory Solution**. In: *Ferroelectrics – Applications*, Edited by LALLART, M. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.

- [24] OLIVEIRA, M. A.; GONZALEZ, Y. M.; M'PEKO, J. C, HENANDES, A. C, GUO, R.; BHALLA, A. S.; GUERRA, J. D. S. Structural and microstructural analyses on Sm modified BaTiO<sub>3</sub> obtained from the Pechini's method. **Ferroelectrics**, 2018 (In Press).
- [25] WANG, H. L. **Structure and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>)**. Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE 115. San Jose: San Jose State University; 2002.
- [26] CHAN, N.-H.; SMYTH, D. M. Defect chemistry of donor-doped BaTiO<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 4, p. 285-288, 1984.
- [27] MORRISON, F. D.; COATS, A. M. SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO<sub>3</sub>. **Journal of Electroceramics**, v. 6, n. 3, p. 219-232, 2001.
- [28] UREK, S.; DROFENIK, M. PTCR behaviour of highly donor doped BaTiO<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6-7, p. 913-916, 1999.
- [29] IHRIG, H.; HENNINGS, D. Electrical transport properties of n-type BaTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 17, p. 4593-4599, 1978.
- [30] BUTTNER, R. H.; MASLEN, E. N. Structural Parameters and Electron Difference Density in BaTiO<sub>3</sub>. **Acta Crystallographica**, v. B48, p. 764-769, 1992.
- [31] VILLAFUERTE-CASTREJÓN, M. E.; MORÁN, E.; REYES-MONTERO, A.; VIVAR-OCAMPO, R.; PEÑA-JIMÉNEZ, J. A.; REA-LÓPEZ, S. O.; PARDO, L. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. **Materials**, v. 9, p. 1-27, 2016.
- [32] PHULE, P. P.; RISBUD, S. H. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO<sub>2</sub> system. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 2, p. 1169-1183, 1990.
- [33] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.
- [34] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995.

- [35] CAMEJO, Y. M. **Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto**. 98 p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- [36] MOON, J.; KERCHNER, J. A.; KRARUP, H.; ADAIR, J. H. Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 425-435, 1999.
- [37] SILVA, A. C. D. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT–análise composicional e mecanismos de vacâncias**. 109 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [38] VIJATOVIĆ, M. M.; BOBIĆ, J. D.; STOJANOVIĆ, B. D. History and challenges of barium titanate: Part I. **Science of Sintering**, v. 40, n. 2, p. 155-165, 2008.
- [39] VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO<sub>2</sub>: Cr**. 99 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- [40] GALVÃO, S. B. **Obtenção de nanopartículas de Herrerita de Bário pelo Método Pechini**. 98 p. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010.
- [41] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. UK: Pearson, 2001.
- [42] WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. Sendai: Springer, 2011.
- [43] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura – Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [44] VILLIERS, J. P. R. D. Crystal Structures of Aragonite, Strontianite, and Witherite. **The American Mineralogist**, v. 56, p. 758-767, 1971.
- [45] TOMASZEWSKI, P. E. Structural phase transition in crystals I. Database. **Phase Transitions**, v. 38, p. 127-220, 1992.

- [46] JIA, Y. Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 184-187, 1991.
- [47] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- [48] SIMÕES, A.; PIANNO, R. F.; AGUIAR, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown on Pt electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 274-279, 2009.
- [49] YAMAMOTO, T.; IKUHARA, Y.; SAKUMA, T. Controlling microstructure and grain boundary structure in BTO. **Materia Japan**, v. 38, 126-133, 1999.
- [50] DANIELS, J.; HÄRDTL, K. H. Defect chemistry and electrical conductivity of doped barium titanate ceramics. Part I. Electrical conductivity at high temperatures of donor-doped barium titanate ceramics. **Philips Research Reports**, v. 31, 489-504, 1976.
- [51] NOWOTNY, J.; REKAS, M. Defect chemistry of BaTiO<sub>3</sub>. **Solid State Ionics**, v. 49, p. 135-154, 1991.