

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

KARINE FELIX SANTOS DE JESUS

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE MATERIAIS BASEADOS EM AgNbO_3 PARA
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

UBERLÂNDIA-MG

2021

KARINE FELIX SANTOS DE JESUS

DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE MATERIAIS BASEADOS EM AgNbO_3 PARA
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aluno: Karine Felix Santos de Jesus

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Dra. Yanela Mendez González

UBERLÂNDIA-MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

J58 2021	<p>Jesus, Karine Felix Santos de, 1997- Desenvolvimento e estudo de materiais baseados em AgNbO₃ para armazenamento de energia [recurso eletrônico] / Karine Felix Santos de Jesus. - 2021.</p> <p>Orientador: José de los Santos Guerra. Coorientadora: Yanela Mendez González. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Física. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.483 Inclui bibliografia.</p> <p>1. Física. I. Guerra, José de los Santos, 1972-, (Orient.). II. González, Yanela Mendez, 1989-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 53</p>
-------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Seis de agosto de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	11922FIS003				
Nome do Discente:	Karine Felix Santos de Jesus				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento e estudo de materiais baseados em AgNbO ₃ para armazenamento de energia				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Propriedades Magnéticas, Estruturais e Elétricas de Materiais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferencia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Gustavo Foresto Brito de Almeida-INFIS/UFU, Evaristo Alexandre Falcão - UFGD e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/08/2021, às 20:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Evaristo Alexandre Falcão, Usuário Externo**, em 07/08/2021, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 09/08/2021, às 07:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2958721** e o código CRC **0D88B1A3**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e a minha família.

Expresso profunda gratidão ao meu orientador Prof. Dr. José de los Santos Guerra por me aceitar como sua aluna, por acreditar em mim para desenvolver esse trabalho.

A minha coorientadora, Dra. Yanela Mendez González, por compartilhar seu imenso conhecimento, por ter sido extremamente prestativa, sem a qual essa dissertação não teria se materializado.

Agradeço ao Dr. Atair Carvalho da Silva, por auxiliar e me acompanhar no laboratório, pela sua atenção, estando à disposição sempre para esclarecer dúvidas.

Gostaria também de agradecer a todos os meus amigos e membros do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFEMM) pelas interessantes discussões.

Por fim, às agências de fomento CNPq e FAPEMIG, pelo suporte financeiro e em especial à CAPES pela bolsa de auxílio para a realização da pesquisa.

RESUMO

Devido à alta toxicidade e problemas ambientais causados por materiais que contêm chumbo em sua composição, a busca por materiais alternativos sem chumbo está se tornando um campo de pesquisa em evolução. Em razão disso, uma série de materiais sem chumbo, que exibem altas densidades de armazenamento energia, foram desenvolvidos nos últimos anos destacando-se, dentre eles, o niobato de prata (AgNbO_3 – AN). Sendo assim, este trabalho foi realizado com objetivo de sinterizar cerâmicas baseadas em $\text{Ag}_{(1-3x)}\text{La}_x\text{NbO}_3$, puras e dopadas, considerando diferentes concentrações de lantânio (La), onde $x = 0; 0,005; 0,010$ e $0,015$, através do método de reação de estado sólido. As propriedades estruturais foram sistematicamente investigadas em temperatura ambiente pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman. O resultado do DRX confirmou a formação da estrutura perovskita com simetria ortorrômbica para todas as composições estudadas, sem a presença de fases secundárias. Os espectros Raman revelaram modificação estrutural com a inclusão do elemento dopante, em relação ao sistema AgNbO_3 puro, apresentando modos adicionais na faixa de maiores números de onda ($570\text{--}758\text{ cm}^{-1}$). Informações adicionais foram fornecidas pelo método de refinamento de Rietveld, bem como análise de Williamson-Hall, a partir dos quais foi possível analisar com maior detalhe as características estruturais e microestruturais, respectivamente, em função da concentração de lantânio. Características microestruturais adicionais foram investigadas pela técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelando microestruturas homogêneas e tamanhos dos grãos em escala micrométrica (μm) uniformemente distribuídos para todas as composições estudadas.

Palavras-chave: ferroelétricos, armazenamento de energia, AgNbO_3 , cerâmicas.

ABSTRACT

Because of the high toxicity and environment concerns promoted by lead-based materials, the exploration of alternative lead-free compounds is becoming nowadays an evolving research field. As a result, a series of lead-free materials, which exhibit high energy storage densities, have been recently developed, from which the lead niobate (AgNbO_3 – AN) system stands out. In this context, the objective of the present work was conducted to the synthesis of pure and doped $\text{Ag}_{(1-3x)}\text{La}_x\text{NbO}_3$ -based ceramics, considering different lanthanum (La) concentrations, where $x = 0; 0,005; 0,010$ e $0,015$, obtained via the conventional solid-state reaction method. The structural properties have been systematically investigated at room temperature by the X-ray diffraction (XRD) technique and Raman spectroscopy. The XRD result confirmed the formation of a single-phase with orthorhombic symmetry, without secondary phases. The Raman spectra analyses revealed structural modification with the inclusion of the doping element, with respect to the pure AgNbO_3 system, showing additional modes in the highest wavenumbers range ($570\text{--}758\text{ cm}^{-1}$). Additional information was provided by the refinement Rietveld method, as well as the Williamson-Hall analysis, from which detailed structural and microstructural characteristics were analyzed as a function of lanthanum concentration. Additional microstructural characteristics were performed using the scanning electron microscopy (SEM) technique, revealing homogeneous microstructures and grain-sizes on a micrometric scale (μm), uniformly distributed for all studied compositions.

Keywords: ferroelectrics, energy storage, AgNbO_3 , ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos materiais apresentando as classes cristalinas, incluindo os efeitos piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte: Elaborada pela própria autora.	24
Figura 2. Inter-relação dos materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte: Elaborada pela própria autora.	25
Figura 3. Explicação do efeito piezoelétrico através de um modelo molecular: a) Molécula neutra, sem polarização; b) molécula submetida a uma força F_k surgindo uma polarização P_k . c) Polarização P na superfície do material piezoelétrico devido a força externa F . Fonte: [21].	26
Figura 4. Esquema de um material piezoelétrico entre os terminais de um circuito. a) um fluxo de “corrente” seguirá pelo circuito em função da força F ; b) ausência de fluxo de corrente, quando não há perturbação externa. Fonte: [21].	27
Figura 5. Desenho esquemático mostrando a origem da corrente piroelétrica. a) polarização espontânea (P_s) do próprio material; b) durante o aquecimento ocorre a diminuição da polarização; c) durante o resfriamento, se produz um aumento da polarização. Fonte: [16].	30
Figura 6. Acoplamentos que podem ocorrer entre as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de um material dielétrico. Fonte: Adaptado [22].	32
Figura 7. Estrutura cristalina do $BaTiO_3$ na fase tetragonal, abaixo da temperatura de Curie (esquerda) e na fase cúbica, acima da temperatura de Curie (direita). Fonte: [23]	34
Figura 8. Estrutura perovskita ABO_3 com a origem centrada no íon do sítio B (a) e no íon do sítio A (b). Fonte: [25]	36

Figura 9. Representação esquemáticas dos domínios ferroelétricos de 180° (a) e 90° (b), bem como as regiões de paredes de domínios, para um ferroelétrico. Fonte: Adaptado [30]	41
Figura 10. Representação esquemática de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde P representa a polarização ferroelétrica e E representa o campo elétrico aplicado. Fonte: Adaptado [32]	42
Figura 11. Ciclo de histerese dos materiais antiferroelétricos (AFEs). Fonte: [16]	51
Figura 12. Transições de fase do sistema AgNbO_3 com suas respectivas temperaturas e grupos espaciais. F, AF e P se referem às fases ferroelétrica (FE), antiferroelétrica (AFE) e paraelétrica (PE), respectivamente. Fonte: [41].	52
Figura 13. Estrutura cristalina do AgNbO_3 com grupo espacial $\text{Pmc}2_1$ (a) e Pbcm (b). Fonte: [43]	53
Figura 14. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema AgNbO_3 . Fonte: [18]	54
Figura 15. Dependência da permissividade dielétrica com o campo elétrico: curvas teóricas dos materiais ferroelétricos (a e b) e curva experimental do AgNbO_3 (c). Adaptado [11]	56
Figura 16. Ciclos de histerese para os diferentes tipos de materiais comumente usados para dispositivos de armazenamento de energia: (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos, (c) ferroelétricos relaxores e (d) antiferroelétricos. Adaptado: [56]	58
Figura 17. Ciclo de histerese para um antiferroelétrico, porém agora mostrando o mecanismo de armazenamento de energia. Fonte: [57]	59
Figura 18. Três tipos de processos de espalhamento que podem ocorrer quando a luz interage com uma molécula. Fonte: [73]	66

Figura 19. Diagrama de níveis de energia para dispersão de Rayleigh e Raman, onde $\Delta E = h\nu_{\text{vib}}$ representa a diferença nos níveis de energia de vibração com os respectivos espectros. Fonte: [73].....	71
Figura 20. Modelo do oscilador harmônico para um sistema formado por dois átomos (modelo diatômico), de massas M e m ligados por uma mola sem massa. Fonte: [72] .	74
Figura 21. Amostras sinterizadas pelo método de reação do estado sólido.....	79
Figura 22. Interferência construtiva em um conjunto de planos cristalinos. Fonte: Elaborada pela própria autora.	80
Figura 23. Difratômetro utilizado para medidas de difração de raios-X (Shimadzu XRD-6000), disponível no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química, da Universidade de Uberlândia.	81
Figura 24. Diagrama esquemático de um sistema de difratômetro de raios-X. Fonte: Elaborada pela própria autora.	82
Figura 25. Representação do pico difração de raio-X, onde β_{hkl} corresponde à largura meia altura do pico. Fonte: Adaptado [88].....	87
Figura 26. Representação dos defeitos pontuais de vacância e intersticial. Fonte: Adaptado de [104].	96
Figura 27. Representação dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel. Fonte: Adaptado de [104].	98
Figura 28. Representações de átomos substituição de ânions, substituição de cátions e átomos de impurezas intersticiais em composto iônicos. Fonte: Adaptado de [104]....	100
Figura 29. Representação da discordância de borda, onde a magnitude dessa deformação diminui com a distância da linha de deslocamento. Para pontos afastados do defeito, a estrutura cristalina é visualmente quase perfeita. Fonte: Adaptado [106]. ...	101
Figura 30. Representação da discordância do tipo parafuso. Fonte: [105].....	102

Figura 31. Representação do deslocamento parcial. No ponto A, a deslocamento é unicamente de borda, enquanto no ponto B o deslocamento é unicamente do tipo parafuso. Já na região equidistante dos pontos A e B os deslocamentos são de natureza parcial. Fonte: [105].....	103
Figura 32. Representação dos limites de altos ângulos e baixos ângulos e as posições dos átomos adjacentes. Fonte: [99].....	105
Figura 33. Representação dos contornos gêmeos e as posições dos átomos adjacentes. Fonte: [99]	106
Figura 34. Espectrômetro usado para medições de espectros Raman. a) Espectrômetro Micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution; b) Vista do equipamento com seus respectivos componentes. Fonte: [107]	107
Figura 35. Diagrama simplificado do espectrômetro Raman. Fonte: Elaborada pela própria autora	108
Figura 36. Microscópio Tescan Performance - VEGA3, usado para analisar as propriedades microestruturais das amostras cerâmicas estudadas.	110
Figura 37. Diagrama esquemático das medidas de MEV. O detector de elétrons secundários é comumente integrado no equipamento. Fonte: Elaborada pela própria autora	111
Figura 38. Padrões de difração de raios-X experimentais obtidos à temperatura ambiente para as composições de ALN _x estudadas, comparado ao padrão de difração teórico para o sistema AgNbO ₃ puro (grupo espacial Pb2 _{1m}).....	113
Figura 39. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as composições de ALN _x estudadas.....	114

Figura 40. Comportamento do volume (V) da célula unitária (a), bem como do tamanho médio do domínio coerente, D , e da micro-deformação, η (b) em função da concentração de dopante para as amostras de ALNx estudadas.....	117
Figura 41. Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as composições de ALNx estudadas. O asterisco indica que o modo M_{17} não foi encontrado após os ajustes dos espectros para as composições designadas.	123
Figura 42. Espectros Raman experimental (símbolos abertos), bem com os espectros ajustados (linha sólida) e a deconvolução dos modos ativos (linhas tracejadas), para as composições de AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d).....	126
Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como as distribuições do tamanho de grão para as composições estudadas: AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d).	133
Figura 44. Comportamento do tamanho médio do grão (ϕ) em função da concentração de lantânio para as amostras de ALNx estudadas	134

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Parâmetros da célula unitária (a, b, c e volume V), densidade (ρ) e os parâmetros que representam a qualidade dos refinamentos (R_p , R_{wp} e χ^2) obtidos após o refinamento Rietveld, bem como o fator de tolerância (t) para as composições de ALN_x estudadas. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão do último dígito significativo, enquanto GE refere-se ao grupo espacial. 115
- Tabela 2.** Números de onda (NO) das posições das bandas Raman em função da concentração de lantânio. As atribuições da simetria dos modos vibracionais foram feitas segundo o reportado na literatura, em temperatura ambiente, para o sistema de AgNbO₃ puro [127–135]. 125

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 CONTEXTO HISTÓRICO.....	20
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA	22
2.3 PIEZOELETRICIDADE	25
2.4 PIROELETRICIDADE	29
2.5 FERROELETRICIDADE.....	33
2.5.1 ESTRUTURA PEROVSKITA	35
2.5.2 TEMPERATURA DE CURIE.....	38
2.5.3 DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS.....	39
2.5.4 CICLO DE HISTERESE.....	41
2.5.5 ALGUMAS APLICAÇÕES DOS FERROELÉTRICOS.....	43
2.6 SISTEMA AgNbO_3	50
2.6.1 ANTIFERROELETRICIDADE	50
2.6.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO AgNbO_3	51
2.6.3 PROPRIEDADES DIELETRICAS.....	54
2.6.4 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS	57
2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN	63
2.7.1 ASPECTOS HISTÓRICOS	63
2.7.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	65
2.7.3 VANTAGENS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN	76
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
3.1 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	78
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	79
3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	79
3.2.2 MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD.....	82

3.2.3	O MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL.....	86
3.2.4	ESPECTROCOPIA RAMAN	107
3.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	109
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	112
4.1.1	REFINAMENTO ESTRUTURAL PELO MÉTODO DE RIETVELD	112
4.1.2	MICRODEFORMAÇÃO E TAMANHO DE DOMÍNIO COERENTE	120
4.2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS: ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	122
4.3	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIIS: MEV	133
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	138
5.1	CONCLUSÕES DO TRABALHO.....	138
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	139
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
7	APÊNDICES	160
7.1	ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN	160
7.2	INCERTEZAS DOS PARÂMETROS FÍSICOS DETERMINADOS.....	163
7.3	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	164

1. INTRODUÇÃO

Materiais com capacidade para armazenamento de energia estão recebendo uma relevante atenção e interesse de pesquisa durante os últimos anos devido às preocupações crescentes em relação à produção e desenvolvimento sustentável de energia, envolvendo aspectos não somente tecnológicos, mas também econômicos e sociais [1]. De acordo com o tempo de armazenamento, os equipamentos comerciais geralmente são divididos em duas categorias: curto prazo e longo prazo. Normalmente, as baterias são de longo prazo e os capacitores, de curto prazo [1]. As baterias possuem alta densidade de armazenamento energético e, diferentemente dos capacitores, são usadas para o fornecimento de energia de longo prazo. Por outro lado, os capacitores geralmente têm baixa densidade energética, porém alta densidade de potência. Por conta disso, capacitores são comumente usados (em larga escala) em dispositivos eletrônicos para armazenamento e distribuição de energia elétrica. No entanto, sua eficiência energética está longe de atender as necessidades dos sistemas eletrônicos atuais, que estão cada vez mais miniaturizados e exigem maior desempenho em termos de armazenamento de energia, o que tem promovido a busca por novos materiais dielétricos alternativos [2].

Em resposta à aplicação de um campo elétrico, alguns materiais dielétricos possuem propriedades especiais relacionadas à variação da polarização. Essas propriedades podem existir em um subgrupo de materiais dielétricos, que são caracterizados pela mudança da polarização conforme muda a direção do campo elétrico aplicado. Este comportamento torna-se semelhante à relação entre a intensidade da magnetização e o campo magnético aplicado a um material ferromagnético, caracterizado por uma curva de histerese. Por tanto, por analogia com os ferromagnéticos, os materiais que exibem este efeito com aplicação de um campo elétrico foram denominados como

ferroelétricos. Apesar do prefixo “ferro”, os materiais ferroelétricos, referem-se apenas a uma analogia aos materiais magnéticos, embora seja um pouco enganoso, pois não tem nenhuma conexão com o íon de ferro (Fe). Desde sua descoberta em 1921, a ferroeletricidade tem sido o coração e a alma de várias indústrias multibilionárias, variando desde a descoberta de capacitores de alta constante dielétrica até o desenvolvimento de transdutores piezoelétricos, sensores de calor, radiação, etc., o que possibilitou o uso desses materiais em aplicações extremamente importantes para áreas estratégicas incluída a defesa, comunicações, medicina, entre outros campos importantes [3, 4]. Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados, os compostos que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO_3) despertaram grande interesse dos pesquisadores devido às excelentes propriedades físicas apresentadas, como altas permissividades dielétricas [2, 3]. Destacam-se, por exemplo, os sistemas baseados em chumbo (Pb), tais como o titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), que apresentam alto desempenho para dispositivos de armazenamento de energia, fato que está diretamente atrelado à presença do íon de Pb que gera grande polarização interna com melhor acoplamento ao campo elétrico [2, 5].

Nos últimos 20 anos, as necessidades de conservação e recuperação de recursos naturais tornaram-se questões importantes na agenda da política internacional. Algumas medidas foram tomadas para amenizar os impactos ambientais gerados pelo homem, sendo o mais importante (até agora) o tratado internacional conhecido como “protocolo de Kyoto” [6], que visa proteger a atmosfera reduzindo gases emitidos na combustão de combustíveis fósseis que produzem o efeito estufa. A preocupação atual são as substâncias residuais presentes em sistemas eletroeletrônicos [6]. Estudos têm mostrado que entre os metais analisados em lixos eletrônicos de aterros sanitários, 70% são metais pesados, compostos por chumbo, mercúrio, cádmio, e uma série de outros compostos

muitos mais prejudiciais. Dos últimos elementos mencionadas, estimasse que 40% é chumbo [7]. No entanto, embora o chumbo não seja encontrado em maior proporção, quando comparado a outros elementos, este possui maior impacto ambiental devido à agressividade em reações adversas e, portanto, representa hoje em dia a principal preocupação devido à possibilidade de contaminação do solo e do lençol freático [8]. Estudos mostram que a poluição ambiental causada pelo chumbo provoca consequências devastadoras ao organismo, principalmente à saúde humana (causando danos severos ao sistema nervoso central e aos rins), e graves problemas ambientais tendo efeitos tóxicos devastadores em plantas, animais e microrganismos [8].

No entanto, em 2002, a fim de incentivar a redução do impacto de elementos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, a União Europeia publicou a Diretiva WEEE (Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos) [9]. Esta norma impõe que seja feita a coleta e reciclagem segura dos resíduos elétricos e eletrônicos a partir do ano de 2005. Paralelamente ao regulamento WEEE, a RoHS de 2003 (Restrição ao Uso de Certas Substâncias Perigosas em Equipamentos Elétricos e Eletrônicos) proíbe a venda de novos equipamentos elétricos e eletrônicos no mercado, e certas substâncias, incluindo chumbo, não podem ser mais usadas após a data de 1 de julho de 2006 em toda União Europeia [6]. Ou seja, esta nova norma proíbe estritamente o uso de chumbo (Pb) em qualquer equipamento eletrônico que venha a ser comercializado na região. Diretivas semelhantes foram adotadas em todo o mundo, e alguns países estão ainda debatendo essa questão. Embora o uso de chumbo tenha sido controlado até certo ponto em países como os Estados Unidos e Canadá, este elemento ainda é usado em grandes quantidades nos países em desenvolvimento [6, 10].

Com relação à defesa do consumidor, a substituição de substâncias perigosas por compostos menos críticos está sendo a força motriz pela procura de novos materiais livres do chumbo e de alto desempenho. [6, 11]. Recentemente, uma série de materiais está sendo desenvolvidos e têm atraído muita atenção da comunidade científica por causa de propriedades excepcionais, superiores aos sistemas que contém chumbo [12]. Estudos teóricos sugerem que a prata (Ag) possui características essenciais, muito similares às do chumbo, para causar uma forte distorção na estrutural que favorece à ferroeletricidade [13]. Recentemente, os sistemas baseados em AgNbO_3 têm atraído a atenção dos pesquisadores como um forte candidato competitivo livre de chumbo, oferecendo inúmeras aplicações para detectores infravermelhos e dispositivos de armazenamento de energia [5, 11], ganhando atenção por seu desempenho como materiais piezoelétricos. Dessa forma, quando submetido a um campo elétrico suficientemente alto, o sistema AgNbO_3 experimenta uma transição de fases do estado antiferroelétrico (AFE) para o estado ferroelétrico (FE), produzindo uma elevada polarização máxima e baixa polarização remanescente, que beneficiam a aplicação destes materiais em dispositivos de armazenamento de energia [5, 11]. Investigações experimentais revelaram que um estado ferroelétrico com polarização excepcionalmente alta pode ser induzido no AgNbO_3 através da aplicação de um campo elétrico alto [13]. Nessa perspectiva, investigações preliminares indicam que a dopagem química com elementos de terras raras é eficaz para melhorar a estabilidade da fase AFE no AgNbO_3 , e serve como um método eficiente para otimizar a propriedade de armazenamento de energia [1, 11, 14].

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho é sintetizar e caracterizar amostras cerâmicas de $\text{Ag}_{(1-3x)}\text{La}_x\text{NbO}_3$ modificadas com lantânio (La) nas concentrações de $x = 0; 0,005; 0,010$ e $0,015$. Em particular, serão investigadas detalhadamente as propriedades estruturais e microestruturais, bem como avaliados os efeitos da adição do

íon de terra rara na estrutura perovskita sobre as propriedades físicas estudadas. No presente estudo, será examinada a possibilidade de usar materiais baseados em AgNbO_3 , sistema este usado como matriz hospedeira para futuras aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Para melhor orientar o leitor, a dissertação foi organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 se apresenta a introdução do trabalho, mostrando a principal motivação para o estudo do material proposto. O capítulo 2 aborda as principais propriedades, características, fenomenologia e importância dos materiais ferroelétricos e antiferroelétricos. A revisão bibliográfica foi focada nos sistemas ferroelétricos com estrutura perovskita, e particularizando no sistema AgNbO_3 puro e dopado. O capítulo 3, descreve os procedimentos experimentais utilizados para obter as cerâmicas estudadas, compreendendo as etapas de síntese do método de reação do estado sólido (RES). Uma breve abordagem das técnicas experimentais utilizadas para realizar as caracterizações necessárias também é apresentada neste capítulo. No capítulo 4 serão apresentados os resultados decorrente do estudo das propriedades estruturais e microestruturais nas cerâmicas de $\text{Ag}_{(1-3x)}\text{La}_x\text{NbO}_3$. A análise e interpretação dos resultados obtidos foram feitas a partir das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura, todas realizadas em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos considerando a influência da concentração do lantânio (x). O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho, resumindo os resultados mais relevantes, seguidas das perspectivas futuras sobre o sistema estudado. O capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. Por fim, uma seção de apêndices, onde se apresentam os aspectos relacionados como o uso do modelo teórico para a deconvolução dos picos decorrentes das bandas observadas por espectroscopia

Raman, bem como as incertezas das grandezas físicas envolvidas, é abordada no capítulo 7. Se apresenta também neste capítulo a produção bibliográfica resumindo os trabalhos decorrentes do projeto desenvolvido durante o curso de Mestrado, que foram apresentados em eventos científicos e submetidos para publicação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTO HISTÓRICO

Nos materiais dielétricos, também conhecidos como isolantes elétricos, a aplicação de um campo elétrico (E) gera uma redistribuição de cargas em nível molecular (ou atômico), de forma que o campo no interior do material não se anula, gerando assim uma polarização elétrica macroscópica (P). Dentre o amplo grupo de materiais dielétricos estão os sistemas ferroelétricos, que apresentam propriedades físicas novas e interessantes de interesse científico, fundamentais para várias aplicações tecnológicas. Os primeiros indícios da ferroeletricidade surgiram por volta do século XVII, quando em 1920 Joseph Valasek, realizando um estudo das propriedades dielétricas do sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), verificou que a polarização espontânea apresentada pelo material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo. Portanto, foi descrito pela primeira vez o fenômeno da ferroeletricidade. Dentro do contexto histórico, no entanto, antes da descoberta da ferroeletricidade, em 1824 Brewster estudou este material e denominou por piroeletricidade a propriedade física de eletrificação por aquecimento. Posteriormente, Lord Kelvin descobriu que este fenômeno ocorre somente em cristais polares. Todavia, os primeiros estudos sistemáticos no sal de Rochelle, feitos pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, resultaram na descoberta da piezoeletricidade em 1880. Os irmãos Curie verificaram que a aplicação de tensões mecânicas provoca uma polarização elétrica neste tipo de material, fenômeno hoje conhecido como efeito piezoelétrico [3].

Após a descoberta da ferroeletricidade, o interesse pelas cerâmicas ferroelétricas ocorreu na década de 1940, sob uma nuvem de sigilo, durante a II Guerra Mundial, incentivado pela necessidade de desenvolver capacitores com altas constantes dielétricas. Assim, foi evidenciado o uso do titanato de bário (BaTiO_3), como um material

propício, fonte de alta constante dielétrica emanado de suas propriedades ferroelétricas [3, 15, 16]. O entendimento da natureza ferroelétrica do BaTiO₃ (BT) mostrou ser inestimável, no momento que se observou que um campo elétrico externo seria capaz de orientar determinadas regiões do material (conhecidas hoje como domínios) dentro dos grãos, produzindo um material cerâmico similar a um monocristal, detendo a ferroeletricidade e propriedades piezoelétricas. Este comportamento foi à essência em transformar uma cerâmica inerte em um material eletromecanicamente enérgico, ou seja, o material se torna enérgico quando a combinados os efeitos elétricos e mecânicos [3]. Esta descoberta foi ainda mais surpreendente, pois a crença comum era que uma cerâmica não poderia ser piezoeletricamente ativa, porque a orientação aleatória dos cristalitos geralmente anula a polarização macroscópica do material. Acontece que este não é o caso dos cristalitos ferroelétricos, que podem ser permanentemente alinhados ou reorientados em um campo elétrico, que é algo semelhante ao alinhamento magnético em ímãs permanentes [3]. Um grande salto na pesquisa de materiais ferroelétricos foi alcançado na década de 1950, que levou ao uso generalizado de cerâmicas à base de BT em capacitores e dispositivos transdutores. Desde então, muitas outras cerâmicas ferroelétricas foram desenvolvidas e utilizadas, incluindo titanato de chumbo (PbTiO₃), titanato e zirconato de chumbo (PZT), titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), entre outros [15], usados em várias aplicações tecnológicas que serão discutidas posteriormente. É importante ressaltar que na mesma década de 1950, Smolenskii e Isupov [17] apresentam a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos. Estudando as características físicas de amostras cerâmicas obtidas por solução sólida de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) [17] e SrTiO₃ modificadas com bismuto [18], verificaram a existência de um comportamento anômalo em suas propriedades

ferroelétricas. Os materiais desta nova classe foram denominados como ferroelétricos relaxores.

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

A simetria cristalina de um material depende de sua estrutura de rede. A estrutura é descrita pelas redes de Bravais que regem a simetria cristalina. Em geometria e cristalografia, as redes de Bravais são um arranjo infinito de pontos discretos cuja estrutura é invariável quando operações de simetria do tipo translacional são aplicadas. Essas redes podem ser divididas em dois tipos: redes primitivas e não primitivas (ou convencionais). Embora existam milhares de cristais na natureza, todos podem ser categorizados em 32 classes (grupos pontuais de simetria). De acordo com a teoria de grupos, essas classes são determinadas usando várias combinações de elementos de simetria: (i) centro de simetria, (ii) eixo de rotação, (iii) planos (espelhos). Todas essas combinações configuram os chamados grupos espaciais. Esses 32 grupos pontuais de simetria são divididos em dois tipos, centrossimétricos e não centrossimétricos. Os cristais centrossimétricos são aqueles que possuem pontos nos quais a estrutura exibe simetria reversa (centro de inversão), ou seja, se há átomos em (x, y, z) em relação ao centro de simetria, também devem haver átomos em $(-x, -y, -z)$. Simplificando, qualquer átomo pode ser "invertido" na mesma distância do centro de simetria para o outro lado, o que já não acontece no caso do cristal não centrossimétrico. Nos cristais centrossimétricos, aliás, a combinação de elementos de simetria não produz centros de simetria onde eles se cruzam [16, 19]

Do ponto de vista da orientação cristalográfica, podem-se classificar os cristais em 32 grupos pontuais, ou grupos de simetria, dos quais 11 são centrossimétricos e 21 não

são centrossimétricos. Dentre os materiais que não apresentam centro de simetria, 20 grupos são piezoelétricos (polarizáveis sob a ação de tensão mecânica). Entre estes 20 grupos, 10 são classificados como piroelétricos, por possuírem polarização espontânea em certo intervalo de temperatura. Dentre estes 10 grupos de materiais piroelétricos, tem-se o subgrupo composto por materiais que apresentam polarização espontânea reversível sob a ação de um campo elétrico alternado, ou seja, os chamados ferroelétricos (FE) [20]. Os materiais ferroelétricos podem assumir estruturas cristalinas do tipo perovskita, tungstênio bronze e de camadas de bismuto, com diferentes simetrias [19]. A figura 1 apresenta um esquema de representação da organização dos cristais em função da simetria cristalina. As seções a seguir abordarão os aspectos gerais e a fenomenologia desses materiais.

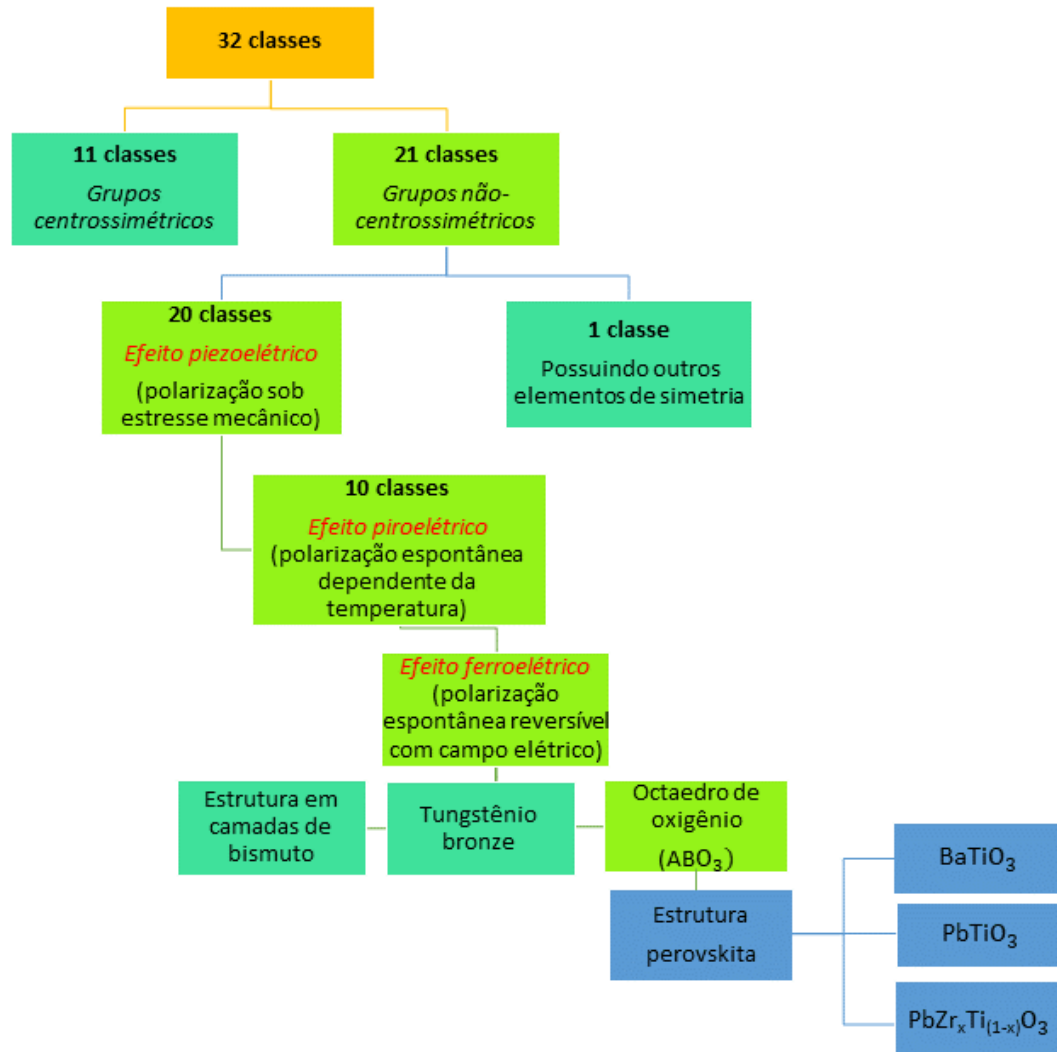


Figura 1. Classificação dos materiais apresentando as classes cristalinas, incluindo os efeitos piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte: Elaborada pela própria autora.

O efeito ferroelétrico é um fenômeno empírico distinto dos efeitos piezoelétricos e piroelétricos, em que existe uma polarização reversível [20]. Para entender a ferroeletricidade, deve-se ligar a piezeletricidade e piroeletricidade, pois eles possuem relações em termos da estrutura cristalina [16]. A figura 2 resume a relação entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Nas próximas seções tais efeitos serão discutidos, com foco em mais considerações teóricas.

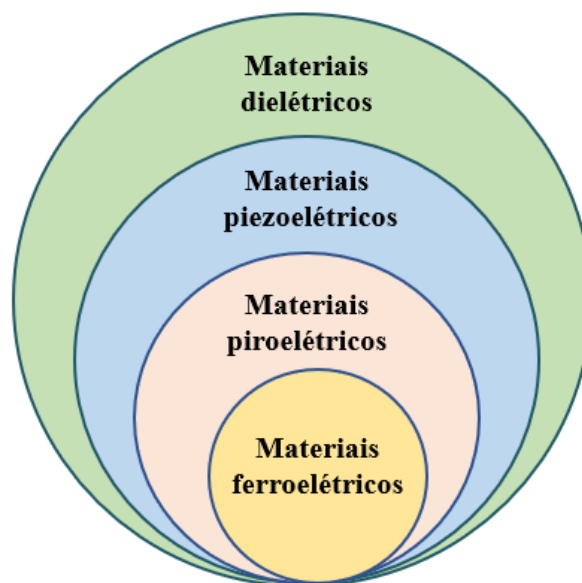


Figura 2. Inter-relação dos materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte:
Elaborada pela própria autora.

2.3 PIEZOELETRICIDADE

A palavra "piezo" é derivada do grego "piezein", que significa "espremer" ou "pressionar" [16]. Portanto, o termo piezoeletricidade ("eletricidade por pressão") define-se pela capacidade de alguns materiais se tornarem eletricamente polarizados quando sujeitos a algum tipo de stress (tensão) mecânico, ou seja, alguns sistemas são capazes de gerar cargas elétricas em resposta a uma tensão mecânica aplicada. Este efeito foi descoberto pelos irmãos Curie em 1880 [15]. Existem dois tipos de efeito piezoelétrico, direto e inverso. No primeiro caso (efeito direto), característico em materiais chamados de geradores, identifica-se a geração de eletricidade devido à aplicação de tensões mecânicas externas, enquanto no efeito piezoelétrico inverso, são induzidas deformações mecânicas devido à aplicação de um campo elétrico externo [16]. A figura 3 mostra um diagrama representando o efeito piezoelétrico. Antes que o material seja submetido a uma força externa, o centro das cargas negativa e positiva de cada molécula se sobrepõe

para formar uma molécula eletricamente neutra, conforme mostrado na figura 3(a). Porém, na presença de um estresse mecânico externo, a estrutura pode ser deformada, resultando na separação dos centros de carga positiva e negativa, criando assim pequenos dipolos, conforme mostrado na figura 3(b). Como resultado, os polos opostos internos no material se cancelam e uma carga fixa aparece na superfície, estando o material polarizado, conforme mostrado na figura 3(c). Este é o chamado efeito piezoelétrico direto. Essa polarização cria um campo elétrico que pode ser usado para converter a energia mecânica (usada para a deformação do material) em energia elétrica [21].

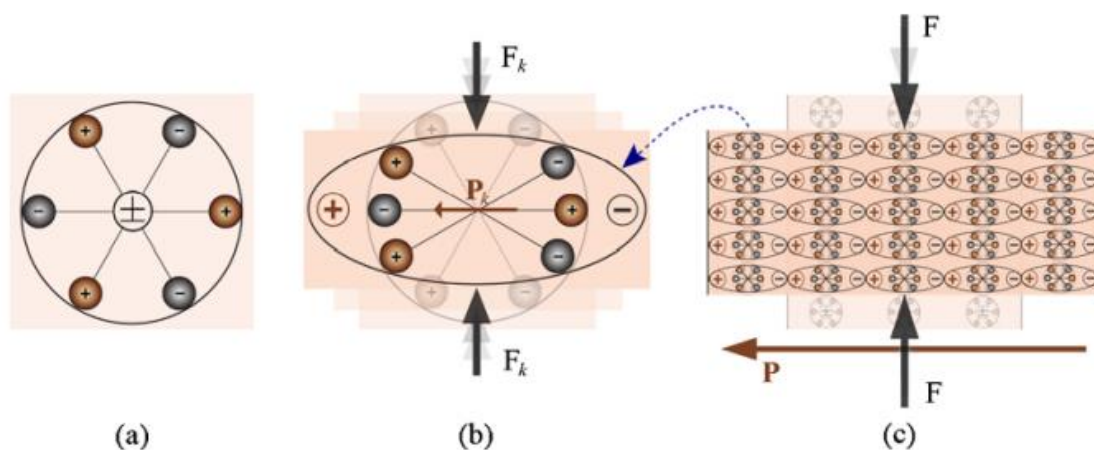


Figura 3. Explicação do efeito piezoelétrico através de um modelo molecular: a) Molécula neutra, sem polarização; b) molécula submetida a uma força F_k surgindo uma polarização P_k . c) Polarização P na superfície do material piezoelétrico devido a força externa F . Fonte: [21].

A figura 4 mostra a fenomenologia de um material piezoelétrico, simulando uma cerâmica com dois eletrodos metálicos em suas faces opostas. Ao aplicar uma força mecânica no material, cargas opostas surgem nas extremidades dos eletrodos; quando curto circuitados e fixado um galvanômetro no fio, uma densidade de carga surgirá na superfície do material em contato com o eletrodo, originando assim uma polarização [21].

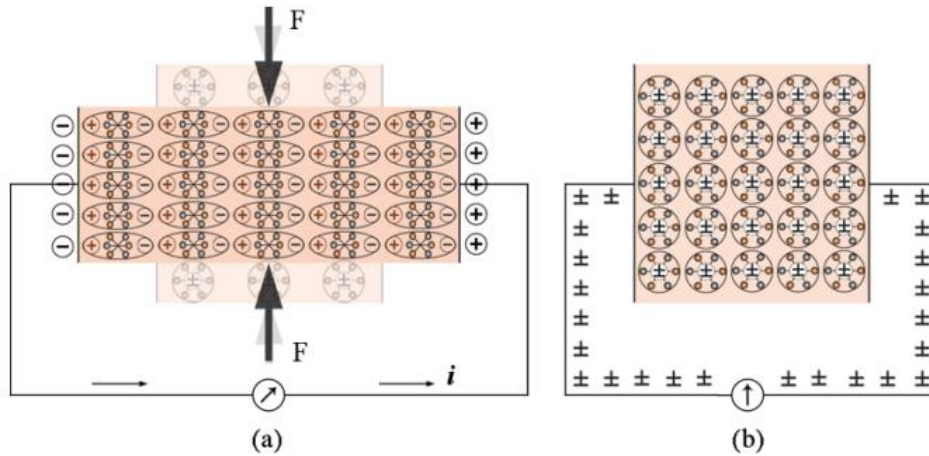


Figura 4. Esquema de um material piezoelétrico entre os terminais de um circuito. a) um fluxo de “corrente” seguirá pelo circuito em função da força F ; b) ausência de fluxo de corrente, quando não há perturbação externa. Fonte: [21].

Essa polarização cria um campo elétrico interno que, por sua vez, provoca o fluxo de cargas livres no condutor. De acordo com seu sinal, a carga livre se moverá para o sentido oposto da carga produzida pela polarização. Este fluxo continua até que a carga livre cancele o efeito de polarização, como mostrado na figura 4(a). Quando a força é removida do material, a polarização desaparece, o fluxo de carga livre é revertido e o material retorna ao estado original conforme mostrado na figura 4(b). Se o fio de curto-circuito for substituído por um resistor, ao aplicar um estresse mecânico, uma corrente fluirá através do mesmo e, portanto, a energia mecânica será convertida em energia elétrica, funcionando como um transdutor uma vez que há captação de energia mecânica e esta é transformada em energia elétrica [21].

As propriedades dos materiais piezoelétricos são geralmente caracterizadas pelos chamados fatores de acoplamento (k_p , k_{33} e k_{31}) e coeficientes piezoelétricos (d_{33} e d_{31}). Os fatores k são uma medida direta da força geral dos efeitos eletromecânicos, ou seja, representam a capacidade do transdutor cerâmico converter uma forma de energia para

outra. Normalmente, valores de k mais altos são usados como o fator determinante na qualidade de um material piezoelétrico. O fator de acoplamento (ou coeficiente eletromecânico, como também é conhecido) é definido como a raiz quadrada da razão entre a energia mecânica disponível na entrada e a energia elétrica produzida na saída (efeito direto), ou a raiz quadrada da razão entre a energia elétrica de entrada e a energia mecânica produzida na saída (efeito inverso). No entanto, como a conversão de energia é sempre incompleta (seja no efeito direto ou no inverso), devido às perdas dielétricas que são originadas no material, o fator k é sempre menor que a unidade. No caso das cerâmicas policristalina, por exemplo, o fator k_p , utilizado para avaliar as propriedades piezoelétricas do material pode variar de 0,35 (para o sistema BT) até 0,72 (para o sistema PLZT) [16].

Por outro lado, o fator d_{jk} , chamado de coeficiente piezoelétrico, relaciona a tensão aplicada no material com a mudança na polarização produzida, conforme mostrado na equação 2.1 (para o efeito piezoelétrico direto), onde P representa a polarização gerada em resposta à tensão mecânica (ou estresse) aplicada (k_k). Já o efeito piezoelétrico inverso é descrito pela equação 2.2, onde E_k representa o campo elétrico externo aplicado, responsável por produzir deformações internas (e_j) no material. Os índices jk são usados para descrever a direção de entrada (aplicação da força ou campo elétrico) e saída (polarização ou deformação). Por exemplo, d_{31} indica que o coeficiente piezoelétrico está relacionado à geração de polarização no eletrodo perpendicular à direção vertical (3) (efeito direto) e à tensão aplicada mecanicamente na direção lateral (1), enquanto d_{33} indica que a polarização está na mesma direção que a tensão aplicada na direção vertical (3) [16].

$$P = d_{jk}k_k \quad 2.1$$

$$e_j = d_{jk}E_k \quad 2.2$$

2.4 PIROELETRICIDADE

O fenômeno da piroeletricidade foi conhecido no século XVIII. A primeira evidência foi relatada por Carl von Linné (Linnaeus), que observou que o mineral de turmalina tinha a capacidade de atrair palhas e pedacinhos de madeira quando atritados, que a chamou de pedra elétrica. No decorrer dos séculos, várias hipóteses e especulações acerca desta propriedade surgiram, mas foi apenas no século XIX que o estudo do fenômeno ganhou força [15, 22].

Embora tenha sido Sir David Brewster, o primeiro autor a usar o termo "piroeletricidade", foi John Mothée Gaugain o responsável por medir pela primeira vez com precisão, em 1859, as cargas piroelétricas nos cristais de turmalina. Ele tirou algumas conclusões importantes: *i)* A eletricidade total produzida pelos cristais de turmalina depende inteiramente da faixa de mudanças de temperatura, *ii)* dentro desses limites, a quantidade de eletricidade gerada durante o aquecimento do material é a mesma gerada durante o resfriamento, mas o sinal da carga é o oposto, *iii)* a quantidade de carga gerada é proporcional à área da seção transversal do material e não possui relação com o comprimento do mesmo [22]. O efeito piroelétrico é esquematizado na figura 5.

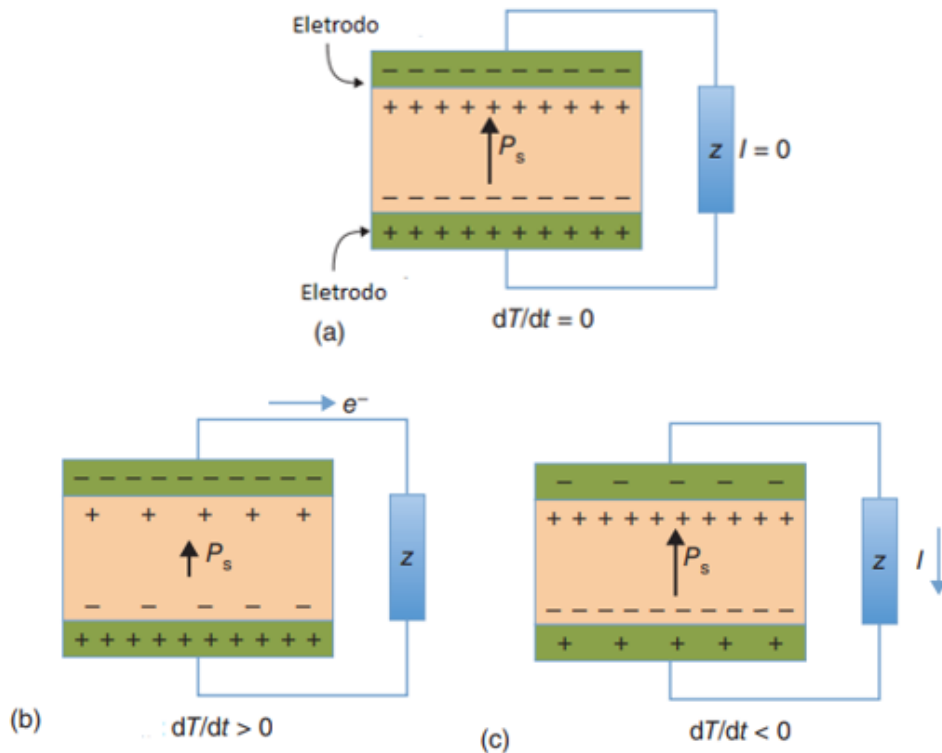


Figura 5. Desenho esquemático mostrando a origem da corrente piroelétrica. a) polarização espontânea (P_s) do próprio material; b) durante o aquecimento ocorre a diminuição da polarização; c) durante o resfriamento, se produz um aumento da polarização. Fonte: [16].

Um cristal piroelétrico é acoplado a um circuito com os eletrodos ligados em cada superfície. O mesmo apresenta um momento de dipolo intrínseco por unidade de volume, chamado de polarização espontânea P_s , de acordo com a figura 5(a). Com aumento da temperatura T ($dT/dt > 0$), observa-se uma diminuição da polarização espontânea (P_s), pois os dipolos dentro do material podem perder sua orientação devido às vibrações térmicas conforme mostrado na figura 5(b). Como resultado dessa mudança de temperatura, leva a uma diminuição no número de cargas livres vinculadas à superfície do material, assim, uma corrente flui para compensar a mudança na carga acumulada na superfície do material [16, 22]. Entretanto, ao diminuir a temperatura ($dT/dt < 0$), observa-

se um aumento da polarização (P_s), onde os dipolos recuperam sua orientação, revertendo assim o fluxo de corrente elétrica, como mostrado na figura 5(c) [16]. Observa-se que a polarização espontânea sempre vai existir na ausência de um campo elétrico, mas o efeito piroelétrico só pode ser observado durante mudanças de temperatura [16]. Conforme mencionado anteriormente, o efeito piroelétrico é definido como o fenômeno no qual ocorre uma mudança da polarização do material com uma variação da temperatura (ΔT) [19], resposta que é representada pela equação 2.3, onde γ é chamado de coeficiente piroelétrico, e é um tensor com três componentes não nulas, com unidades de C/m^2K , que mede a eficiência piroelétrica do material [19].

$$\Delta P = \gamma \cdot \Delta T \quad 2.3$$

Desta forma, o coeficiente piroelétrico pode ser expresso matematicamente como:

$$\gamma = \frac{\partial P_s}{\partial T} \quad 2.4$$

Outra forma de definir os materiais piroelétricos é expressa pela equação 2.5, em que ΔQ representa as cargas geradas na superfície (A) do cristal. Desta forma, o efeito piroelétrico se corresponde com a capacidade de um material para gerar cargas elétricas ao ser aquecido ou resfriado, devido à migração de cargas para as extremidades opostas do cristal por causa das mudanças de temperatura. A relação entre a polarização espontânea e as cargas geradas na superfície está dada pela expressão $Q = \Delta P \cdot A$.

$$\Delta Q = \gamma \cdot A \cdot \Delta T$$

2.5

De acordo com esta fenomenologia observa-se que todos os materiais piroelétricos são piezoelétricos. Para compreender melhor essa afirmação, a figura 6 apresenta um diagrama triangular ilustrando as propriedades energéticas que podem ocorrer em um cristal, e a correlação entre as grandezas físicas envolvidas, as quais são conectadas para mostrar que a mudança em uma variável influenciará na outra. Os parâmetros θ , σ , T, S, D e E representam a temperatura, entropia, tensão mecânica, deformação, deslocamento elétrico e campo elétrico, respectivamente [22].

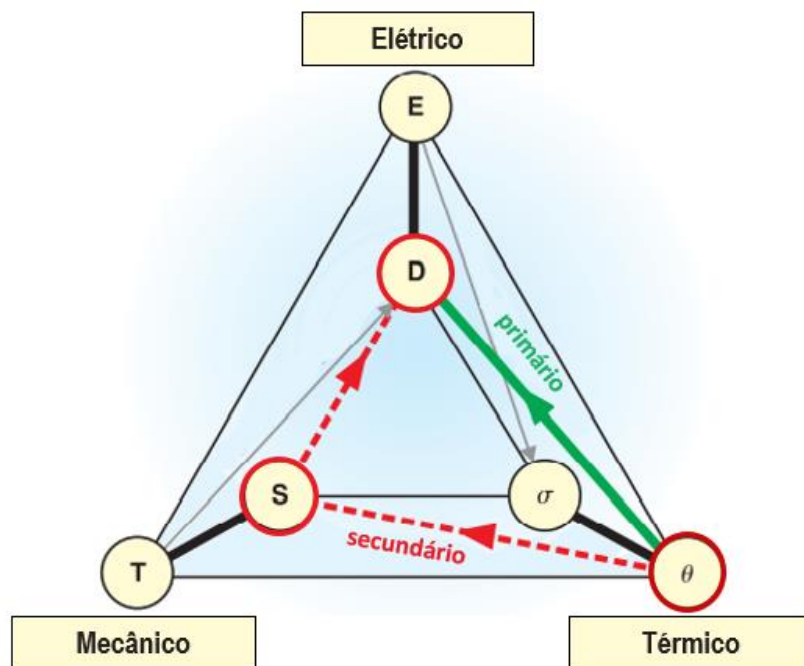


Figura 6. Acoplamentos que podem ocorrer entre as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de um material dielétrico. Fonte: Adaptado [22]

O efeito piroelétrico pode surgir através de dois processos chamados de efeito piroelétrico primário e secundário. No efeito primário, o material é submetido a uma

tensão constante para evitar a contração e expansão do mesmo. Dessa forma, uma mudança de temperatura (θ) ocasionara também uma mudança no deslocamento elétrico (D) (segmento representado em verde). Por outro lado, o efeito secundário ocorre via efeito piezoelétrico, no qual uma expansão térmica provocará uma deformação (S) no material fazendo com que ocorra um deslocamento elétrico (segmento representado em vermelho). Portanto, é fácil ver que todos os materiais piroelétricos também são piezoelétricos, estando as duas propriedades intimamente relacionadas [22].

A polarização em materiais ferroelétricos é semelhante aos piroelétricos. Por outro lado, essas duas polarizações são diferentes porque a polarização ferroelétrica pode ser revertida por um campo elétrico aplicado. Portanto, ferroeletricidade é definida a partir da polarização espontânea do material que pode ser revertida por um campo elétrico externo [19, 22]. Observa-se, portanto, que todos os materiais ferroelétricos são piroelétricos e piezoelétricos, porém a afirmação inversa não é verdadeira.

2.5 FERROELETRICIDADE

A ferroeletricidade é uma das propriedades mais fascinantes dos materiais sólidos dielétricos, e sua principal característica é dada pela polarização espontânea reversível. Para entender melhor a ferroeletricidade, será tomada como exemplo a estrutura cristalina do titanato de bário, primeiro material cerâmico a mostrar o comportamento ferroelétrico, sendo desta forma um sistema ideal para discutir a ferroeletricidade e a polarização espontânea sob a perspectiva do modelo da estrutura cristalina onde os íons de bário (Ba^{2+}) estão localizados nos vértices da célula unitária, enquanto os íons de titânio (Ti^{4+}) se localizam no centro da estrutura (figura 7) [19, 23]. Em temperatura ambiente, o $BaTiO_3$ possui simetria tetragonal, de modo que a polarização espontânea é

uma consequência do deslocamento dos íons de titânio e oxigênio a partir do centro da célula unitária, dando origem a um momento de dipolo líquido (p), como mostrado na figura 7(a) [24].

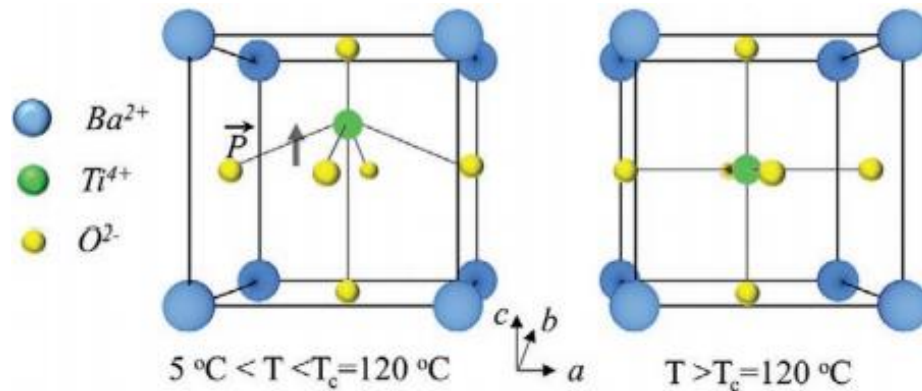


Figura 7. Estrutura cristalina do BaTiO₃ na fase tetragonal, abaixo da temperatura de Curie (esquerda) e na fase cúbica, acima da temperatura de Curie (direita). Fonte: [23]

Portanto, a polarização espontânea em materiais ferroelétricos (representada pelo momento de dipolo por unidade de volume do material) é resultado da distorção do octaedro de oxigênio e titânio (TiO₆) alongado na direção do eixo c (vertical, na figura 7) da posição central da estrutura cristalina. A direção do deslocamento da célula em referência aos oxigênios pode ser mudada com a direção do campo elétrico de uma forma que, após a remoção do campo, o dipolo induzido permanece na nova orientação. Esta é a característica básica dos materiais ferroelétricos. Porém, para altas temperaturas, em particular em 120 °C para o BaTiO₃, a célula unitária adota uma simetria cúbica, figura 7(b), onde os íons tomam posições centrossimétricas fazendo com que o comportamento ferroelétrico deixe de existir [23]. Nesta região de altas temperaturas, o material se encontra na fase paraelétrica e a temperatura onde ocorre essa transformação de fases

(ferroelétrica para paraelétrica) é conhecida como temperatura de transição de fases, ou temperatura de Curie (T_C), cuja fenomenologia será abordada na seção 2.5.2.

2.5.1 ESTRUTURA PEROVSKITA

Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas são basicamente encontrados em três tipos de configurações estruturais [16, 24]. Esta diferenciação pode ser classificada de acordo ao arranjo estrutural dos átomos na célula unitária como tungstênio-bronze, estrutura de camada de bismuto (Aurivillius) e a chamada estrutura perovskita. Dentre os três grupos citados, os materiais FE com estrutura perovskita são dos mais estudados em razão de suas aplicações tecnológicas fundamentadas, não apenas por suas propriedades ferroelétricas, mas também por manifestarem, em alguns materiais deste grupo, ferromagnetismo e supercondutividade. A estrutura perovskita possui fórmula química geral ABO_3 , onde A e B são sítios cristalográficos diferentes ocupados por cátions metálicos e O representa o átomo de oxigênio [24, 25]. O sítio A é ocupado por um metal de baixa valência, geralmente monovalente, divalente ou trivalente (Na^{1+} , K^{1+} , Ag^{1+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}), com 12 átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos (número de coordenação 12 e, portanto, sítio dodecaédrico). O sítio B, por outro lado, é ocupado por um cátion de alta valência, geralmente tetra- ou pentavalente (Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}), com seis átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos (número de coordenação 6, formando um octaedro). A célula unitária típica da estrutura perovskita pode ser visualizada na figura 8. Como pode-se observar na figura 8(a), na fase cúbica da estrutura os átomos do sítio A ocupam os vértices do cubo, enquanto os cátions B ocupam o centro da estrutura. Os ânions de oxigênio se situam no centro das faces do cubo, formando, junto aos átomos do sítio B, a estrutura dos octaedros BO_6 [24].

Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros de oxigênio, como se apresenta na figura 8(b), na qual estes têm seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices. Este tipo de estrutura forma um sítio em seu centro, ocupado pelo cátion A [25].

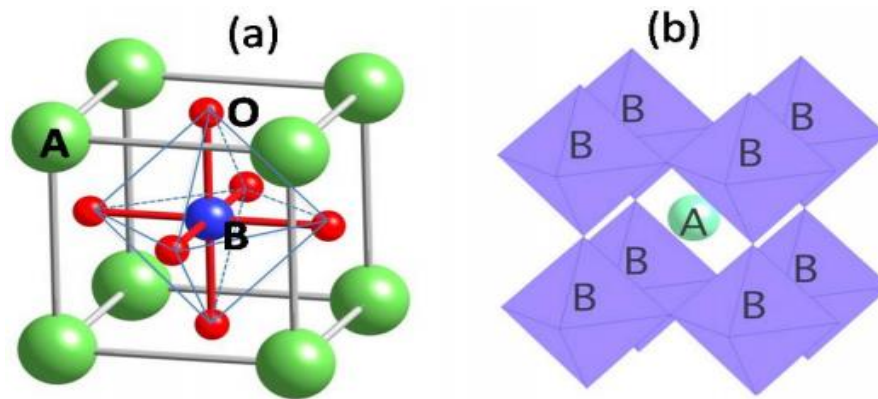


Figura 8. Estrutura perovskita ABO_3 com a origem centrada no íon do sítio B (a) e no íon do sítio A (b).

Fonte: [25]

Uma estrutura perovskita ideal exibe uma simetria cúbica com grupo espacial $Pm3m$, em que o parâmetro de rede a da célula unitária está geometricamente relacionado com os raios iônicos dos elementos que ocupam os sítios A e B da estrutura, e do íon de oxigênio (O^{2-}) (r_A , r_B e r_O , respectivamente), conforme descrito pela equação 2.6 [25].

$$\sqrt{2}(r_A - r_O) = 2(r_B - r_O) = a \quad 2.6$$

Quando o tamanho do cátion que ocupa o sítio dodecaédrico diminui, são produzidas as inclinações octaédricas BO_6 , as quais minimizam o volume da célula

unitária. Assim, o ângulo formado entre as ligações B–O–B é diferente de 180° e a distorção leva a uma estrutura romboédrica e consecutivamente a uma ortorrômbica. Se, por outro lado, o tamanho do íon que ocupa o sítio A é aumentado, ao invés da inclinação octaédrica, a substituição produz uma distorção que minimiza a energia total do material, o que geralmente leva a uma estrutura tetragonal [26].

Apesar da estrutura ideal da perovskita ser cúbica, a maioria dos óxidos de perovskita são de fato distorcidos e, como mencionado anteriormente, as propriedades dos cátions situados nos sítios A e B induzem frequentemente distorções comuns. Portanto, a estabilidade de uma estrutura perovskita pode ser avaliada levando em consideração o chamado fator de tolerância (t), conhecido também como fator de Goldschmidt [27], em homenagem ao pioneiro em estudos sobre as estruturais dos óxidos de perovskitas na década de 1920. Este fator introduz um critério teórico puramente geométrico, que dá uma ideia da possibilidade de formação da estrutura em função do raio iônico dos elementos que a compõem, ou da possibilidade de formação da estrutura pela substituição parcial de um determinado elemento. Em geral, o fator de tolerância para uma estrutura ABO_3 simples é calculado de acordo com a equação 2.7 e é usado para estimar o grau de distorção do octaedro BO_6 que implica na instabilidade da ferroeletricidade [20, 21].

$$t = \frac{(r_A - r_O)}{\sqrt{2}(r_B - r_O)} \quad 2.7$$

Desta forma, a estabilidade da estrutura perovskita cúbica com alta simetria é alcançada quando $t = 1$, onde o comprimento das ligações A-O e B-O coincidem. Por

outro lado, valores do fator de tolerância no intervalo $0.85 < t < 1.1$ promove perovskitas distorcidas de baixas simetrias, tais como tetragonal, romboédricas e ortorrômbricas. Fora desses limites, o sistema cristalino estabilizará em outros tipos de estruturas, não sendo elas perovskitas. Por exemplo, quando $t < 1$, indica que o íon que sítio A é menor do que o íon hospedeiro que permite a formação da simetria cúbica e, portanto, a estabilidade da estrutura perovskita será atingida promovendo uma deformação da célula unitária devido à inclinação do octaedro de oxigênio [28]. Neste caso, vale a pena ressaltar que estruturas de baixa simetria com fases ferroelétricas relativamente fracas e fases antiferroelétricas (tipicamente romboédricas e ortorrômbricas) são favorecidas como consequência da mudança na ligação A-O. Por outro lado, para $t > 1$ são favorecidas aquelas estruturas tipicamente ferroelétricas com simetria tetragonal [28].

2.5.2 TEMPERATURA DE CURIE

A temperatura de Curie é outra característica importante dos materiais ferroelétricos. O ponto de Curie (T_C), ou temperatura de Curie, representa a temperatura na qual o material ferroelétrico passa por uma transição de fases estrutural, de modo que para $T > T_C$ o material ferroelétrico sofre uma transição de fase e se torna um material dielétrico normal [15, 16], mantendo suas propriedades ferroelétricas para $T < T_C$. Em outras palavras, se a temperatura cair abaixo do ponto de Curie, o cristal ferroelétrico sofre uma mudança de uma fase não ferroelétrica (conhecida como paraelétrica) para uma fase ferroelétrica. A temperatura na qual um cristal muda de uma fase ferroelétrica para outra é chamada de temperatura de transição [15, 19].

Quando a temperatura está próxima do ponto de Curie, as propriedades termodinâmicas dos cristais ferroelétricos, bem como as propriedades dielétricas,

elásticas, ópticas e térmicas podem ser alteradas. Por exemplo, a constante dielétrica na maioria dos cristais ferroelétricos tem um valor muito grande (quando comparado com dielétricos convencionais) próximo ao seu ponto de Curie [19]. Este fenômeno é comumente referido como "anomalia dielétrica". Isso se deve à deformação do cristal conforme a estrutura da fase muda [15]. A dependência da constante dielétrica com a temperatura acima do ponto de Curie (no estado paraelétrico) é descrita pela lei de Curie-Weiss (equação 2.8), onde C é a constante de Curie-Weiss e T_0 é a temperatura de Curie-Weiss, que é diferente da temperatura de Curie.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad 2.8$$

No caso de uma transição de fases de primeira ordem observa-se que $T_0 < T_C$, enquanto para a transição de fases de segunda ordem $T_0 = T_C$ [20]. Vale ressaltar que na verdade, o comportamento anormal sempre ocorre perto de qualquer ponto de transição entre duas fases diferentes, mesmo em T abaixo de T_C . No ponto de transição, não apenas a constante dielétrica e polarização, mas também as constantes piezoelétrica e elástica, bem como o calor específico, podem apresentar anomalias em virtude da mudança na simetria da estrutura cristalina [20].

2.5.3 DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS

Como mencionado na seção anterior, um comportamento característico dos materiais ferroelétricos é a transição de fase paraelétrica-ferroelétrica que eles experimentam em uma temperatura específica, chamada de temperatura de Curie (T_C).

Nesta temperatura, a estrutura cristalina vai de uma fase cúbica (paraelétrica) para uma fase FE de menos simetria. Abaixo da T_C , a estrutura sofre deformação devido ao deslocamento do cátion que ocupa o sítio B para fora do centro de simetria do cubo (o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas). Isso resulta no aparecimento de um momento dipolar espontâneo na célula unitária, cuja direção dependerá da simetria cristalina do material. A polarização espontânea que surge nesses sistemas é o resultado da orientação de pequenas regiões chamadas domínios ferroelétricos, que se caracterizam por um alinhamento uniforme dos dipolos elétricos adjacentes [16, 19, 29].

Em materiais policristalinos, estes domínios estão dispostos dentro do retículo cristalino aleatoriamente, anulando-se, de maneira que a polarização total macroscópica é nula. Esta aleatoriedade leva a uma minimização da energia total do sistema. A fronteira que separa dois domínios adjacentes é chamada de parede de domínio. Sua existência se dá em virtude da necessidade na continuidade dos vetores deslocamento e campo elétrico entre dois domínios vizinhos. De acordo com a estrutura cristalina do material, os domínios ferroelétricos são classificados em função do ângulo que formam com os domínios adjacentes [29–31]. Para a estrutura tetragonal, os domínios adjacentes formam entre si ângulos de 90° ou 180° enquanto que para a ortorrômbica formam ângulos de 60° , 90° , 120° e 180° [20].

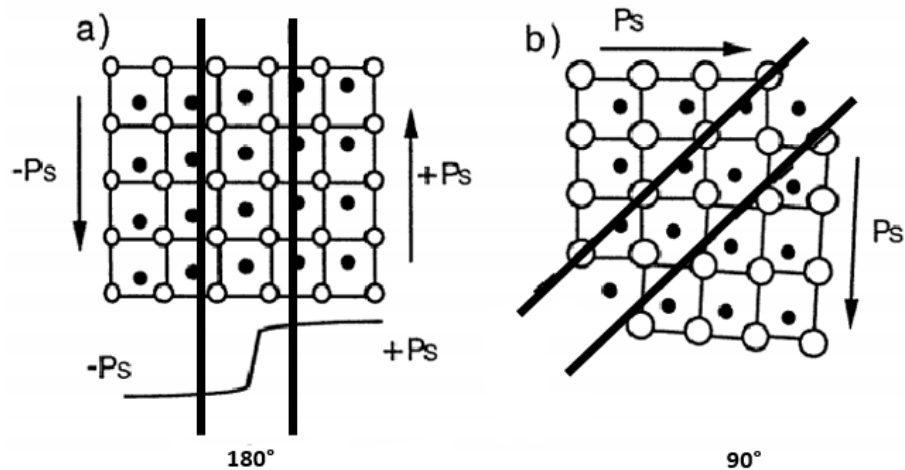


Figura 9. Representação esquemáticas dos domínios ferroelétricos de 180° (a) e 90° (b), bem como as regiões de paredes de domínios, para um ferroelétrico. Fonte: Adaptado [30]

A figura 9 mostra uma representação esquemática de domínios ferroelétricos de 90° e 180°. A formação de diferentes tipos de domínios ferroelétricos é resultado de um balanço entre energia elétrica e mecânica. Com a aplicação de um campo elétrico, a estrutura inicial de domínio que o material apresentava mudança devido à sua reorientação na direção do campo. A energia daqueles domínios orientados na direção do campo elétrico diminui e, portanto, promove o crescimento das regiões cuja polarização é orientada paralelamente ao campo através do movimento das paredes do domínio [32, 33]. Esta reorientação cooperativa dos domínios se manifesta com uma variação não linear da polarização (P) em função do campo elétrico externo (E), cuja representação (curva $P-E$) é conhecida como ciclo de histerese e será descrita na próxima seção.

2.5.4 CICLO DE HISTERESE

Uma das principais características dos materiais ferroelétricos é a curva de histerese da polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico

externo, como representado na figura 10. Para campos elétricos baixos, as paredes dos domínios ferroelétricos podem ser deslocadas, assim os domínios orientados com direção oposta à direção do campo elétrico começam a ser alinhados na direção positiva, resultando em um rápido aumento na polarização (segmento AB da figura 10). Conforme a intensidade do campo elétrico aumenta (correspondente ao segmento BC), a polarização pode chegar a um estado de saturação (segmento CE), onde a maioria dos domínios estão alinhados na direção positiva do campo elétrico, onde a prolongação do segmento CE para o eixo da polarização P indica o valor da polarização espontânea (P_s) [15, 19]. Uma vez que o campo elétrico é removido, a polarização não cairá para zero, pois certos domínios permanecem alinhados na direção positiva, de modo que o material permanecerá com uma polarização remanescente, P_R (ponto D).

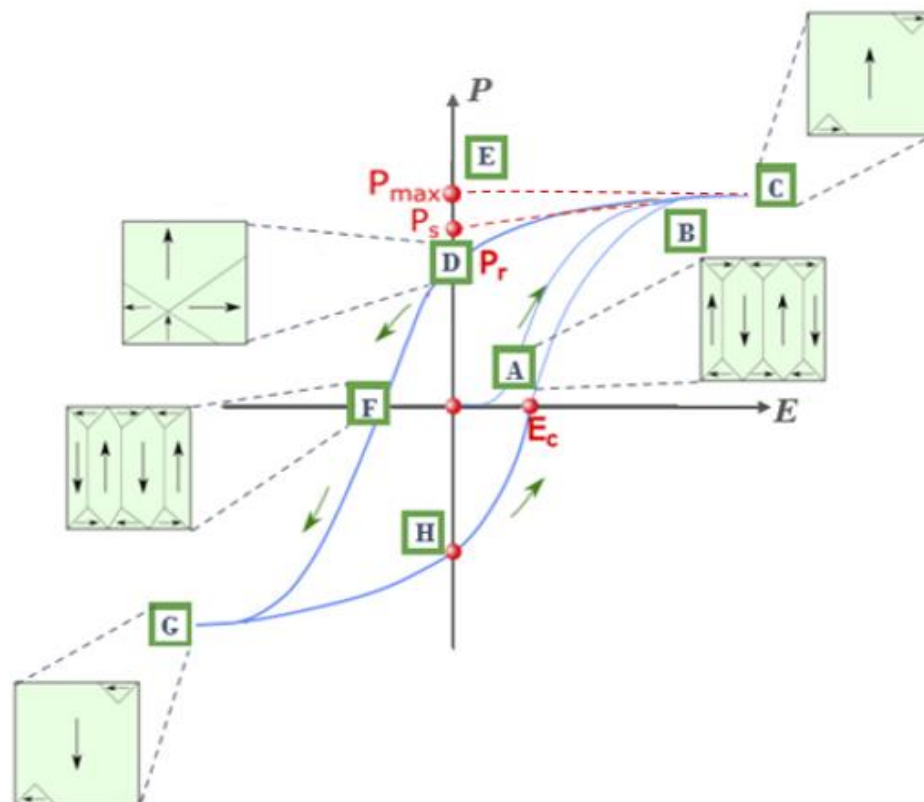


Figura 10. Representação esquemática de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde P representa a polarização ferroelétrica e E representa o campo elétrico aplicado. Fonte: Adaptado [32]

A polarização remanescente só pode ser eliminada com ajuda de um campo elétrico aplicado na direção contrária (negativa), reduzindo assim a polarização remanescente a zero, campo esse chamado de campo coercivo, E_c (ponto F). No entanto, com o aumento do campo elétrico na direção negativa fará com que uma série de dipolos fiquem perfeitamente alinhados naquela direção (segmento FG). Ao retirar o campo elétrico, ocorrerá novamente à polarização remanescente P_R (ponto H), orientada agora no sentido negativo da polarização. O ciclo é completado (CDFGHC) invertendo novamente a direção do campo elétrico. Portanto, esta é a impressão digital deixada pelo material ferroelétrico e será usada nas aplicações de armazenamento de energia discutidas na seção 2.6.4 [15, 19].

2.5.5 ALGUMAS APLICAÇÕES DOS FERROELÉTRICOS

Os materiais ferroelétricos são conhecidos como materiais inteligentes (do Inglês, *smart materials*), capazes de detectar e reagir ao ambiente em que são expostos. A flexibilidade de suas propriedades permite que sejam alteradas por estímulos externos, como tensão mecânica, temperatura, campos elétricos e magnéticos. Sendo assim, estes materiais possuem uma mistura única de propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletro-ópticas. Além disso, a forma cerâmica é adequada para a produção em massa, e, portanto, permite a realização de dispositivos baratos no mercado eletrônico [33]. Com o desenvolvimento do processo de síntese de materiais, as cerâmicas obtidas a partir de reagentes óxidos formam a base de materiais para a maioria das aplicações eletrônicas dos materiais ferroelétricos. Essas aplicações são responsáveis por mais de 60% do mercado global de cerâmica de alta tecnologia [33].

A seguir, será apresentada uma visão geral do potencial de aplicação dos materiais ferroelétricos em dispositivos eletrônicos, onde serão mencionados os sistemas mais comuns e suas propriedades mais importantes do ponto de vista tecnológico. Os fenômenos que serão abordados têm sido usados atualmente em equipamentos de alto desempenho tecnológico, têm consequência direta do uso da ferroeletricidade, ou estão intimamente relacionados a ela. As principais aplicações podem ser divididas em cinco áreas distintas que se baseiam em diferentes combinações de propriedades dos ferroelétricos [33].

- **Capacitores ferroelétricos**

Um capacitor consiste em um material dielétrico localizado entre dois eletrodos metálicos. A quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada no capacitor é descrita pela equação 2.9, onde C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa, d é a distância entre os eletrodos e A representa a área do eletrodo [15]. É conveniente ressaltar que a permissividade dielétrica relativa, define-se como a razão entre a permissividade dielétrica do material e a permissividade dielétrica do vácuo. No entanto, apesar de não ser estritamente uma “constante”, esse parâmetro é citado em muitos artigos como sendo a constante dielétrica. Dessa forma, para evitar confusão aos leitores, a partir de agora usaremos o termo permissividade dielétrica (ϵ) para nos referirmos à constante dielétrica (ou permissividade dielétrica relativa).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad 2.9$$

Devido às altas permissividades, os materiais ferroelétricos estão sendo fortes candidatos na produção de supercapacitores [33]. Por exemplo, cerâmicas à base de BaTiO_3 têm um valor de permissividade dielétrica extremamente alto (~ 15.000), em comparação com dielétricos comuns e materiais poliméricos, com valores de permissividade em torno de 5 ou 10, que representam 50 % do mercado de capacitores cerâmicos [15]. De acordo com a Equação 2.9, para se obter maior eficiência energética, além da alta permissividade dielétrica, uma pequena espessura do material dielétrico também aumenta a capacidade de armazenamento. O uso de capacitores cerâmicos multicamadas (MLC), neste sentido, aprimora ainda mais a eficiência energética. A estrutura de um capacitor MLC consiste em diversas camadas de material dielétrico entre os eletrodos. Cada camada individual contribui com uma capacitância e a quantidade de energia armazenada nesse sistema é descrita pela capacitância representada pela equação 2.9, porém multiplicada por n , onde n é o número de camadas dielétricas [15]. Com os avanços na tecnologia a incorporação de fitas em forma de filmes finos tornou também possível a fabricação de multicamadas dielétricas com espessuras da ordem dos nanômetros (nm). Combinado com o uso de uma permissividade dielétrica alta, um elevado valor de capacitância pode ser alcançado em um dispositivo com volume relativamente pequeno, favorecendo o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados com tecnologia de alta integração [15].

- **Filmes finos ferroelétricos**

Acredita-se que o processamento cerâmico em várias camadas seja uma chave para uma tecnologia de sucesso usando componentes ferroelétricos. Neste sentido, alinhado com a tendência da tecnologia de dispositivos cada vez más miniaturizados,

houve um grande interesse no desenvolvimento de materiais ferroelétricos em forma de filmes finos. Alguns materiais ferroelétricos importantes usados como filmes finos incluem materiais com estrutura tipo perovskita, tais como BaTiO_3 , PbTiO_3 dentre outros [33]. Existem muitas razões para a crescente importância dos filmes finos ferroelétricos: *i*) a tendência de miniaturização de componentes eletrônicos levou ao desenvolvimento de dispositivos ferroelétricos de filmes finos com as mesmas funções eletrônicas com apenas uma pequena parte do material cerâmico; *ii*) filmes finos podem substituir materiais ferroelétricos extremamente caros do ponto de vista de processamento, como por exemplo os monocristais, e *iii*) o filme fino tem uma vantagem adicional, e esta radica no fato de que pode projetar um pequeno volume em um único material e possui uma grande flexibilidade geométrica. Sendo assim, novas áreas de aplicação usando as características exclusivas de filmes finos baseados em materiais ferroelétricos estão sendo exploradas [33]. Novas áreas de aplicação usando novos conceitos de dispositivo estão sendo desenvolvidas, e as características únicas de filmes finos e materiais ferroelétricos estão sendo exploradas [33].

- **Memórias ferroelétricas**

Desde que se tornou possível produzir filmes finos ferroelétricos e integrá-los em circuitos semicondutores, novas perspectivas para armazenamento de dados se abriram dando então espaço para às memórias semicondutoras, tais como memórias de acesso aleatório dinâmicas do tipo DRAM's (*Dynamic Random Access Memories*) e estáticas do tipo SRAM's (*Static Random Access Memories*), que atualmente dominam o mercado [15, 33].

As memórias (DRAM's e SRAM's) são classificadas como voláteis, o que significa que quando a energia é removida, as informações armazenadas são perdidas. No entanto, existem as memórias não voláteis que, ao contrário da memória volátil, podem armazenar dados mesmo em caso de queda de energia o que as torna mais caras do que as memórias voláteis [15]. As memórias não voláteis disponíveis no mercado atualmente incluem semicondutores complementares de óxido metálico CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) e memórias eletricamente apagadas EEPROM's (*Electrically Erasable Programmable Read Only Memory*) [15]. Apesar de contemplarem parte do mercado eletrônico, novos estudos buscam alternativas de isenção de materiais que sejam rápidos, em termos de processamento, e com baixo consumo de energia [33].

Por apresentar diversas vantagens, as memórias baseadas em materiais ferroelétricos possuem as características adicionais de não-volátil. Neste sentido, comunidade científica envolvida com pesquisas em materiais ferroelétricos está particularmente interessada em substituir as memórias atuais (DRAM's, SRAM's e CMOS) por dispositivos baseados em filmes finos ferroelétricos, pois se tornam disponíveis no mercado, mais compactos, de baixo custo, com projeções promissoras para um futuro próximo [33]. De fato, os filmes finos ferroelétricos já vêm sendo utilizados na confecção de memórias semicondutoras chamadas de FRAM's (*Ferroelectric Random Access Memories*), e possuem um maior desempenho em comparação às existentes. As FRAM's fazem uso da comutação da polarização para armazenar dados, ou seja, a polarização espontânea pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo, de modo que os dados são armazenados pelo fenômeno da polarização nas regiões microscópicas localizada nas camadas dos filmes finos. Além disso, as FRAM's são não-voláteis, pois mesmo com a interrupção da fonte de tensão, o material permanece polarizado [15].

- **Aplicações eletro-ópticas**

Além das aplicações em capacitores e memórias ferroelétricas, existem muitos efeitos interessantes que surgem nestes materiais quando a luz incide sobre eles e se propaga através dos mesmos [31]. Muitos materiais ferroelétricos foram explorados no campo da óptica, baseando-se no fenômeno eletro-óptico [19]. O efeito eletro-óptico refere-se à forma de como o campo elétrico aplicado no material pode afetar a velocidade de propagação da luz dentro do material. Sendo a luz uma onda eletromagnética, a mesma também pode atuar como fonte de um campo elétrico "aplicado", causando a polarização de íons (dependendo da frequência), alterando assim as propriedades dielétricas do material [31].

Particularmente nos últimos anos, despertou-se grande interesse no estudo das propriedades ópticas de filmes finos ferroelétricos, constituindo-se um componente importante de dispositivos tais como, guias de onda, moduladores eletro-ópticos, osciladores paramétricos, entre outros [31, 34].

- **Sensores piroelétricos e piezoelétricos**

Muitas aplicações dos materiais ferroelétricos usam propriedades relacionadas à piroeletricidade e piezeletricidade. Os piezoelétricos, por exemplo, encontram uma série de usos em dispositivos eletromecânicos, principalmente voltados para transdutores, que convertem vibrações mecânicas em sinal elétrico. Dessa forma, são utilizados para captação e emissão de som e de vibração [16, 33, 35]. O efeito piezoelétrico inverso também é bastante aplicado, uma vez que o mesmo transdutor que emite o sinal pode funcionar como detetor (ou sensor), pois os ecos que voltam a ele produzem uma

vibração do material. Este princípio é usado em transdutores para aplicações principalmente na área da medicina em obtenção de imagem médicas (ultrassonografia) [4].

Os sistemas piroelétricos, por outro lado, são úteis em uma variedade de aplicações em imagens e detecção [36]. Uma vez que são altamente dependentes da temperatura, são mais comumente usados para sensoriamento térmico [15]. Os detectores piroelétricos, por exemplo, conseguem detectar radiação infravermelha de comprimentos de onda longos e estão recebendo cada vez mais atenção em muitas aplicações. Do ponto de vista tecnológico, os piroelétricos são amplamente utilizados em aplicações industriais como detecção de incêndio, detecção infravermelha baseada em satélite e detecção de pessoas por meio de sua emissão infravermelha (detectores de movimento). Mais estudos estão sendo realizados para o uso de filmes finos ferroelétricos para dispositivos piroelétricos, por ser vantajoso em consequência de seu baixo custo. Além disso, a geometria do filme fino é conveniente para o desenho desses dispositivos [15, 33]. Outras aplicações de detectores piroelétricos incluem sistemas de imagem, que se tornaram ferramentas de diagnóstico em aplicações médicas [33], como detecção de doenças vasculares, artrite e reumatismo, e monitoramento do desempenho muscular por meio de imagens infravermelhas e realização de diagnóstico pré-clínico [36].

Neste capítulo, um esforço foi realizado para introduzir o contexto histórico, os princípios básicos que regem a ferroeletricidade e a discussão de suas propriedades físicas. Finalmente, uma série de aplicações dos materiais ferroelétricos, explorando propriedades que são uma consequência indireta da ferroelétrica, como dielétricas, piezeletricidade e piroeletricidade, também foram descritas.

2.6 SISTEMA AgNbO_3

Desde sua descoberta em 1958, o niobato de prata (AgNbO_3) tem recebido especial atenção, principalmente nos últimos anos, devido as suas interessantes propriedades físicas e químicas [37, 38]. Nesta seção, será discutido brevemente o fenômeno da antiferroeletricidade, bem como a estrutura cristalina, a transição de fases e as propriedades dielétricas do sistema AgNbO_3 .

2.6.1 ANTIFERROELETRICIDADE

Para entender o fenômeno da antiferroeletricidade (AFE), é necessário citar a ferroeletricidade, pois, eles estão intimamente relacionados ao processo de polarização. Em materiais ferroelétricos, dipolos adjacentes em um domínio compartilham a mesma direção de polarização e a direção do dipolo pode ser alterada por um campo elétrico externo aplicado. Ao contrário, no material antiferroelétrico, os dipolos adjacentes são dispostos em direções opostas (antiparalelas) e, sob um campo elétrico suficientemente alto, devido à baixa energia livre, a direção dos dipolos pode ser reorganizada ao longo da direção do campo. No entanto, chegará um momento em que parte dos dipolos vão estar reorganizados na mesma direção, então é dito que o material estará em um estado ferroelétrico. Portanto, a antiferroeletricidade pode ser definida como o fenômeno no qual as direções de polarização espontânea de dipolos adjacentes são opostas, e a mesma direção pode ser induzida sob a ação de um campo elétrico suficientemente alto [2].

Nesse sentido, os materiais AFEs têm duas características diferentes dos FEs. A primeira é que a polarização espontânea macroscópica é zero ($P_s \sim 0$), em razão dos dipolos adjacentes serem opostos o que resulta na anulação da polarização. A segunda característica radica no fato de que a curva de histerese (P-E) apresenta dois ciclos de

histerese ferroelétricos. Além disso, em altas temperaturas, a antiferroeletricidade desaparece e o material se torna paraelétrico [2, 14]. A figura 11 mostra a curva representativa do ciclo de histerese para um material antiferroelétrico, cuja fenomenologia será discutida detalhadamente no próximo capítulo nas aplicações em armazenamento de energia.

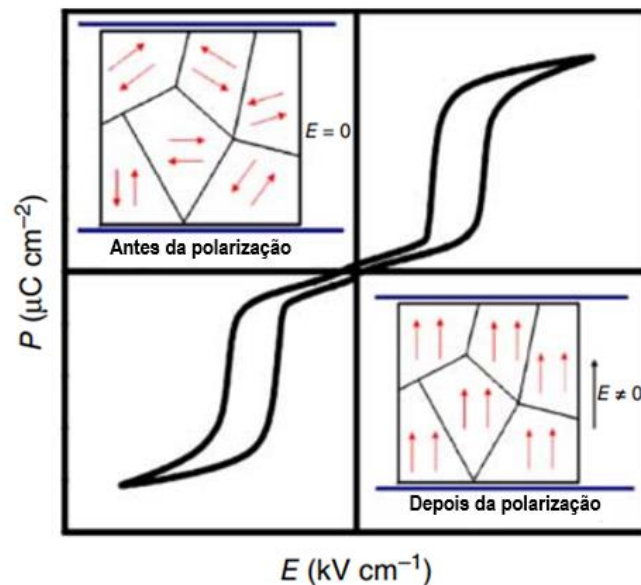


Figura 11. Ciclo de histerese dos materiais antiferroelétricos (AFEs). Fonte: [16]

2.6.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO AgNbO_3

O sistema AgNbO_3 se enquadra na família de compostos com estrutura do tipo perovskita (ABO_3) distorcida, com grupo espacial $Pmc2_1$ (ou $Pb2_1m$, em sua representação equivalente). Os parâmetros de rede reportados experimentalmente são $a = 15,64773 \text{ \AA}$, $b = 5,55199 \text{ \AA}$, $c = 5,60908 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [38]. Uma perovskita ideal exhibe simetria cúbica do grupo espacial $Pm\bar{3}m$. Entretanto, o AgNbO_3 exhibe uma série de transições de fases que envolvem deslocamentos dos cátions, inclinação e rotações do octaedro de oxigênio [22, 39, 40], conforme mostrado na figura 12. De acordo com o

digrama mostrado na figura 12, abaixo de 626 K, o AgNbO_3 apresenta a fase ferroelétrica, seguida de duas fases antiferroelétricas, com simetria ortorrômbica. Na medida em que a temperatura aumenta, o material transforma-se sequencialmente da simetria ortorrômbica ($Cmcm$) para a tetragonal ($P4/mbm$) e acima de 852 K o material se torna um paraelétrico com simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) [33, 34]. A identificação do grupo espacial à temperatura ambiente do sistema AgNbO_3 ainda é uma problemática, uma vez que, anteriormente, acreditava-se que as fases M pertenciam ao grupo espacial $Pbcm$.

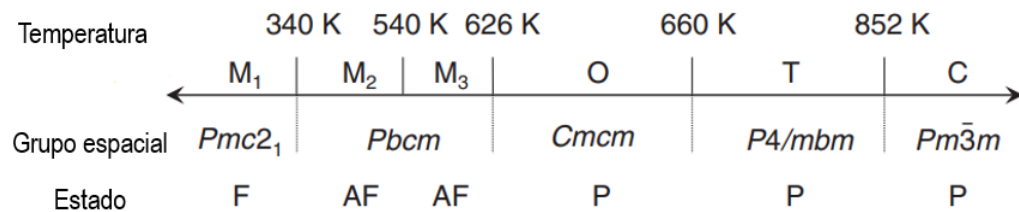


Figura 12. Transições de fase do sistema AgNbO_3 com suas respectivas temperaturas e grupos espaciais. F, AF e P se referem às fases ferroelétrica (FE), antiferroelétrica (AFE) e paraelétrica (PE), respectivamente. Fonte: [41].

Entretanto, a natureza centrosimétrica do grupo espacial $Pbcm$ não conseguiu explicar a polarização espontânea fraca ($P_s = 0,041 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) induzida na cerâmica de AgNbO_3 [38]. No entanto, em 2011, com base em uma análise abrangente da estrutura, Yashima e colaboradores a identificaram como $Pmc2_1$, grupo esse não-centrossimétrico (M_1) e passou a ser $Pbcm$ (M_2), para temperaturas abaixo do ponto de Curie [41–44].

Todavia, existem incertezas em torno da estrutura da fase correta, por não terem sido determinadas conclusivamente. Dessa forma, estudos teóricos revelam que ambas as fases antiferroelétricas e ferroelétricas com os grupos $Pbcm$ e $Pb2_1m$,

respectivamente, podem existir nesse sistema na temperatura ambiente. Devido à baixa polarização, esta fase ferroelétrica tem sido referida como fase ferielétrica [39, 44]. Nesse sentido, é relatado que as transições de fases M-O, O-T e T-C estão relacionadas com diferentes tipos de inclinação dos octaedros de oxigênio, enquanto as transições entre as fases M estão associadas a uma ligeira variação no deslocamento dos cátions (Nb e Ag). Devido à coexistência das fases FE e AFE na fase M₁, acredita-se que o deslocamento do íon Ag no sítio A seja ordenado pela AFE, enquanto a ocorrência da ferroeletricidade fraca deve-se ao deslocamento do íon Nb fora do centro de simetria na estrutura cristalina [45, 46]. A figura 13 mostra a estrutura do AgNbO₃ em temperatura ambiente, exibindo simetria ortorrômbica nos grupos espaciais *Pb2₁m* (a) e *Pbcm* (b), em que a característica notável do grupo *Pmc2₁* é o deslocamento atômico do Nb ao longo do eixo “c”. Já no grupo *Pbcm*, os átomos Ag e Nb são deslocados em direções antiparalelas ao longo do eixo “b” que forma o centro de simetria dos octaedros de oxigênio [38].

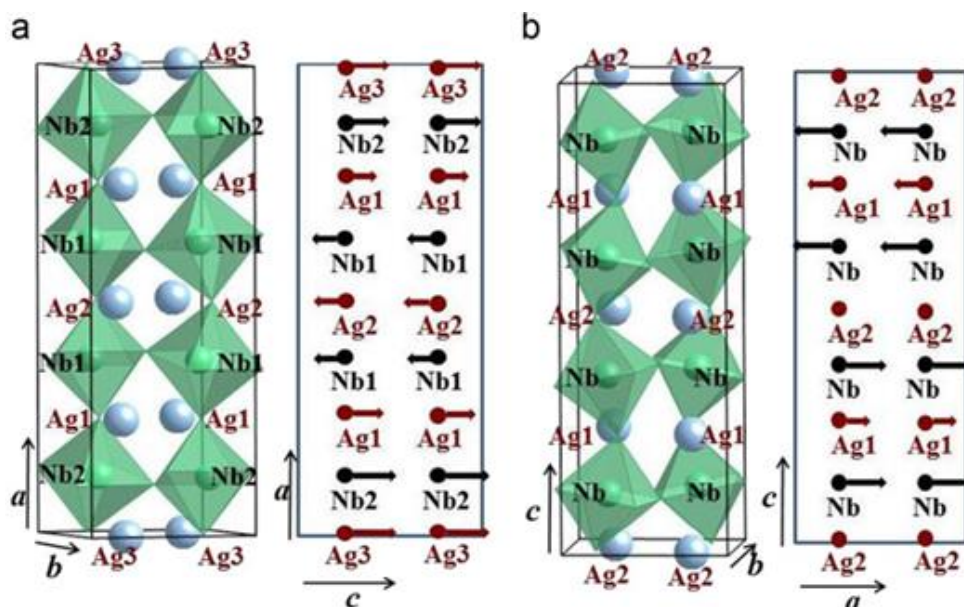


Figura 13. Estrutura cristalina do AgNbO₃ com grupo espacial *Pmc2₁* (a) e *Pbcm* (b). Fonte: [43]

2.6.3 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Como discutido no capítulo anterior, os materiais ferroelétricos exibem altas permissividades dielétricas em uma ampla faixa de temperaturas. Destaca-se, dentre eles, o niobato de prata, caracterizado também por revelar excelentes propriedades dielétricas que incluem algumas anomalias que ainda não têm sido esclarecidas [46]. A figura 14 apresenta a dependência com a temperatura da componente real da permissividade dielétrica, onde podem ser claramente observadas seis anomalias dielétricas, que poderiam estar associadas com possíveis transições de fases estruturais [47].

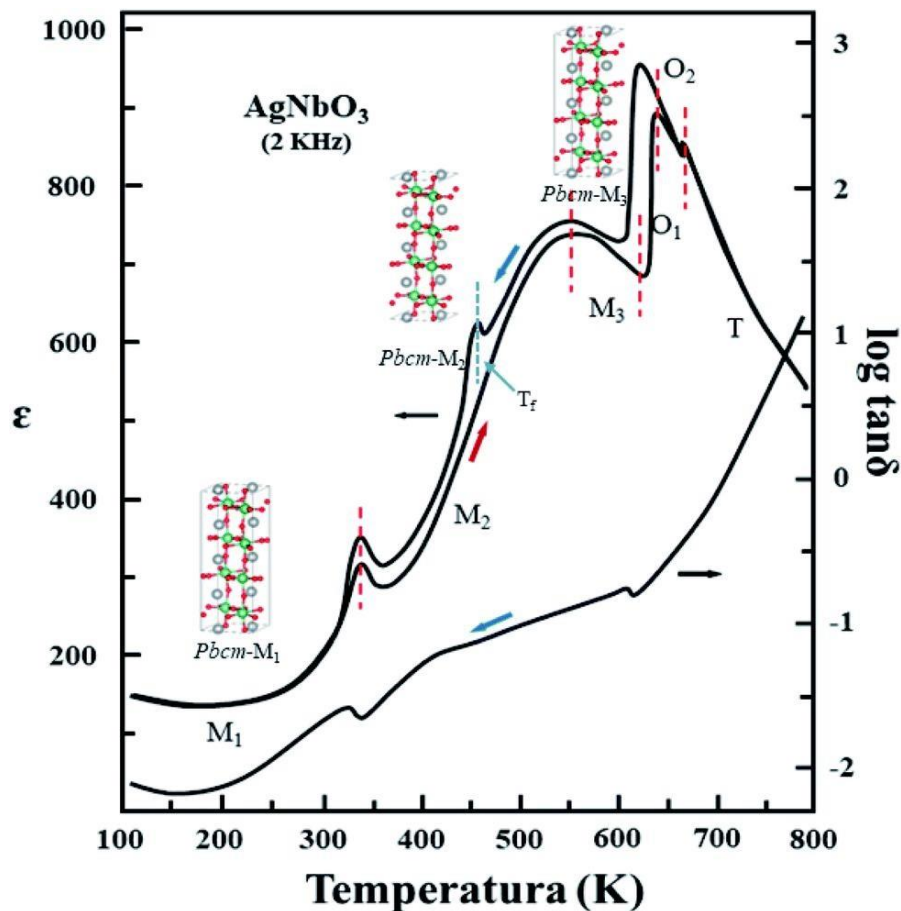


Figura 14. Dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para o sistema AgNbO_3 . Fonte:

Adaptado [18]

Dados reportados na literatura [22] revelam que durante o ciclo de aquecimento do material aparece um ombro na curva dielétrica em torno de 40 K. A real origem desta primeira anomalia ainda é desconhecida, uma vez que pode estar associada a uma transição de fase ou não. Para tanto, experimentos mais sofisticados são necessários em condições de temperatura extremas, na região criogênica. Em seguida, se observa uma segunda anomalia em torno de 345 K, característica de uma transição de fases ferroelétrica-antiferroelétrica [48–50], dada por uma distorção da estrutura cristalina conforme aumenta a temperatura do material.

Por outro lado, embora despercebida em muitos trabalhos reportados [51–54] devido à sua baixa intensidade (em termos de visibilidade), uma outra anomalia dielétrica tem sido observada em torno de 453 K. Experimentos revelam, no entanto, que durante o resfriamento do material esta terceira anomalia torna-se mais visível, o que leva a pensar que esteja relacionada com uma forte contribuição dos defeitos estruturais. Para mais altas temperaturas, observa-se uma forte dependência com a frequência da resposta dielétrica, de modo que a anomalia observada em torno de 540 K pode estar associada com o caráter relaxor de uma transição de fases antiferroelétricas (AFE_1 – AFE_2) com diferentes simetrias estruturais. Observa-se também uma anomalia acentuada em torno de 631 K, que tem sido associada com uma transição de fases antiferroelétrica-paraelétrica, acima da qual o material deveria perder suas propriedades polares. Acima desta temperatura, caracterizada como a temperatura de Curie, ainda se observam três anomalias que são essencialmente derivadas pela inclinação do octaedro de oxigênio e têm apenas pequena influência na permissividade dielétrica [22]. Embora, aparentemente, o $AgNbO_3$ possa ter coexistência das fases ferroelétricas e antiferroelétricas à temperatura ambiente, fato que ainda é controverso na literatura, tais anomalias ainda podem ser identificadas através da medição da permissividade dielétrica

em função do campo elétrico aplicado (curvas ϵ -E). Em geral, a permissividade dielétrica na fase ferroelétrica diminui com um aumento do campo elétrico, como observado na figura 15(a).

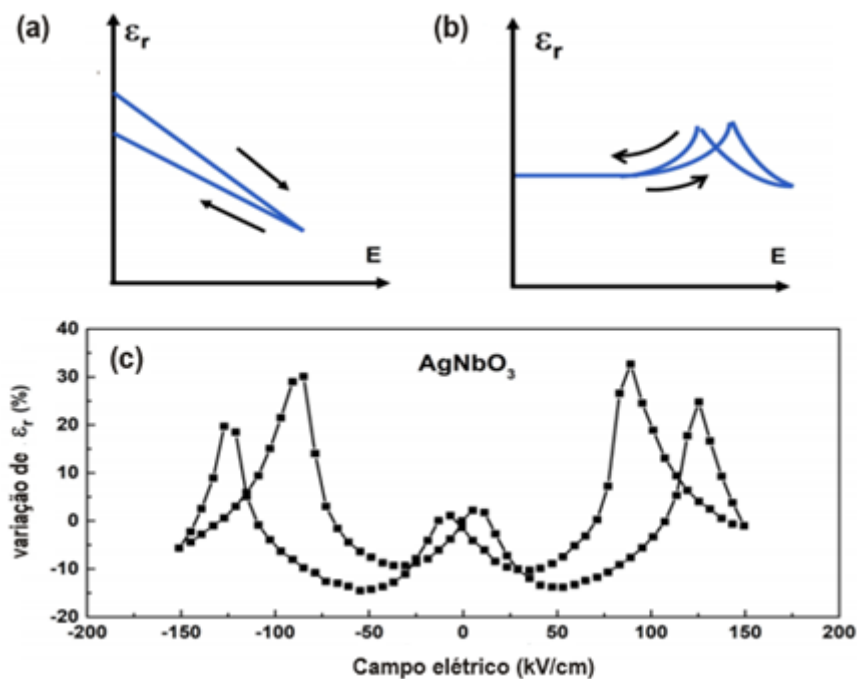


Figura 15. Dependência da permissividade dielétrica com o campo elétrico: curvas teóricas dos materiais ferroelétricos (a e b) e curva experimental do AgNbO_3 (c). Adaptado [11]

Na fase antiferroelétrica, no entanto, a curva ϵ -E mostra uma tendência oposta. Como mostrado em figura 15(b), a permissividade dielétrica permanece praticamente constante em uma ampla região de campo elétrico aplicado (com baixa intensidade). Para valores moderados de E, no entanto, o parâmetro ϵ aumenta subitamente mostrando um máximo próximo de um campo crítico e logo diminui para valores maiores de E. Ao diminuir o campo, devido à reorientação dos domínios e seu respectivo retardo em resposta ao campo elétrico, observa-se um pico para um valor diferente de campo

elétrico, mostrando assim uma curva característica de histerese dielétrica. Os valores de E no máximo de permissividade dielétrica são conhecidos como campo coercitivo, e devem coincidir com aquele E_c observado nas curvas de histerese. No entanto, devido à coexistência de fases FE e AFE, dois máximos adicionais são observados, uma vez que (para este caso) a fase FE somente é induzida para elevados valores de campo aplicado. A figura 15(c) ilustra um exemplo claro deste comportamento para o sistema AgNbO_3 . Vale a pena notar que a diminuição do ϵ_r é observado na região de baixo campo, confirmando a fraca ferroeletricidade do AgNbO_3 com a fase M_1 . [11].

2.6.4 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Os materiais AFE têm sido intensamente investigados ao longo das últimas décadas para aplicações em dispositivos eletrônicos, que incluem transdutores, atuadores, e capacitores para armazenamento de energia [37, 55]. Existem geralmente quatro tipos de materiais dielétricos que podem ser usados para aplicações de armazenamento de energia: a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos (FE), c) ferroelétricos com características relaxoras (FER) e d) antiferroelétricos (AFE) [56]. A figura 16 ilustra as diferentes respostas P-E (ciclos de histerese) para esses materiais [56].

Os dielétricos lineares normalmente apresentam alta resistência de ruptura dielétrica e baixa perda de energia. Apesar disso, a sua pequena polarização macroscópica limita sua capacidade para aplicações em armazenamento de energia. Os ferroelétricos, por sua vez, possuem uma média resistência de ruptura dielétrica e grande polarização máxima ($P_{\text{máx}}$), mas devido ao alto valor de polarização remanescente (P_R) apresentado, os ferroelétricos possuem baixa densidade de armazenamento de energia junto com pouca eficiência energética. Por outro lado, os ferroelétricos relaxores e

antiferroelétricos têm se mostrado como ótimos candidatos para armazenamento de energia devido à suas altas densidades de energia recuperável (W_{rec}). Isso se deve aos extremamente baixos valores observados de P_R , acompanhado dos altos valores de máxima polarização. A maior densidade de energia pode ser encontrada nos AFE em comparação com os relaxores uma vez que os materiais AFE exibem duplo ciclo de histerese e alta $P_{máx}$ no estado FE, bem como polarização remanescente quase nula no estado da AFE [57].

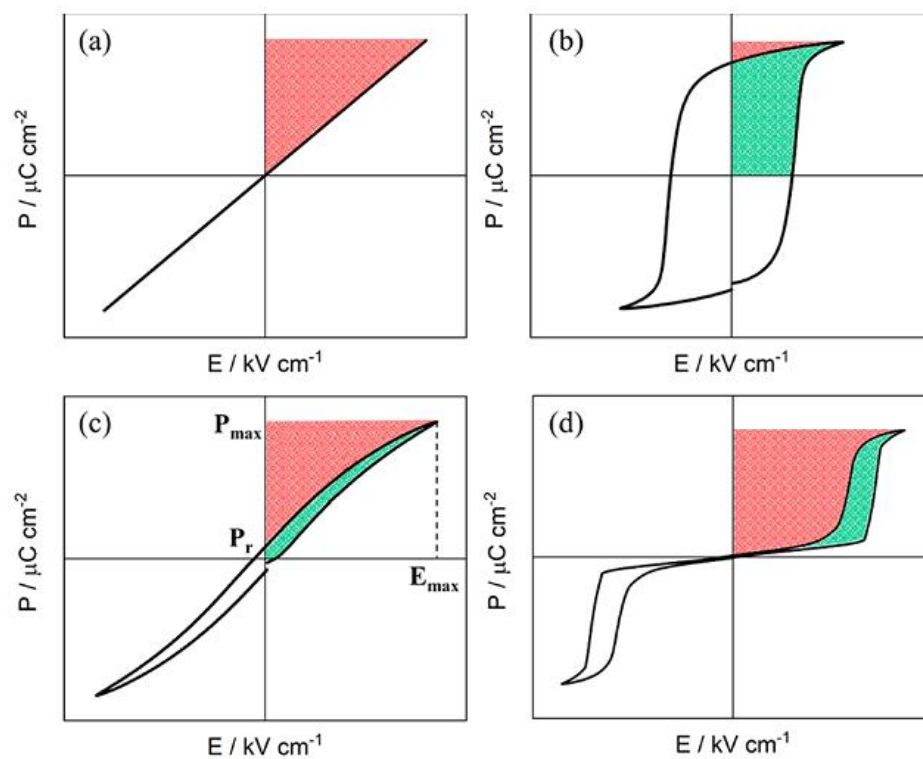


Figura 16. Ciclos de histerese para os diferentes tipos de materiais comumente usados para dispositivos de armazenamento de energia: (a) dielétricos lineares, (b) ferroelétricos, (c) ferroelétricos relaxores e (d) antiferroelétricos. Adaptado: [56]

Do ponto de vista tecnológico, para projetar novos materiais AFEs com melhor desempenho é necessário compreender o mecanismo de armazenamento nesses

sistemas. A figura 17 apresenta a polarização versus elétrica típico dos AFEs, agora em um tamanho mais amplo. Na ausência de um campo elétrico, os dipolos são dispostos antiparalelamente no material AFE.

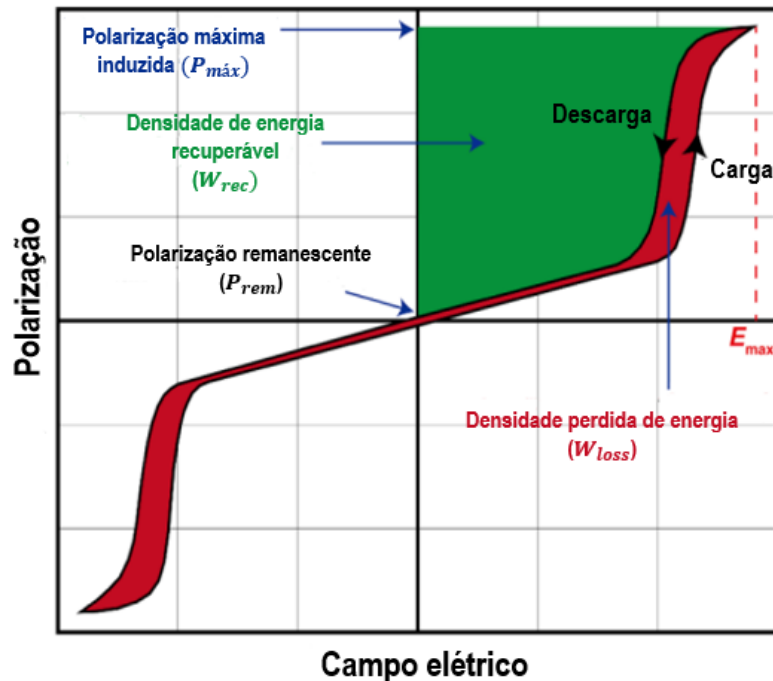


Figura 17. Ciclo de histerese para um antiferroelétrico, porém agora mostrando o mecanismo de armazenamento de energia. Fonte: [57]

Quando um campo elétrico suficientemente alto é aplicado, os dipolos antiparalelos tendem a se orientar na mesma direção do campo e o material pode ser redirecionado para o estado ferroelétrico acima do campo elétrico crítico, que é responsável pela transformação de fases AFE–FE. Assim, o estado FE é induzido com um alinhamento paralelo dos dipolos, o que resulta em um aumento acentuado da polarização máxima (durante o processo de carga). Normalmente, para estes materiais o estado FE é instável e, portanto, após a remoção do campo elétrico o material volta para o estado AFE o que leva a uma P_R próxima a zero (durante o processo de descarga). Desta forma, o material

será descarregado com energia armazenada sendo liberada [40]. A área sombreada em verde representa a quantidade de energia recuperada, enquanto a área em vermelho escuro representa a energia perdida (W_{loss}) durante o processo.

Geralmente, o processo de armazenamento de energia nestes sistemas pode ser avaliado usando as fórmulas matemáticas representadas pelas equações 2.10 e 2.11, que mostram a densidade de energia armazenada (W_a) e recuperada (W_{rec}), respectivamente [57,58].

$$W_a = \int_0^{P_{m\acute{a}x}} E dP \quad 2.10$$

$$W_{rec} = \int_{P_{rem}}^{P_{m\acute{a}x}} E dP \quad 2.11$$

Claramente, parte da energia armazenada não é recuperada devido ao efeito de histerese devido à contribuição de uma pequena parcela de fase ferroelétrica, por causa das perdas dielétricas (W_{loss}). Em todos os casos, a eficiência da conversão de energia (e) é dada pela razão entre a densidade de energia recuperável e a armazenada, conforme descrito pela equação 2.12.

$$e = \frac{W_{rec}}{W_a} \times 100\% \quad 2.12$$

Através desta análise, recomenda-se o desenvolvimento de materiais AFEs com alta densidade de energia recuperável (W_{rec}), mas para isso é necessário que o material

apresente baixa polarização remanescente (P_R), bem como baixo campo coercitivo (E_c) para alcançar alta resistência à ruptura dielétrica e, por fim, alta polarização máxima. Entretanto, são muitas condições impostas em único material e isso acaba se tornando uma tarefa difícil, porque muitos materiais AFEs tradicionais exibem, por exemplo, valores de campos coercitivos extremamente alto, tornando-os inadequados para aplicações práticas em temperatura ambiente [57].

Neste sentido, estudos recentes reportados em sistemas cerâmicos a base de AgNbO_3 revelaram valores de densidade de armazenamento de recuperável em torno de $1,6\text{--}2,1 \text{ J/cm}^3$, quando submetidos a campos elétricos no intervalo de $175\text{--}220 \text{ kV/cm}$ [59, 60], polarização máxima de $52 \mu\text{C/cm}^2$ e polarização remanescente de $0,05 \mu\text{C/cm}^2$ na ausência de campo elétrico [44]. Além disso, a eficiência energética alcançada na cerâmica AN pura foi em torno de $37\text{--}40 \%$, valor este que deve ser melhorado para diminuir as perdas de energia [59, 61]. Por outro lado, resultados teóricos reportados analisaram a estrutura do AgNbO_3 com modificações dos sítios A e B da estrutura para avaliar a influência do dopante no armazenamento de energia [58]. Na prática, a dopagem química no sistema AN, serve como um método eficaz para aperfeiçoar as propriedades de armazenamento de energia e a estabilidade da fase AFE [11]. A estabilidade da estrutura cristalina está diretamente atrelada com o fator de tolerância de Goldschmidt conforme discutido na seção 2.1.4.1. Nesse sentido, a estratégia buscada pelos pesquisados é inserir um dopante que possua raio iônico menor que o raio do íon hospedeiro no sítio A, a fim de diminuir o fator de tolerância [40]. Diante disso, elementos de terras raras, tais como La, Nd, Sm e Gd têm sido usados em modificações do sistema AN, obtendo-se altos valores de W_{rec} [37, 58]. Esse resultado é compreensível dado que elementos de terras raras, quando comparado com outros elementos químicos, são geralmente acreditados para contribuir para os deslocamentos ferroelétricos que

promovem a ferroeletricidade e são susceptíveis de suprimir distorções da estrutura cristalina [11]. Por exemplo, resultados reportados para cerâmicas de AN modificadas com Sm^{3+} mostram alta eficiência de armazenamento de energia ($\sim 68,5\%$) com valores relativamente altos de W_{rec} , em torno de $4,5\text{--}5,20\text{ J/cm}^3$ [58, 62, 63]. Por outro lado, estudos mostram valores moderados de densidade de energia recuperável ($\sim 2,6\text{--}3,55\text{ J/cm}^3$) com adição de íons de Bi^{3+} e Ca^{2+} no sistema AN [58, 64, 65]. Os autores associam esses valores ao aprimoramento da fase antiferroelétrica em temperatura ambiente, promovido pela adição dos dopantes envolvidos, levando a uma forte redução da polarização remanescente [66].

Além da diminuição do fator de tolerância (t), a estabilidade da fase AFE também pode estar relacionada com redução da polarizabilidade do sítio B [40]. Neste contexto, íons de Ta^{5+} , Ba^{2+} e W^{6+} usados como dopantes no sítio B da estrutura do AN, substituindo o Nb^{5+} , contribuem também para um aumento da densidade de armazenamento de energia recuperável, revelando valores na faixa de $2,1\text{--}4,2\text{ J/cm}^3$ [1, 58, 59]. Este resultado está associado com a diminuição da polarizabilidade do sítio B, levando ao aprimoramento da fase antiferroelétrica [60]. Além disso, modificações simultâneas nos sítios A e B, promovem um aumento considerável da densidade de energia recuperável ($\sim 6,5\text{ J/cm}^3$, bem como uma alta eficiência de armazenamento ($\sim 71\%$) [65]. Estes resultados se tornam superiores aos previamente reportados para sistemas baseados em chumbo, tais como o PZT ($\sim 6,4\text{ J/cm}^3$) [67].

É importante salientar, no entanto, que uma vez que as propriedades físicas desses sistemas, incluindo as transições de fases estruturais, são fortemente dependentes da estrutura cristalina, é de extrema relevância realizar um estudo detalhado das propriedades estruturais, no intuito de melhor elucidar as possíveis causas que

promovem as anomalias observadas na resposta dielétrica e que ainda não estão bem esclarecidas na literatura. Neste sentido, a próxima seção abordará um dos tópicos centrais deste trabalho, que está embasado na análise das propriedades estruturais locais por espectroscopia Raman.

2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

2.7.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

A previsão teórica do espalhamento Raman foi relatada em 1923 pelo físico austríaco Adolf Smekal e comprovado experimentalmente em 1928 por dois grupos, de forma independente, na Índia (por Raman e Krishnan) e na Rússia (por Landsberg e Mandelstam) [68]. Um fato curioso a destacar é que a fascinação pela cor azul do mar Mediterrâneo levou ao indiano Chandrasekara Venkata Raman a iniciar suas pesquisas sobre a radiação difusa nos líquidos [69]. Nessa época, já era conhecida a teoria clássica de espalhamento da luz, proposta em 1871 por de Lord Rayleigh, na qual a intensidade da radiação espalhada é proporcional à quarta potência da frequência da radiação incidente [69,70]. Apesar disso, Raman não satisfeito com a teoria de Rayleigh, juntou-se a Krishnan e estudou exaustivamente uma série de resultados de medições de luz espalhada por líquidos e sólidos [68]. Raman e sua equipe de pesquisa em Calcutá provaram experimentalmente com sucesso, em 1928, que a dispersão da luz varia com a frequência e consolidou a teoria proposta inicialmente por Smekal. Ao mesmo tempo, dois físicos Russos Landsberg e Mandelstam também observaram o mesmo efeito. Afinal, Smekal forneceu a base teórica, embora sua obra não fosse amplamente conhecida na época. Além disso, depois que o trabalho de Raman foi impresso, os resultados da pesquisa de Landsberg e Mandelstein também foram publicados [68, 69]. No entanto, a

descoberta do fenômeno foi atribuída apenas ao primeiro grupo, e o efeito foi nomeado em tributo a Raman que foi agraciado com o prêmio Nobel de Física no ano de 1930 em reconhecimento a esta conquista [68, 71].

O primeiro espectrômetro Raman comercial foi construído apenas em 1953, usando mercúrio como fonte de radiação. Com esta configuração, mais de 40.000 compostos foram identificados, sendo a espectroscopia Raman usada inicialmente nos campos da Física e da Química, principalmente para estudar vibrações e estruturas moleculares. No entanto, a fonte de luz utilizada tornou-se uma aplicação difícil, especialmente para amostras fotossensíveis e coloridas que absorvem fortemente esta radiação [68,69]. Após a invenção do laser em 1960, o mesmo foi introduzido no espectrômetro como fonte de radiação, sendo proposta pelo físico brasileiro Sérgio Porto e Wood em 1962. Desde então, houve grandes avanços nas pesquisas, principalmente em análise de biomoléculas. Além do mais, em 1966, surgiu a possibilidade de acoplamento do microscópio a um espectrômetro Raman. Entretanto, este equipamento foi desenvolvido por Delhaye e Dhamelincourt em 1974. Esta nova técnica permitiu o uso de espectroscopia Raman para mapeamento de superfícies. A partir de então, numerosas variações na espectroscopia Raman também foram desenvolvidas, tais como espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (CARS), espectroscopia Raman aprimorada de Superfície (SERS), espectroscopia de ressonância Raman (RRS), espectroscopia Raman aprimorada de ponta (TERS) e a espectroscopia de excitação Raman (SRS); todas foram significativamente melhoradas em vários aspectos (velocidade e/ou resolução) [68].

2.7.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A espectroscopia Raman é uma técnica local que obtém informações sobre os modos vibracionais da estrutura cristalina, quando um feixe de luz de uma fonte de laser atinge o material. O processo de espalhamento, que surge entre os fótons e os momentos de dipolos elétricos, induzidos pelo campo eletromagnético da radiação incidente, pode envolver a transição de energia das moléculas excitadas para um nível de energia diferente do seu nível de energia fundamental. A dispersão associada a essa transição inelástica de energia é chamada **dispersão Raman**. Ou seja, a dispersão Raman é descrita em termos da transição energética das moléculas entre seus diferentes níveis de energia vibracionais. O momento dipolar induzido (pelo campo eletromagnético da radiação incidente) ocorre como resultado da polarizabilidade molecular, onde a polarizabilidade está dada pela deformação da nuvem de elétrons, em relação ao núcleo, sobre a molécula por um campo elétrico externo. Para que as bandas Raman sejam observadas, a vibração da molécula deve causar uma mudança na polarizabilidade durante a interação. Em outras palavras, a intensidade da dispersão Raman é proporcional ao quadrado da mudança na polarizabilidade em relação a uma mudança na amplitude vibracional. A luz incidente com frequência angular característica pode interagir com o cristal para criar (ou aniquilar) um ou mais quanta de vibração da rede (fônons) e a energia adquirida (ou perdida) pela rede é compensada por uma diminuição (ou aumento) na frequência da luz dispersa. Esses processos dão origem à dispersão Raman *Stokes* e *anti-Stokes*, mostradas na figura 18, que serão explicadas posteriormente [72, 73].

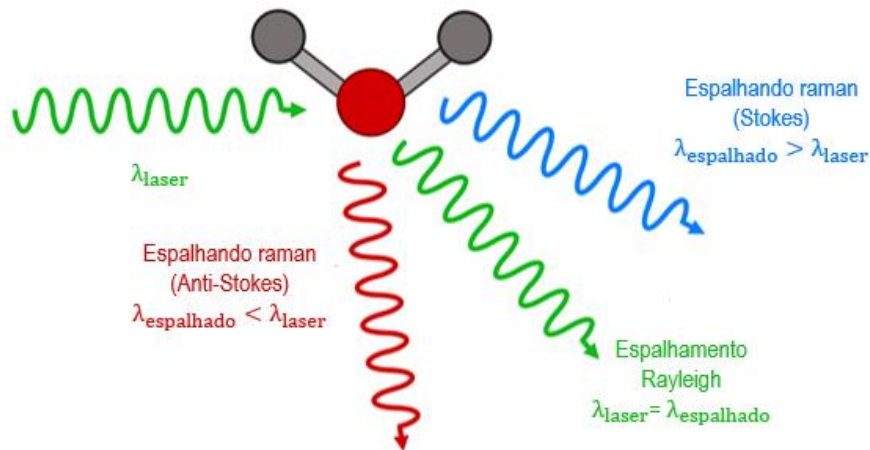


Figura 18. Três tipos de processos de espalhamento que podem ocorrer quando a luz interage com uma molécula. Fonte: [73]

2.7.2.1 DESCRIÇÃO CLÁSSICA

Do ponto de vista da Física clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado através da polarizabilidade molecular, resultante da interação da molécula com o campo elétrico oscilante da luz. A polarizabilidade descreve o grau em que a nuvem de elétrons ao redor da molécula é facilmente deformada. Sendo assim, quando há uma distorção momentânea de elétrons nas ligações moleculares, ocorre a dispersão Raman. Essa distorção significa que as moléculas induziram dipolos elétricos e estão temporariamente polarizadas. Quando a molécula retorna ao seu estado normal, a radiação será reemitida na forma de dispersão Raman [72, 74]

Quando exposto à radiação eletromagnética, apenas a parte elétrica da radiação incidente é importante, e a influência causada pela componente magnética é ignorada. Na verdade, é esse campo elétrico radiante que vai interagir com a molécula, e os elétrons e núcleos que compõem a molécula serão deslocados. Devido à separação das cargas, um momento de dipolo elétrico é induzido na molécula e se diz que ela está polarizada

[75]. Então, a magnitude do momento de dipolo induzido (μ), devido à intensidade do campo elétrico, é dado pela equação 2.13, onde α é a polarizabilidade da molécula.

$$\mu = \alpha E \quad 2.13$$

O campo elétrico (E) experimentado por cada molécula da amostra submetida a uma onda eletromagnética de frequência ν , é dado por:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad 2.14$$

onde E_0 é a amplitude da onda eletromagnética. Combinando as equações 2.13 e 2.14, obtemos:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad 2.15$$

Portanto, a equação 2.15 implica que a interação da radiação eletromagnética com a molécula irá causar momentos dipolares que oscilam e emitem radiação na mesma frequência da radiação incidente. Este mecanismo representa a explicação clássica do espalhamento de Rayleigh [75, 76]. Embora este dipolo elétrico oscilante possa ser responsável pela absorção (ou dispersão) elástica da luz, a polarizabilidade (α) da molécula muda durante as vibrações moleculares, uma vez que a vibração muda o deslocamento entre os átomos. Desta forma, a polarizabilidade muda com um pequeno

deslocamento da posição de equilíbrio (ou seja, vibração molecular). Através da aproximação de pequena amplitude, a polarizabilidade pode ser descrita como uma função linear da posição [75, 76], conforme descrito pela equação 2.16, onde α_0 é polarizabilidade de equilíbrio e q_{eq} e q são os comprimentos de ligação na posição de equilíbrio e em qualquer instante, respectivamente [75, 76].

$$\alpha = \alpha_0 + (q - q_{eq}) \frac{\partial \alpha}{\partial q} \quad 2.16$$

Se a vibração de uma molécula é modelada como um movimento harmônico simples, o deslocamento pode ser representado como:

$$q - q_{eq} = q_{m\acute{a}x} \cos 2\pi \nu_{ib} t \quad 2.17$$

onde ν_{ib} é a frequência vibracional de uma molécula e $q_{m\acute{a}x}$ representa a distância máxima de separação entre os átomos em relação a sua posição de equilíbrio [75, 76].

Combinado as equações 2.16 e 2.17, se obtêm:

$$\alpha = \alpha_0 + (q_{m\acute{a}x} \cos 2\pi \nu_{ib} t) \frac{\partial \alpha}{\partial q} \quad 2.18$$

Substituindo a equação 2.18 na equação 2.15, o momento de dipolo adquire a forma das equações 2.19 e 2.20.

$$\mu = E_o \cos 2\pi\nu t \left[\alpha_0 + (q_{m\acute{a}x} \cos 2\pi v_{ib} t) \frac{\partial\alpha}{\partial q} \right] \quad 2.19$$

$$\mu = \alpha_0 E_o \cos 2\pi\nu t + E_o \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) q_{m\acute{a}x} \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi v_{ib} t \quad 2.20$$

Sendo assim, a equação 2.20 prevê os dois efeitos da dispersão (elástica e inelástica), resultantes da interação entre a molécula e a luz incidente. O primeiro termo, chamado de espalhamento de Rayleigh, representa o efeito dominante e não resulta em nenhuma mudança na frequência da luz incidente [75, 76]. O segundo termo é a dispersão Raman que, quando expandido, resulta na equação 2.21, onde o aumento na frequência é conhecido como deslocamento anti-Stokes ($\nu + v_{ib}$) e a diminuição na frequência é conhecido como deslocamento Stokes ($\nu - v_{ib}$).

$$\begin{aligned} \mu = \alpha_0 E_o \cos 2\pi\nu t + \frac{E_o}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) q_{m\acute{a}x} \cos[2\pi(\nu - v_{ib})t] & \quad 2.21 \\ + \frac{E_o}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu + v_{ib})t] & \end{aligned}$$

Pode ser observado que em ambos os casos, a frequência é modulada pela frequência vibracional da ligação; deste modo, ao medir a mudança na frequência da luz incidente (normalmente apenas o deslocamento de Stokes é usado para essa medição), o efeito Raman permite medir diretamente a frequência vibracional de uma ligação molecular [75, 76]. Um fato interessante a destacar é que se o fator $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)$ da equação 2.21

for zero, a dispersão Raman não ocorre. Portanto, a regra de seleção para uma molécula ser Raman ativo é que a taxa de mudança na polarizabilidade com vibração não deve ser zero [72]. Em outras palavras, para uma molécula ter modos Raman ativos, sua rotação (ou vibração) molecular deve causar uma mudança em uma componente da polarização da molécula [76].

2.7.2.2 DESCRIÇÃO QUÂNTICA

No modelo quântico, as moléculas existem em níveis de energia quantizada correspondentes a possíveis estados estacionários da molécula. A molécula é tratada interativamente no sistema quântico, mas a radiação eletromagnética é tratada classicamente, onde os campos elétricos e magnéticos associados à radiação eletromagnética incidente irão interferir no estado de polarização das moléculas [72]. Em termos da teoria quântica, a dispersão Raman pode ser facilmente compreendida. Quando uma radiação, com energia $h\nu$, incide sobre em uma amostra, podem ocorrer diferentes resultados conforme mostrado na figura 19. Observa-se, a partir da figura 19, que a intensidade da banda *Stokes* é mais intensa que a banda *anti-Stokes*. Isso ocorre porque em um material, antes de atingir o feixe de luz, há uma probabilidade maior de que os fônons estejam no estado fundamental (nível mais baixo de energia) e não em um estado excitado. Nas medições que se realizam no laboratório, as bandas que são observadas e analisadas são as *Stokes*.

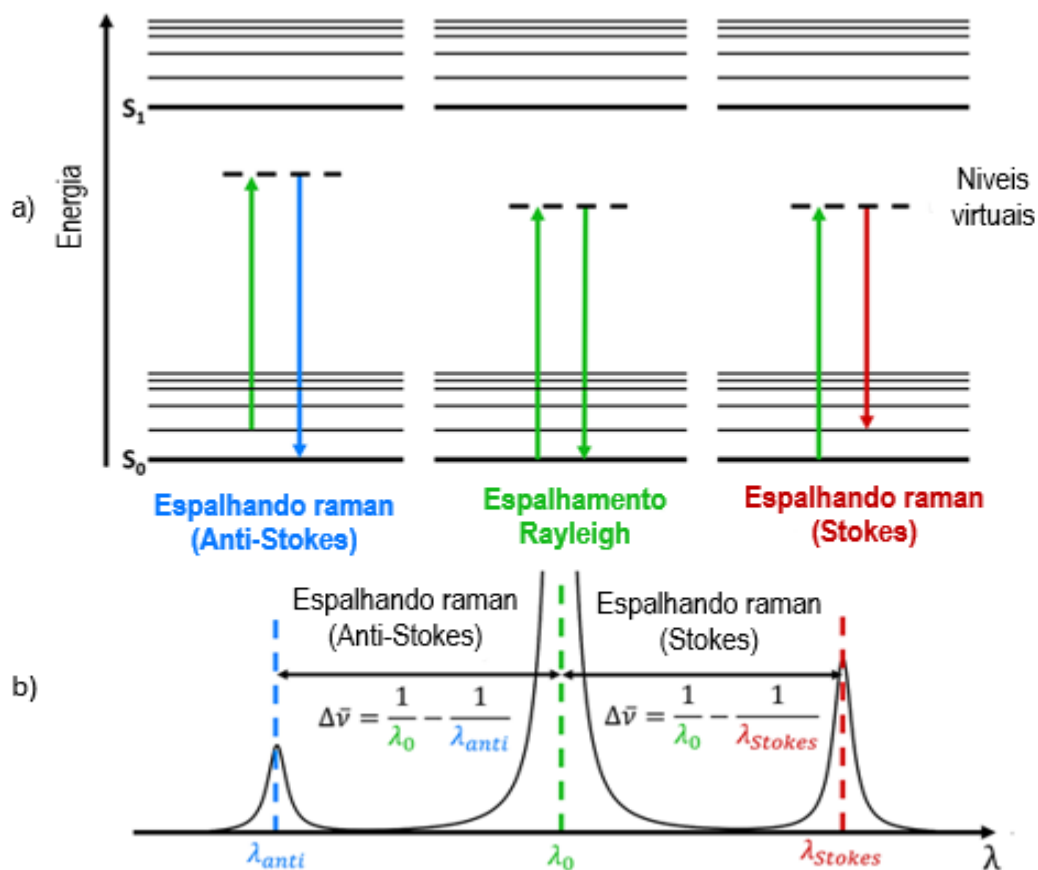


Figura 19. Diagrama de níveis de energia para dispersão de Rayleigh e Raman, onde $\Delta E = h\nu_{vib}$ representa a diferença nos níveis de energia de vibração com os respectivos espectros. Fonte: [73]

Considerando que os fótons incidentes colidem com as moléculas da amostra, o primeiro resultado consiste em que a molécula pode relaxar para estado fundamental e emitir um fóton de energia $h\nu$ igual à do fóton incidente $h\nu_0$, que corresponde à mudança de energia da molécula. Esta mudança se refere à transição entre dois estados vibracionais. Neste caso, se diz que essa colisão é elástica e segue estritamente a lei de conservação da energia, ou seja, a energia do fóton antes e depois será a mesma. Este fenômeno é denominado de espalhamento de Rayleigh. Entretanto, é possível que durante a colisão ocorram trocas de energia entre o fóton e as moléculas, podendo

ocorrer dois casos: perda ou ganho de energia ΔE , onde $\Delta E = h\nu_{vib}$ representa uma diferença na energia vibracional, ou níveis de energia rotacional dessa molécula [74].

Em termos da mecânica quântica, a dispersão pode ser considerada como uma excitação para um estado virtual (que é populado transitoriamente durante o experimento) menor em energia do que um estado eletrônico real. Os estados virtuais não são estados reais da molécula, mas são criados quando o laser interage com os elétrons e causa uma polarização e a energia desses estados é determinada pela frequência da fonte de luz utilizada [68]. Quando a molécula ganha energia ΔE , o fóton será espalhado com energia $h\nu - h\nu_{vib}$. Sendo assim, os fótons espalhados estarão com energia reduzida, em relação aos fótons incidentes que interagiram com a molécula. Esse tipo de espalhamento Raman é chamado de Stokes.

Por outro lado, se a molécula perde energia ΔE , o fóton disperso terá energia $h\nu + h\nu_{vib}$, e neste caso são fótons espalhados que têm sua energia aumentada em relação aos fótons incidentes que interagiram com a molécula. Este tipo de dispersão é conhecido como dispersão anti-Stokes. Tanto o aumento como a diminuição da energia dos fótons dispersos são proporcionais às energias dos níveis vibracionais da molécula [76]. Observa-se, no entanto, como mencionado anteriormente, que a radiação de Stokes é mais forte que a radiação anti-Stokes.

2.7.2.3 VIBRAÇÃO DA MOLECULA DIATOMICA

O movimento dos átomos que compõem a molécula faz com que a molécula gire e vibre. Além da transição entre os níveis eletrônicos, as transições devido à rotação e vibração também devem ser consideradas. No entanto, as transições de energia causadas pela rotação são muito semelhantes e passam a ser sobrepostas no espectro

pelas transições vibracionais da molécula, então geralmente apenas a vibração é considerada [70].

Para melhor compreender as vibrações moleculares que levam à formação das bandas observadas na espectroscopia Raman, é útil considerar modelos simples derivados da mecânica clássica. Usaremos o modelo representado por uma molécula diatômica com massas m_1 e m_2 conectadas por molas (sem massa) [72]. Consideremos então uma molécula diatômica (A-B), onde a ligação entre os dois átomos pode ser aproximada por uma mola que restaura a distância entre A e B ao seu valor de equilíbrio. À ligação pode ser atribuída a uma força constante, K (quanto mais forte a ligação, maior será K), de modo que a frequência de vibração ν pode ser expressa pela equação 2.22, onde μ representa a massa reduzida do oscilador.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad 2.22$$

No sistema diatômico mostrado na figura 20, embora cada massa oscile com uma amplitude diferente ao longo do eixo, os dois átomos compartilham a mesma frequência e ambas as massas retornam às suas posições de equilíbrio simultaneamente através da mola. A amplitude observada é inversamente proporcional à massa atômica que mantém o centro de massa estável [72].

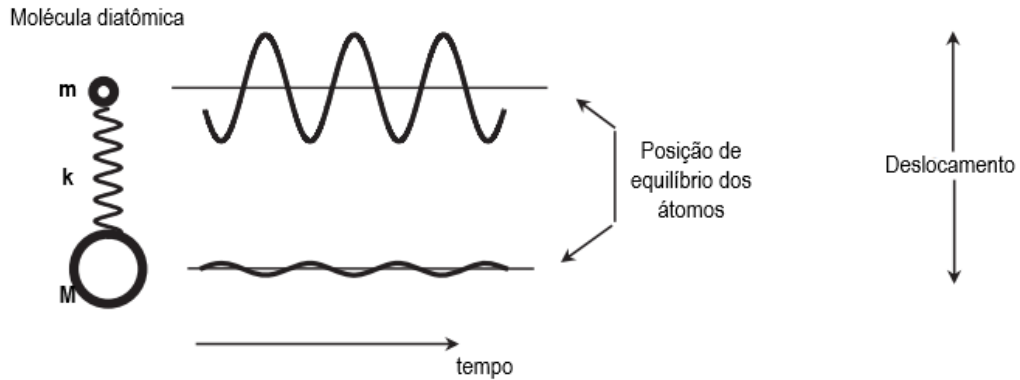


Figura 20. Modelo do oscilador harmônico para um sistema formado por dois átomos (modelo diatômico), de massas M e m , ligados por uma mola sem massa. Fonte: [72]

A equação 2.22 é comumente expressa pela equação 2.23, em unidades de número de onda de espectroscopia vibracional, onde k representa o número de ondas (expresso em cm^{-1}) e c representa a velocidade da luz.

$$k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad 2.23$$

A expressão 2.23 revela que a frequência é uma função da força constante K , e esta é uma função da energia de ligação de duas ligações atômicas e as massas atômicas dos dois átomos envolvidos na vibração [72]. Diante disso, os valores das frequências de Stokes e anti-Stokes dependem da massa e da força das ligações dos íons envolvidos em cada modo de vibração. A intensidade (quantidade de radiação emitida) com a qual esses modos são observados depende do número de dipolos induzidos e de sua polarizabilidade.

2.7.2.4 VISUALIZAÇÃO DE ESPECTROS RAMAN

Os resultados da espectroscopia Raman são geralmente plotados em termos da intensidade da luz espalhada (eixo y) e do número de onda (ou frequência) (eixo x). Plota-se, portanto, um gráfico da intensidade da radiação dispersa de Raman em função de sua diferença de frequência da radiação incidente, denominada também de deslocamento Raman [72, 75].

A intensidade do espectro Raman está relacionada com a mudança da polarizabilidade na frequência em que a radiação é espalhada pela molécula. Sendo assim, a intensidade da radiação Raman dispersa (I_R) é dada pela equação 2.24, onde I_0 é a intensidade do laser incidente, N é o número de moléculas de dispersão em um dado estado, ν é a frequência do laser excitante, a é a polarizabilidade das moléculas, e q é a amplitude vibracional [70, 72].

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad 2.24$$

Além do mais, de acordo com a equação 2.24, cada vibração contribui duas vezes para o Raman dispersar, onde as linhas anti-Stokes serão muito mais fracas do que as linhas de Stokes porque há muito mais moléculas no estado fundamental do que em estados vibracionais excitados [75]. Como o deslocamento Raman representa a diferença de energia entre a luz incidente (laser) e a luz espalhada (detectada), a largura do pico da dispersão Raman é dada pela sobreposição do número de onda entre os fótons dispersos e incidentes. Essa diferença, então, está ligada apenas às propriedades energéticas das vibrações moleculares estudadas e, portanto, é independente do

comprimento de onda do laser. O deslocamento cujo comprimento de onda é maior que o comprimento da luz incidente, é chamado de espalhamento de Stokes e o deslocamento com comprimento de onda menor do que o da luz incidente, é chamado de espalhamento anti-Stokes [75].

É interessante notar que devido ao fato de que, em temperatura ambiente, o sistema encontra-se no estado de menor energia, há menor probabilidade de que um fóton seja espalhado pelo mecanismo anti-Stokes, uma vez que as intensidades relativas dos dois processos dependem da população dos vários estados da molécula [70]. Sendo assim, a maioria das medições Raman são realizadas considerando apenas a luz deslocada de Stokes. No entanto, as contribuições de Stokes e anti-Stokes carregam as mesmas informações vibracionais, e apenas a contribuição mais intensa de Stokes é geralmente mostrada no espectro de Raman [70, 72].

2.7.3 VANTAGENS DA ESPECTROCOPIA RAMAN

A espectroscopia de Raman possui vantagens consideráveis que são significativas em diversas áreas da ciência, incluindo análises que vão desde soluções aquosas até sólidos [70, 77]. A técnica apresenta algumas vantagens que podem ser resumidas a seguir:

- A medida é realizada sem a necessidade de contato físico com a amostra, sendo um ensaio não destrutivo; ou seja, a amostra pode ser analisada várias vezes sem danificá-la
- Normalmente, pode ser realizada sem necessidade de um formato, tamanho e geometria definida da amostra, a exceção são os metais puros que refletem apenas a luz

- A técnica é sensível a pequenas mudanças na estrutura do material
- As amostras podem ser analisadas em soluções aquosas (isto é, suspensões ou amostras biológicas. Não é necessário realizar processos de extração ou secagem, que também podem alterar quimicamente a amostra
- Pode-se estudar amostras em estado sólido (cerâmica e filmes finos, por exemplo), podendo usar materiais transparentes ou opacos
- A técnica é realizada em uma ampla faixa espectral
- As medidas podem ser realizadas em uma ampla faixa de temperaturas (-150–600 °C), o que permite estudar transições de fases em materiais específicos como os materiais com propriedades ferróicas (ferroelétricos, antiferroelétricos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, entre outros)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras objeto de estudo neste trabalho foram sintetizadas através do método de reação do estado sólido [78] usando reagentes de alta pureza tais como: Ag_2O (Neon Comercial, pureza de 99,88%), La_2O_3 (J. T. Baker, pureza de 99 %) e Nb_2O_5 (Aldrich, pureza de 99,9 %). Amostras cerâmicas foram obtidas mediante a fórmula química $\text{Ag}_{(1-3x)}\text{La}_x\text{NbO}_3$, sendo $x = 0; 0,005; 0,010$ e $0,015$, e nomeadas como AN, ALN005, ALN010 e ALN015, respectivamente. É importante salientar que, de forma equivalente, a concentração do dopante pode ser expressa em mol%, seguindo a seguinte nomenclatura, $x = 0; 0,5; 1,0$ e $1,5$ mol% La, cuja notação será, de fato, usada na discussão dos resultados. Após a pesagem nas proporções adequadas, os pós foram misturados e moídos em moinho de bolas durante 8 horas, usando bolas de alumina em ambiente de álcool isopropílico. A mistura foi seca na estufa na temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$. Com objetivo de desaglomerar as partículas foram realizadas moagens em almofariz de ágata. Posteriormente, os pós foram calcinados a uma temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, usando uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para tanto, os pós foram colocados em cadinhos de alumina que foram selados com pó de Al_2O_3 , para evitar perda de material por evaporação. Após a calcinação, os pós foram triturados em almofariz de ágata para desaglomerar a mistura, e prensados a $150\text{ kgf}/\text{cm}^2$ por 5 min em uma prensa uniaxial, usando um molde cilíndrico com diâmetro de 10 mm. Posteriormente foi realizada uma prensagem isostática aplicando uma pressão de 20 MPa por 7 min. As pastilhas cerâmicas prensadas foram então sinterizadas a uma temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, seguindo uma rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para este processo de sinterização, as amostras foram novamente colocadas em cadinhos de alumina que foram selados com pó de Al_2O_3 . As densidades das amostras foram estimadas pelo método de

Arquimedes, utilizando uma balança analítica de alta precisão Shimadzu AUW320. Todas as amostras revelaram densidades relativas superiores a 90 %. As cerâmicas preparadas, mostradas na figura 21, foram avaliadas pelas técnicas de caracterização descritas no tópico 3.2.

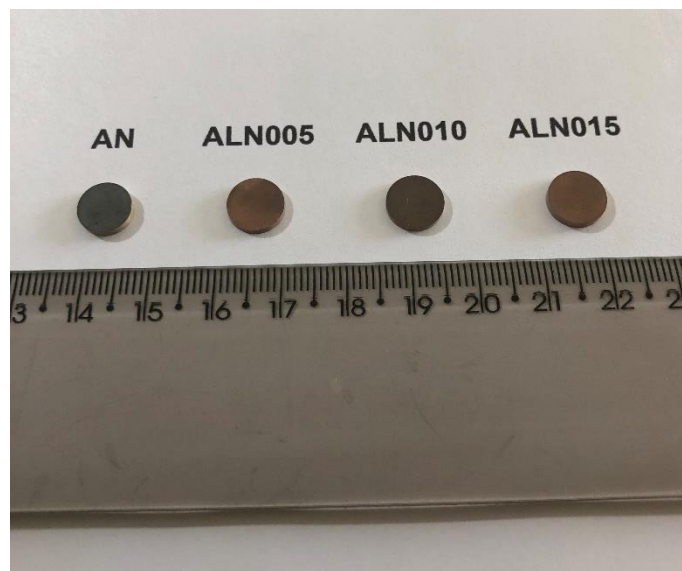


Figura 21. Amostras sinterizadas pelo método de reação do estado sólido.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica não destrutiva usada para caracterizar materiais cristalinos. Por meio da intensidade e suas respectivas posições, a difração de raios-X fornece informações sobre a estrutura, fase e outros parâmetros estruturais (como tamanho médio de grão, tensão e defeitos na estrutura cristalina). A técnica é baseada na interferência construtiva de feixes de raios-X monocromáticos espalhados em ângulos específicos de cada conjunto de planos da rede cristalina, descrita pela lei de Bragg de acordo com a equação 3.1 [79].

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

3.1

Esta lei relaciona o comprimento de onda do feixe incidente (λ) ao ângulo difração (θ), ou ângulo de Bragg, e ao espaçamento dos planos cristalinos (d), conhecida também como distância interplanar. O parâmetro n é um número inteiro que representa a ordem da difração. De acordo com a estrutura cristalina periódica de um material sólido, é possível descrevê-lo como uma série de planos com igual distância interplanar. A figura 22 mostra uma representação de como se dá a difração de Bragg nos planos cristalinos. Os feixes refletidos pelos dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração caso, a distância entre os caminhos 1-2-3 e 1'-2'-3' diferem por um número inteiro de comprimentos de onda (λ), de acordo com a equação 3.1 [79, 80].

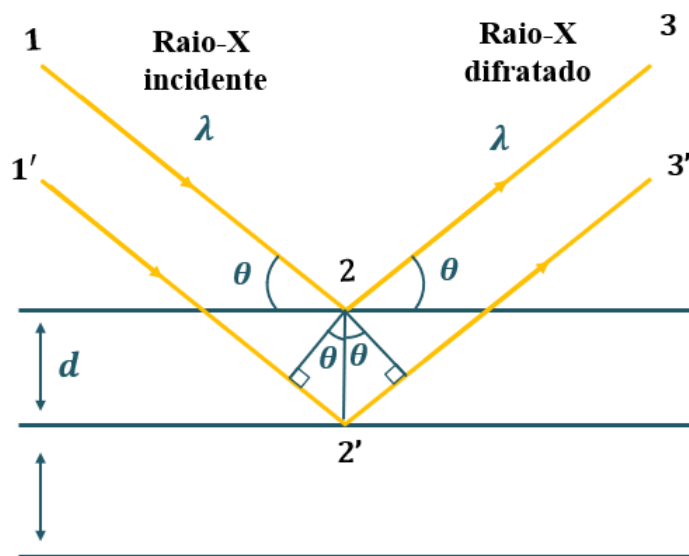


Figura 22. Interferência construtiva em um conjunto de planos cristalinos. Fonte: Elaborada pela própria autora.



Figura 23. Difratorômetro utilizado para medidas de difração de raios-X (Shimadzu XRD-6000), disponível no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química, da Universidade de Uberlândia.

Neste trabalho, a análise da estrutura cristalina das amostras foi feita através da difração de raios-X (DRX), com radiação $K\alpha\text{Cu}$ de comprimento de onda $\lambda=1,506\text{\AA}$, um difratômetro Shimadzu XRD-6000, conforme na figura 23. O equipamento DRX, consiste em três elementos básicos: tubo de raios-X, um suporte de amostra e um detector de raios-X. A figura 24 esquematiza seu funcionamento. Os raios-X são gerados através do tubo de raios catódicos.

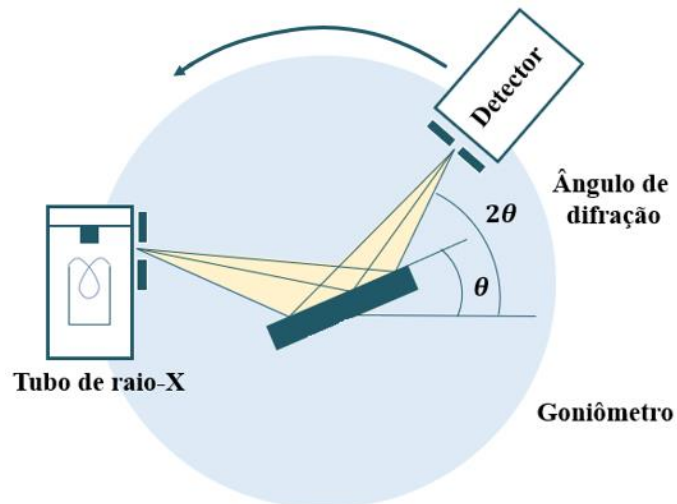


Figura 24. Diagrama esquemático de um sistema de difratômetro de raios-X. Fonte: Elaborada pela própria autora.

A amostra encontra-se sobre o dispositivo goniômetro, que o mantém girando, para receber o feixe de raios-X em diferentes orientações. Quando a geometria dos raios-X incidente afeta a amostra satisfaz a lei de Bragg, interferência construtiva ocorre e um pico de intensidade aparece. Um detector registra e processa este sinal de raios-X e converte o sinal em uma taxa de contagem, criam um padrão de difração de raios-X [60]. As medidas foram coletadas no modo θ - 2θ , intervalo de 2θ de 10° a 110° .

3.2.2 MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

Informações detalhadas sobre a estrutura cristalina do material podem ser fornecidas quando múltiplas variáveis do padrão de difração e parâmetros cristalográficos de um modelo teórico são totalmente refinadas contra os dados de difração observados [81]. Estas informações, que levam à identificação e análise de fase qualitativa e quantitativa, medição precisa dos parâmetros de rede, caracterização de imperfeições,

como micro-deformações e/ou tamanho do cristalito, podem ser investigadas pelo método de refinamento [82].

A técnica de refinamento mais comumente empregada hoje em dia está baseada na ideia sugerida em meados dos anos 1960 por Hugo Rietveld [81, 82]. A essência da abordagem do método proposto por Rietveld é que os dados experimentais de difração são refinados pelo ajuste de um perfil calculado aos dados observados, a fim de obter um modelo estrutural final, extraíndo a informações detalhadas da estrutura cristalina [81].

O Método de Rietveld é baseado na metodologia dos mínimos quadrado, onde o melhor ajuste procurado é o melhor ajuste de mínimos quadrados para todos os milhares de y_i simultaneamente [83]. A quantidade minimizada \bar{S} , portanto, é em termos gerais

$$\bar{S} = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad 3.2$$

onde, y_i são as intensidades experimentais (valor observado) e teórico (valor calculado) no iésimo passo do padrão de difração respectivamente, onde w_i geralmente é adotado como $w_i = 1/y_{i(obs)}$ [83].

Em outras palavras, o método de Rietveld consiste no cálculo de um padrão de difração, a partir dos dados cristalográficos do material analisado, como simetria do grupo espacial, posições atômicas, fatores de ocupação, etc. [81,83]. A intensidade $y_{i(cal)}$ do padrão calculado no ponto de observação $2\theta_i$ será dada por uma superposição de contribuições de todos os picos de difração no ângulo considerado. Portanto, $y_{i(cal)}$ pode ser expressa pela equação 3.3,

$$y_{i(cal)} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad 3.3$$

onde as variáveis da equação 3.3 possuem os significados descritos a seguir:

- S: fator de escala
- L_k : agrupa os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade
- F_k : fator de estrutura (inclui os fatores de temperatura dos diferentes átomos) da k-ésima reflexão de bragg
- $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: função da forma do pico, centrada no ângulo de Bragg ($2\theta_k$)
- P_k : função de orientação preferencial
- A: fator de absorção
- y_{bi} : intensidade do fundo na posição $2\theta_i$ no i-ésimo passo
- k: representa os índices de Miller

Dessa forma, a equação 3.3 resume a dependência do padrão de difração com um grande número de parâmetros. Destacam-se, por exemplo, a função de forma dos picos (que depende da forma dos cristalitos, da perfeição dos mesmo e de outros parâmetros instrumentais) e o fator de estrutura (que é determinado pelas posições e fatores de espalhamento de todos os átomos da célula unitária) [82]. A quantidade \bar{S} (equação 3.2) é uma função um tanto complexa dependente de todos os parâmetros que dão origem ao padrão calculado, $y_{i(cal)}$. A dificuldade radica em procurar bons valores para esses parâmetros, a partir dos quais \bar{S} se tome valores mais baixos [82]. Sendo assim, os

programas de refinamento de Rietveld geralmente incluem o cálculo de várias grandezas que caracterizam a confiabilidade dos resultados obtidos [82]. Portanto, vários indicadores que validam o refinamento são considerados. Os mais comuns são os fatores de confiabilidade do ajuste, que servem para avaliar o refinamento realizado. Estes parâmetros são conhecidos como fator do perfil (R_p), peso do fator do perfil, conhecido também como fator de perfil ponderado (R_{wp}), e fator de qualidade do ajuste (χ^2), e são definidos pelas equações 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente, como:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i^N |y_{i(obs)} - y_{i(cal)}|}{\sum_i^N y_{i(obs)}} \quad 3.4$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2}} \quad 3.5$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^N w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{N - M} \quad 3.6$$

onde N é o número de pontos medidos no padrão e M é a quantidade de parâmetros refinados. Já os parâmetros w_i , y_i e $y_{i(cal)}$, apresentados anteriormente, mantêm seus significados já mencionados [82]. O indicador χ^2 é representativo de um “ajuste perfeito” quando possui valores próximos a 1,0, indicando que o refinamento está completo, não podendo ficar melhor estatisticamente. Por outro lado, valores de χ^2 próximos à 5 (ou inferiores) podem ser geralmente considerados bastante satisfatórios [84]. Sendo assim, o refinamento do perfil de difração requer uma aproximação inicial razoável de muitas variáveis livres onde, por exemplo, parâmetros como fator de escala, deslocamento atômico geral, entre outros, podem ser simplesmente obtidos efetivamente pelo

refinamento, conforme se aplica o método dos mínimos quadrados, convergindo para um mínimo global [81].

Portanto, o método Rietveld é uma técnica requintada que contém substancialmente os seguintes procedimentos de processamento de dados: (i) separação de picos sobrepostos no padrão de difração, (ii) separação de picos oriundos das contribuições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ ao usar raios-X característicos, (iii) subtração do "background", (iv) refinamento dos parâmetros de rede e dos parâmetros da estrutura (coordenadas fracionárias, fatores de ocupação e parâmetros de deslocamento térmico), (v) correção da orientação preferencial, (vi) determinação das razões de mistura de fases, (vii) identificação de picos de impureza, (viii) indexação de reflexões e (ix) determinação da largura à meia-altura (FWHM) das intensidades e posições dos picos [84].

O sucesso da aplicação prática do método Rietveld, embora diretamente relacionado à qualidade dos dados de difração (quanto maior a qualidade, melhor o resultado), em grande medida depende da experiência do usuário e da capacidade de selecionar a sequência correta em que cada conjunto de parâmetros é refinado [81].

3.2.3 O MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL

Em 1918, seis anos após a descoberta da difração de raios-X em materiais cristalinos, Paul Hermann Scherrer percebeu que a largura dos picos de difração pode ser usada para determinar o tamanho médio dos cristalitos [85]. O principal interesse de Scherrer esteve centrado na estrutura e no tamanho das partículas (ou cristalitos), desenvolvendo uma relação entre a largura do pico e o tamanho médio do cristalito, a partir de dados de difração coletados [86, 87].

Partindo da lei de Bragg (equação 3.1) [88], Scherrer inicialmente propôs que a diferença entre os dois ângulos do caminho óptico (θ_1 e θ_2) é dada pelas seguintes relações:

$$2D \operatorname{sen} \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad 3.7$$

$$2D \operatorname{sen} \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad 3.8$$

onde m refere-se ao m -simo plano cristalino e D representa o tamanho médio do cristalito, também conhecido na literatura especializada como tamanho de domínio coerente, e está dado por $D = md$ [88], sendo d a distância entre dois planos mais próximos (definida na equação 3.1 como distância interplanar). Para estes dois ângulos, a curva de intensidade difratada em função de 2θ terá, portanto, a forma da figura 25. Observa-se á difração ocorre apenas no exato de ângulo Bragg, representado por θ_β .

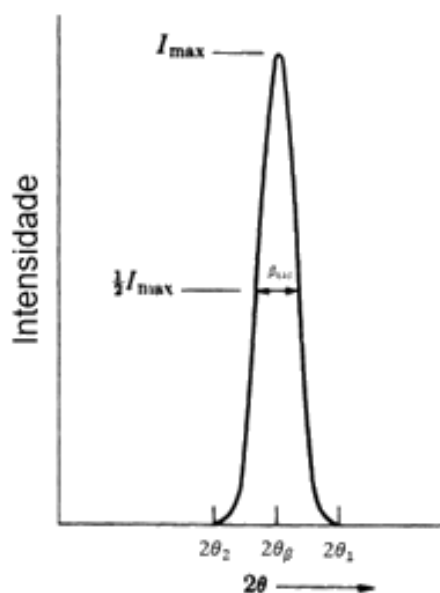


Figura 25. Representação do pico difração de raio-X, onde β_{hkl} corresponde à largura meia altura do pico. Fonte: Adaptado [88]

A largura do pico (β_{hkl}) é geralmente medida, em radianos, com uma intensidade igual à metade da intensidade máxima $I_{m\acute{a}x}$, conhecida como largura à meia altura. Dessa forma, define-se β_{hkl} como uma medida da metade da diferença entre os dois ângulos extremos [88], ou seja,

$$\beta_{hkl} = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad 3.9$$

Subtraindo as equações 3.7 e 3.8, obtém-se,

$$2D \sen \theta_1 - 2D \sen \theta_2 = (m + 1)\lambda - (m - 1)\lambda \quad 3.10$$

$$D (\sen \theta_1 - \sen \theta_2) = \lambda \quad 3.11$$

Logo,

$$2D \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sen\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda. \quad 3.12$$

No entanto, por aproximação, temos que $2\theta_\beta = \theta_1 + \theta_2$. Dessa forma,

$$D \cos(\theta_\beta) \sen\left(\frac{\beta_{hkl}}{2}\right) = \lambda. \quad 3.13$$

Por outro lado, para pequenos valores do argumento, sabe-se que $\text{sen}(\beta_{hkl}) \approx \beta_{hkl}$. Substituindo esta relação na equação 3.8, tem-se que:

$$D \cos(\theta_\beta) \beta_{hkl} = \lambda. \quad 3.14$$

Por um método de aproximação, Scherrer apresenta a forma de estimar a relação entre o tamanho de domínio coerente e a largura à meia altura dos picos de difração [89] na forma da equação 3.15, onde 0,9 representa um fator que está relacionado com a geometria do cristalito.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\cos(\theta_\beta) \beta_{hkl}}. \quad 3.15$$

Um tratamento mais exato do problema, onde se consideram diferentes geometrias para o cristalito, é expresso pela equação 3.16 [88], onde D representa o tamanho médio do cristalito (ou tamanho de domínio coerente), β_{hkl} é a largura à meia altura da intensidade máxima do pico de difração, λ é o comprimento de onda do raios-X e θ_β é o ângulo de Bragg. O parâmetro K é conhecido como o fator de forma (ou constante de Scherrer) e, a depender da geometria considerada, possui valores na faixa de $0,89 < K < 1$. Geralmente para cristalitos com geometria cúbica $K = 0,9$ [90]. A equação 3.16 é conhecida como fórmula de Scherrer e tem sido muito utilizada pela comunidade científica para estimar o valor do tamanho de domínio coerente em sistemas cristalinos.

$$D = \frac{K\lambda}{\cos(\theta_\beta)\beta_{hkl}}, \quad 3.16$$

No entanto, do ponto de vista fenomenológico, percebe-se que a fórmula de Scherrer considera apenas o efeito do tamanho do cristalito no alargamento do pico de difração, mas não fornece informações a respeito das características microestruturais da rede, em particular, em relação às tensões intrínsecas da rede cristalina [91, 92]. Entretanto, em 1936, Arthur Wilson junto com Alec R. Stokes [85] apresentaram estudos sobre os efeitos dos fatores instrumentais, bem como outros fatores que influenciam na posição, forma e intensidade dos picos de difração, e que até então não haviam sido considerados. Tais efeitos promovem imperfeições estruturais e, com isso, o estudo desenvolvido garante um tratamento mais generalizado dos efeitos da difração devido em cristais distorcidos ou imperfeitos [85].

A partir do tratamento teórico proposto por Wilson e Stokes, os efeitos de difração devido às imperfeições da estrutura cristalina, representadas por η , podem ser relacionados mediante a forma matemática dada pela equação 3.17 [87, 88], sendo $\frac{\delta d}{d}$ o alargamento devido a uma variação fracionária no espaçamento interplanar, também relacionado com a deformação da rede cristalina.

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\delta d}{d} \quad 3.17$$

A equação 3.17 permite que a variação na deformação ($\frac{\delta d}{d}$), seja calculada a partir do alargamento observado no pico de difração. Esta variação, no entanto, inclui a

deformação de tração e compressão devendo ser dividido por dois para obter a deformação de tração máxima (ou a deformação de compressão máxima) de forma independente, se ambas forem consideradas idênticas [88]. Por outro lado, diferenciando a equação 3.1 em relação ao ângulo de Bragg, e considerando a regra do produto, obtém-se a equação 3.18.

$$-\tan \theta \frac{\delta d}{d} = \delta \theta \quad 3.18$$

Substituindo 3.17 em 3.18, tem-se que:

$$2\eta \tan \theta = \delta \theta. \quad 3.19$$

Adotando a notação $\beta_\eta = 2\delta\theta$, obtém-se uma relação para o alargamento (β_η) produzido pela não uniformidade da rede e sua imperfeição dada por [87, 88]:

$$\beta_\eta = 4\eta \tan \theta \quad 3.20$$

Para tanto, as relações definidas por Stokes e Wilson foram aplicadas da seguinte forma:

$$\beta_\eta = 2\delta\theta = -2 \frac{\delta d}{d} \tan \theta \quad 3.21$$

Por outro lado, Stokes e Wilson definiram um fator η' , que representa a deformação “aparente” [93], está relacionado com a máxima deformação da rede (η) pela equação 3.22, da forma:

$$\eta' = \beta_{\eta} \cot \theta, \quad 3.22$$

$$\eta = \frac{\eta'}{4} = \frac{\beta_{\eta} \cot \theta}{4}, \quad 3.23$$

Baseado no trabalho de Stokes e Wilson, em 1953 G. K. Williamson e seu estudante W. H. Hall [94] propuseram um método para separar as contribuições do tamanho de domínio coerente (D) e micro-deformação (η) a partir das características dos picos da difração de raios-X. Esta análise, conhecida até hoje como método de Williamson-Hall (W-H) apresenta um procedimento simplificado que diferencia claramente o alargamento do pico induzido, seja pelo tamanho do domínio coerente, seja pela micro-deformação da rede [95]. O método de W-H considera que a contribuição individual para o alargamento da linha de uma reflexão de Bragg pode ser expressa pela equação 3.24, onde β_{hkl} agora representa a largura total à meia altura de um pico de difração (em radianos), e β_D e β_{η} são a amplitude devido ao tamanho de domínio coerente e à micro-deformação, respectivamente [87, 95].

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_{\eta} \quad 3.24$$

Desta forma, substituindo as equações 3.16 e 3.20 em 3.24, obtemos:

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_{\beta}} + 4\eta \tan \theta_{\beta}. \quad 3.25$$

A partir da equação 3.25 pode-se confirmar que a largura do pico varia com o inverso de $\cos \theta$, devido à contribuição do tamanho de domínio coerente (D), e proporcional à $\tan \theta$, devido à contribuição da micro-deformação (η) [95]. Reescrevendo a equação 3.25, obtém-se a relação 3.26 conhecida como equação de W-H.

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{\beta} = \frac{K\lambda}{D} + 4\eta \sin \theta_{\beta}. \quad 3.26$$

Sendo assim, tanto o de domínio coerente (D), quanto a micro-deformação (η) podem ser estimados através do ajuste linear do gráfico de $\beta_{hkl} \cos(\theta_{\beta})$ em função de $\sin(\theta_{\beta})$, onde o intercepto com o eixo y e a inclinação da reta fornecem as informações sobre o tamanho de domínio coerente e a micro-deformação, respectivamente [96]. É importante salientar que, do ponto de vista microestrutural, a micro-deformação da rede representa uma medida da distribuição das constantes da rede causadas por defeitos introduzidos no material [97, 98]. Neste sentido, possíveis fontes de imperfeições da rede cristalina serão discutidas na próxima seção.

IMPERFEIÇÕES DA REDE

Um sólido cristalino, conforme descrito no capítulo 2, seção 2.2, apresenta um sistema simplificado e idealizado, formado por um arranjo atômico, que pode ser usado para entender muitos princípios importantes que controlam o comportamento dos materiais. No entanto, materiais com arranjos atômicos perfeitos e, portanto, esse tipo de material sólido idealizado, não existem na natureza; ou seja, todos os sólidos cristalinos (ou a grande maioria) contêm um grande número de defeitos [78, 99]. Esses defeitos, no entanto, devem ser entendidos como irregularidades da rede cristalina, que quebram a periodicidade do arranjo atômico, e têm uma ou mais dimensões cujo tamanho é o diâmetro de um átomo. Os defeitos são geralmente classificados de acordo com sua geometria (ou tamanho), e incluem defeitos *pontuais* (defeitos associados a uma ou duas posições atômicas), defeitos *lineares* (ou unidimensionais) e defeitos *planares* (caracterizados pelos contornos, ou interfaces, bidimensionais) [78].

- **Distorções estruturais**

O comportamento cristalográfico da estrutura perovskita (ABO_3) é muito interessante, pois a maioria das estruturas estão próximas da simetria cúbica ideal. No entanto, em muitos casos as estruturas são levemente distorcidas resultando em estruturas com menor simetria, tais como sistemas ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, entre outros [100]. Essas distorções são provenientes da acomodação estrutural para estados de energia mais baixos, sofrendo vários tipos de distorções envolvendo os átomos que as constituem [101]. Essas deformações estruturais podem ser controladas por atores externos tais como temperatura e/ou pressão, e outros fatores químicos que

estão relacionados com a combinação dos íons A e B da estrutura, bem como seus respectivos raios iônicos [102].

Em materiais ferroelétricos, as distorções mais importantes são determinadas como sendo o deslocamento do cátion localizado no sítio B dentro do octaedro da estrutura ABO_3 , e pela inclinação (ou rotação) do octaedro BO_6 . Esses diferentes tipos de distorções podem ocorrer individualmente ou em combinação. A distorção mais comum, entretanto, envolve a inclinação (ou rotação) do octaedro de oxigênio, sendo está a responsável por muitos dos fenômenos observados nos materiais ferroelétricos com estrutura do tipo perovskita [103]. A possibilidade da existência de vários materiais com diferentes simetrias ferroelétrica, que contêm íons com diferentes valências e tamanhos, decorre principalmente da inclinação (ou rotação) do octaedro BO_6 [101]. O efeito geométrico causado pela inclinação do octaedro de oxigênio é dado pela mudança da distância da ligação A–O e o número de coordenação do sítio A, enquanto a ligação do átomo situado no sítio B com o oxigênio (B–O) tem pouca mudança [101].

- **Defeitos pontuais**

Vacâncias: As vacâncias são os defeitos pontuais caracterizados pela ausência de um átomo (figura 26). Quase todos os sólidos cristalinos contêm vacâncias, uma vez que não é possível criar um material que esteja livre desses defeitos [78, 99]. Isso porque a presença das vacâncias é dada para neutralizar a carga do material, aumentando assim a entropia (ou seja, a aleatoriedade do cristal), sendo a sua existência explicada a partir de princípios da termodinâmica.

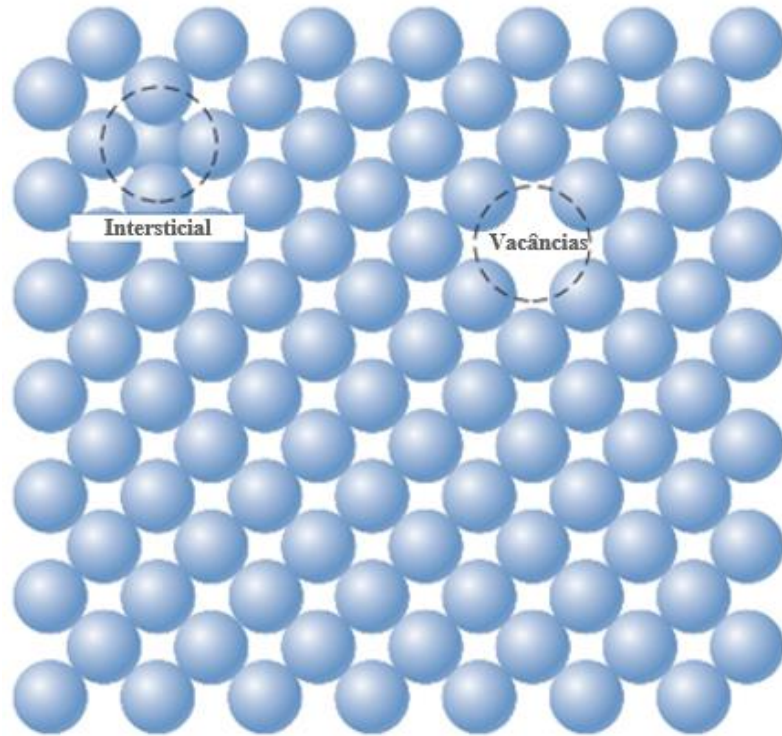


Figura 26. Representação dos defeitos pontuais de vacância e intersticial. Fonte: Adaptado de [104].

Em essência, a concentração de vacâncias (N_v) em equilíbrio para uma determinada quantidade de material depende fortemente da temperatura [99]. Dessa forma, o número de vacâncias aumenta exponencialmente com a temperatura, de acordo com a relação dada pela equação 3.27, em que N é o número total de sítios atômicos, Q_v é a energia necessária para a formação de uma vacância, T representa a temperatura (em Kelvin) e k é constante de Boltzmann [99].

$$N_v = Ne^{\frac{Q_v}{kT}} \quad 3.27$$

Átomo Intersticial. Os defeitos intersticiais são defeitos pontuais caracterizados pela presença de um átomo do cristal que se aglomera em um local intersticial, fora de um dos sítios característicos da estrutura cristalina. Esse tipo de defeito também está representado na figura 25. O átomo “extra” situado no interstício refere-se a um íon do próprio cristal. Além disso, esse tipo de defeito é menos provável do que uma vacância.

Outros tipos de defeitos ocorrem em sólidos iônicos. Um desses tipos são encontrados em materiais AX, dado por um par de vacâncias cátion (A)-ânion (X), que é chamado de defeito do tipo Schottky e é mostrado na figura 27. Pode-se considerar que esse defeito é gerado removendo cátions e ânions do interior do cristal e, em seguida, colocando-os na superfície externa. Como o cátion e o ânion têm a mesma carga e há uma vacância do cátion para cada ânion, a neutralidade de carga do cristal pode ser mantida. Outro tipo de defeito envolve pares de vacâncias catiônicas e um par de átomos intersticiais. Este tipo de defeito é chamado de defeito do tipo Frenkel e também é mostrado na figura 27 [99]. Os defeitos do tipo Frenkel são formados por cátions que saem de sua posição normal e se movem para a posição intersticial. Neste caso, não há mudança na carga porque o cátion retém a mesma carga positiva que a vacância gerada [99,78]. Vale ressaltar que, quando as imperfeições de Schottky e Frenkel da rede são consideradas, as condições de eletroneutralidade são mantidas uma vez que os átomos configuram como íons carregados. Lembrando que a neutralidade das cargas dar-se-á quando as cargas de íons positivos e negativos são iguais, sendo assim, devem ser mantidas [99].

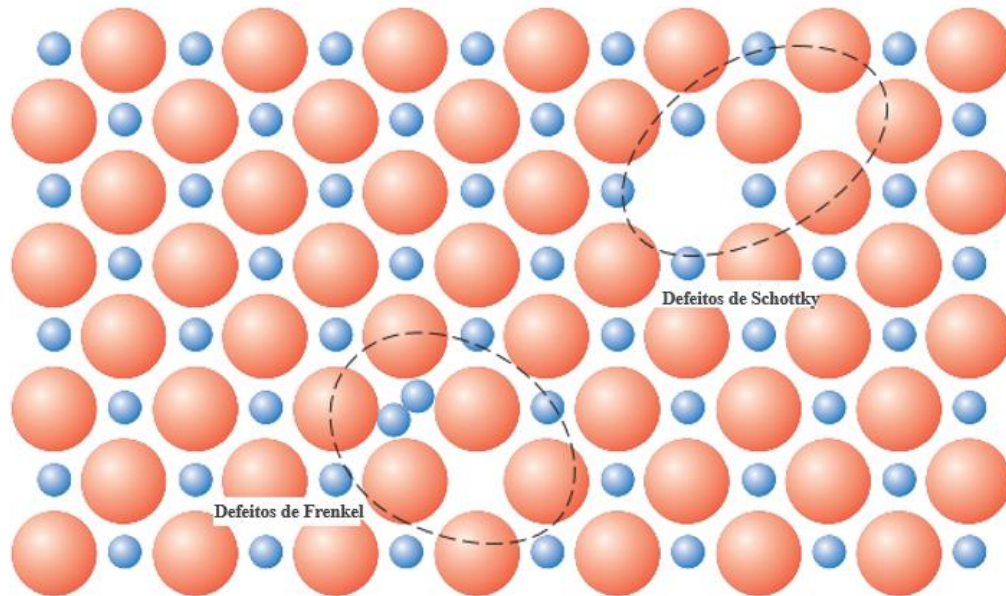


Figura 27. Representação dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel. Fonte: Adaptado de [104].

Tanto as vacâncias quanto os sítios intersticiais, ou seja, defeitos envolvendo átomos hospedeiros, são possíveis existir em compostos cerâmicos. Além disso, observa-se a existência de vacâncias de ânions e cátions intersticiais. No entanto, é altamente improvável que haja concentrações apreciáveis de ânions intersticiais. Isso acontece, porque os ânions são relativamente grandes para caber em sítios intersticiais de menor tamanho [99]. Em caso de que nenhum outro defeito estiver presente, o material é dito como estequiométrico. A estequiometria é um estado no qual os compostos iônicos existem na proporção exata de cátions para ânions, conforme previsto pela fórmula química. A não estequiometria pode ocorrer para alguns materiais cerâmicos devido ao desvio da proporção adequada entre cátions e ânions. Por exemplo, no óxido de ferro (Fe_2O_3), a presença do íon de ferro (Fe) em ambos os estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} interrompe a neutralidade das cargas do cristal ao introduzir um excesso (ou defeito) de carga, que deve ser compensado por algum outro tipo de defeito [99].

Impurezas em cerâmica. Os átomos de impureza podem formar soluções sólidas de substituição (ou intersticial) em materiais cerâmicos da mesma forma que o fazem em metais, por exemplo. A presença de impurezas (átomos estranhos à estrutura de origem) promove a formação de defeitos pontuais. Nesse sentido, qualquer desequilíbrio de cargas, criado pelos íons de impureza, pode ser compensado pela geração de vacâncias de íons hospedeiros ou intersticiais [99]. Para o sítio intersticial, o raio iônico das impurezas deve ser relativamente pequeno em comparação com os ânions. Portanto, um átomo ocupa um espaço nos interstícios entre os átomos maiores. Para formar soluções sólidas por substituição, o átomo de impureza substitui o átomo hospedeiro. Devido à presença de ânions e cátions, a impureza de substituição substituirá o íon hospedeiro que é mais semelhante, em termos de afinidade química e eletronegatividade. Nesse sentido, como os átomos de impureza geralmente formam cátions no material cerâmico, é muito provável que eles substituam os cátions hospedeiros. A figura 28 apresenta o diagrama esquemático da substituição de cátions e ânions e impurezas intersticiais.

Por outro lado, a fim de obter qualquer solução sólida, para a substituição de átomos de impureza, o tamanho do íon e a carga devem ser quase iguais a um íon hospedeiro, caso contrário (na situação em que o íon hospedeiro seja diferente da impureza que o substitui) o sólido vai compensar essa diferença de carga através da formação de defeitos da rede criando espaços vazios (vacâncias) ou sítios intersticiais para que a neutralidade da carga seja mantida.

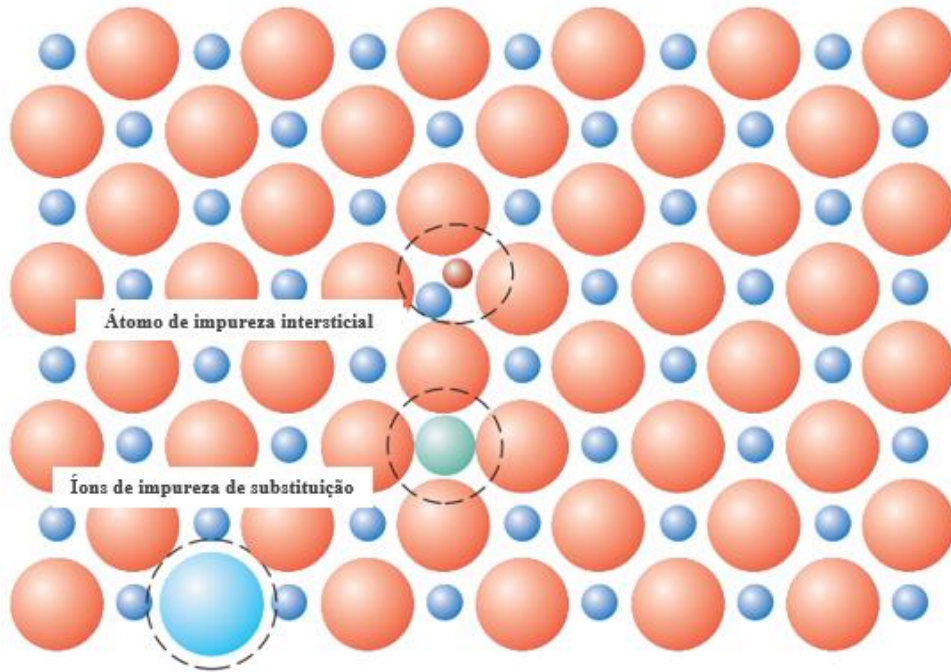


Figura 28. Representações de átomos substituição de ânions, substituição de cátions e átomos de impurezas intersticiais em composto iônicos. Fonte: Adaptado de [104].

- **Defeitos lineares**

Os defeitos lineares, também chamados de discordâncias, são produzidos no processo de crescimento do material, por solidificação e deformações elásticas. Além disso, estes defeitos podem surgir em virtude das concentrações de vacâncias [105]. Existem basicamente três tipos de defeitos lineares: tipo borda, parafuso e parciais. Eles ocorrem devido à tensão no cristal causada pela influência de forças externas [102].

Uma discordância de borda (do Inglês, *edge*) é um defeito na superfície que ocorre quando um átomo extra é inserido em um plano da rede cristalina fazendo com que um meio-plano extra de átomos seja introduzido no meio do cristal [78, 99]. A figura 29 representa o defeito de borda (\perp), onde existem algumas deformações na rede local na área ao redor da linha de deslocamento da borda. Os átomos acima da linha de

deslocamento são comprimidos e os átomos abaixo são separados; quando o plano vertical do átomo se curva em torno do plano intermediário adicional, isso se reflete em uma ligeira curvatura do plano vertical do átomo. O tamanho e a direção da distorção da rede relacionada ao deslocamento são dados pelo vetor Burgers (representado na figura 29 por b), que neste caso é perpendicular à linha de deslocamento [99].

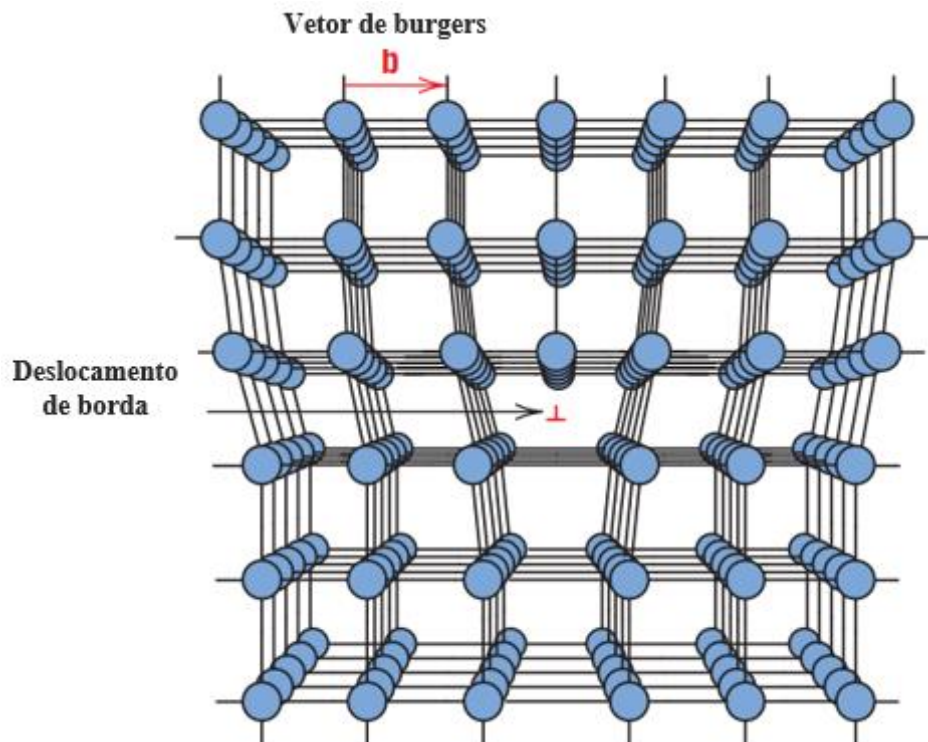


Figura 29. Representação da discordância de borda, onde a magnitude dessa deformação diminui com a distância da linha de deslocamento. Para pontos afastados do defeito, a estrutura cristalina é visualmente quase perfeita. Fonte: Adaptado [106].

Por outro lado, para uma discordância do tipo parafuso (do Inglês, *screw*) o vetor de Burgers é orientado ao longo da linha de deslocamento, (ou seja, paralelo), conforme apresentado na figura 30. A região frontal superior do cristal é deslocada uma distância

atômica à direita em relação à parte inferior. Em muitos casos, uma seta em forma circular é usada para designar um deslocamento do tipo parafuso [99].

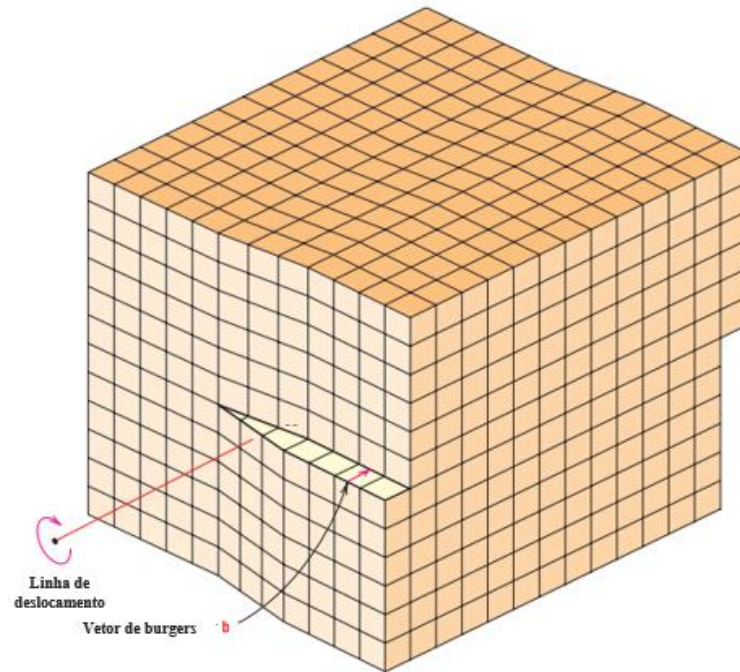


Figura 30. Representação da discordância do tipo parafuso. Fonte: [105].

A maioria dos deslocamentos encontrados nos sólidos cristalinos podem não ser bordas ou parafusos puros, mas possuem componentes de ambos os tipos [99]. Esses são chamados de deslocamentos parciais. A figura 31 apresenta esquematicamente todos os três tipos de discordâncias. Quando as deformações da rede são geradas longe das duas faces são consideradas parciais, com diferentes graus de características do deslocamento tipo parafuso e tipo borda. Além disso, para estes casos, a natureza do deslocamento é definida pela direção relativa da linha de deslocamento e o vetor Burgers, quando estes não são nem perpendiculares nem paralelos. Em geral, mesmo que o deslocamento mude a direção e as propriedades dentro do cristal (ou seja, borda ou

parafuso), o vetor Burgers será o mesmo em todos os pontos ao longo de sua linha reta [99].

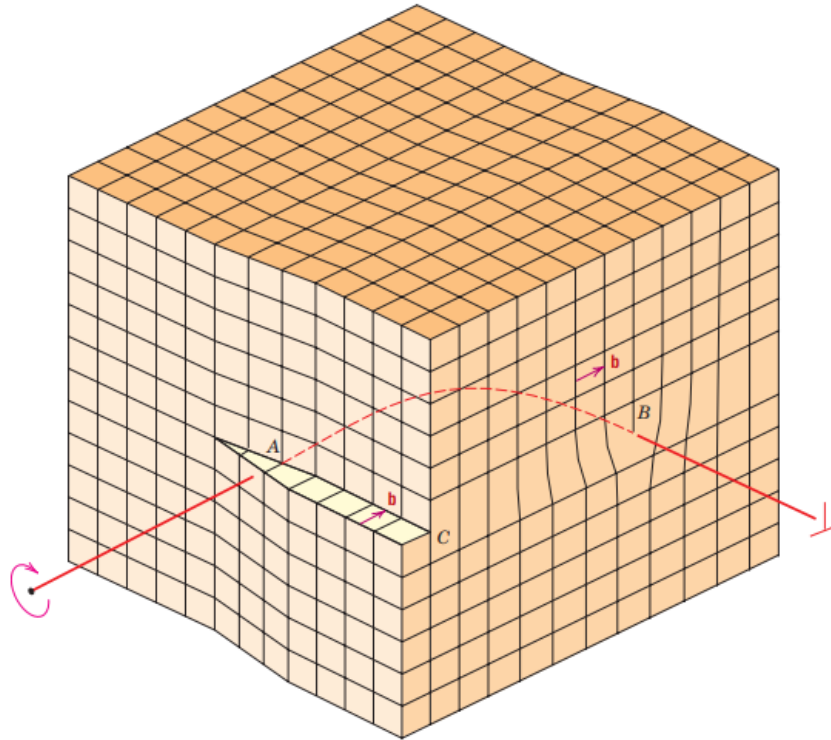


Figura 31. Representação do deslocamento parcial. No ponto A, a deslocamento é unicamente de borda, enquanto no ponto B o deslocamento é unicamente do tipo parafuso. Já na região equidistante dos pontos A e B os deslocamentos são de natureza parcial. Fonte: [105].

- **Defeitos planares**

Os defeitos planares (ou interfaciais) podem ser definidos como limites bidimensionais em sólidos cristalinos em virtude das diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Essas imperfeições incluem superfícies externas, contornos de grão, contornos gêmeos, entre outros [99].

Superfícies. Uma das imperfeições mais simples é a superfície externa. Nesta configuração, os átomos presentes nas superfícies do cristal não estão conectados ao número máximo de vizinhos. Em virtude disso, os átomos da superfície se encontram em um estado de energia mais alta, em relação aos demais átomos no interior do cristal. Sendo assim, as ligações desses átomos superficiais dão origem a uma energia superficial, onde os materiais tendem, se possível, a reduzir essa energia através da área total de superfície externa [99].

Contornos de grãos. Os sólidos cristalinos são, em geral, constituídos de vários grãos separados por seus respectivos contornos [78]. Em materiais policristalinos, os contornos de grão que separam dois pequenos grãos possuem diferentes orientações cristalográficas. Uma representação esquematicamente de uma perspectiva atômica do contorno de grão é apresentada pela na figura 32. Os contornos de grãos são classificados de acordo com a orientação e podem ser categorizados como: contornos de grão de alto ângulo e contornos de grão de baixo ângulo [99]. Ao longo dos contornos dos grãos, os átomos estão ligados com menos regularidade e, conseqüentemente, há uma energia de contorno de grão (ou interfacial) semelhante à energia de superfície do caso anterior. Para o caso de materiais com grãos maiores, a energia interfacial total é menor, uma vez que há menos área limite total, quando comparado com grãos menores. Assim sendo, com o aumento da temperatura, durante a síntese do material, os materiais com grãos menores crescem para reduzir a energia total do contorno, de modo que, a energia da superfície é uma função do grau de orientação, sendo está maior para contornos de ângulos mais altos.

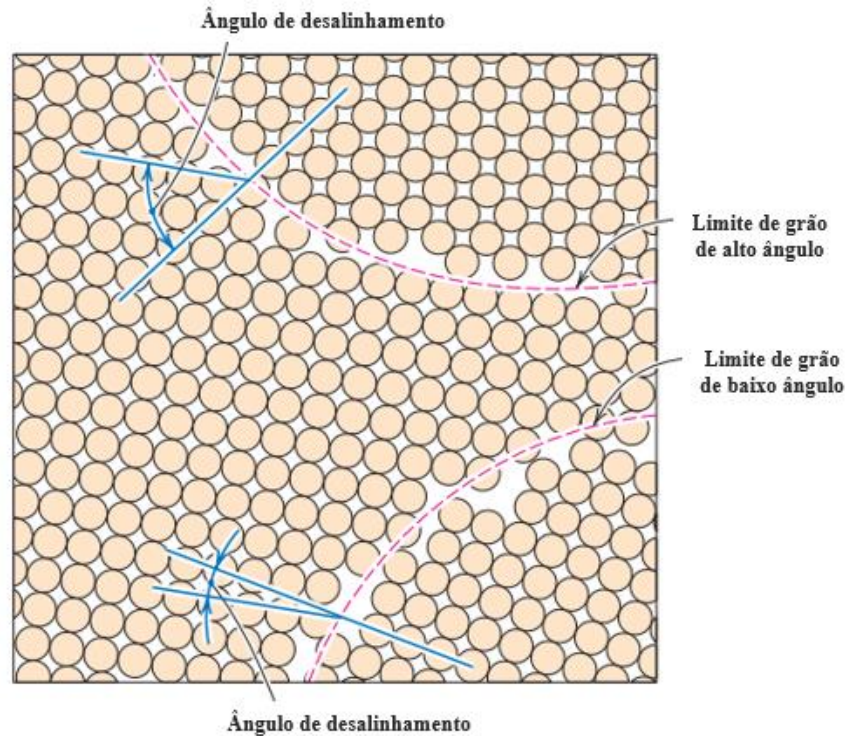


Figura 32. Representação dos limites de altos ângulos e baixos ângulos e as posições dos átomos adjacentes. Fonte: [99]

Apesar da orientação desordenada dos átomos nos contornos dos grãos, os sólidos policristalinos ainda apresentam forças coesivas muito fortes que estão presentes dentro e através dos contornos [78].

Contornos Gêmeos. Contornos tipos gêmeos (do Inglês, *Twin*) são um caso especial de contornos de grãos com altos ângulos, através dos quais existe uma simetria de rede de espelho específica; ou seja, os átomos de um lado do contorno estão localizados em posições de imagem espelhada aos átomos do outro lado. Um contorno tipo gêmeo é representado esquematicamente de uma perspectiva atômica na figura 33. Os contornos gêmeos são o resultado dos deslocamentos atômicos produzidos pelas forças de

cisalhamento mecânicas aplicadas durante tratamentos térmicos. A geminação ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica, os quais dependem da estrutura do cristal [99].

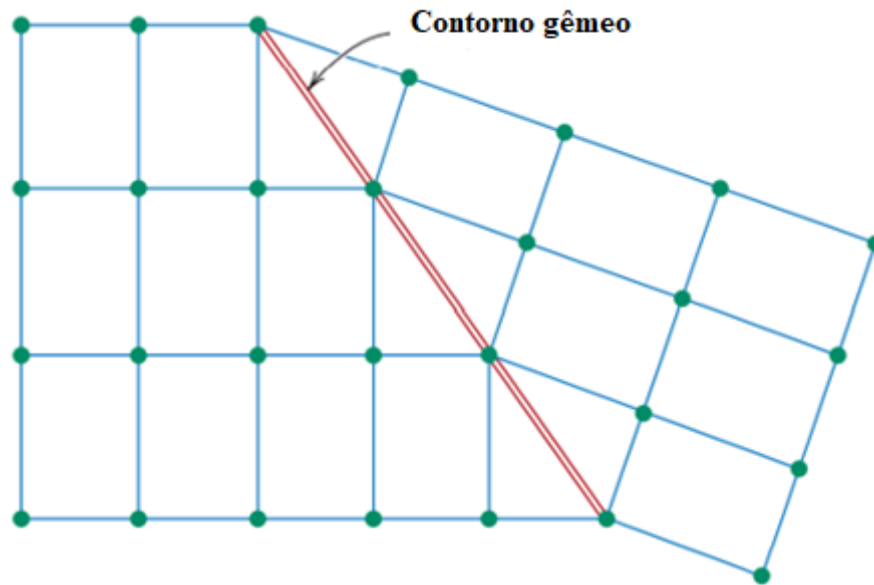


Figura 33. Representação dos contornos gêmeos e as posições dos átomos adjacentes. Fonte: [99]

Existem outros tipos de defeitos nos sólidos cristalinos diferentes daqueles discutidos até agora, que incluem, poros, trincas entre outros. Esses defeitos são normalmente introduzidos durante as etapas de processamento e fabricação do material em temperaturas extremamente elevadas [99].

3.2.4 ESPECTROCOPIA RAMAN

Conforme descrito no tópico 2.7, a espectroscopia Raman é uma técnica capaz de fornecer informações sobre as características de vibração das ligações químicas e grupos funcionais, que constituem as componentes espectrais Raman da amostra a ser testada [74]. Para estudar a evolução da estrutura cristalina nas cerâmicas ALN_x estudadas, e analisar a influência da concentração de lantânio nos espectros dos modos de vibração, experimentos de espectroscopia Raman foram realizados em temperatura ambiente. O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrômetro LabRam HR Evolution mostrado, conforme mostrado na figura 34, alocado no Laboratório de Multiusuários, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Por estar acoplado a um microscópio, esta técnica também é chamada de Microscópio Confocal Raman ou microscopia Raman confocal.

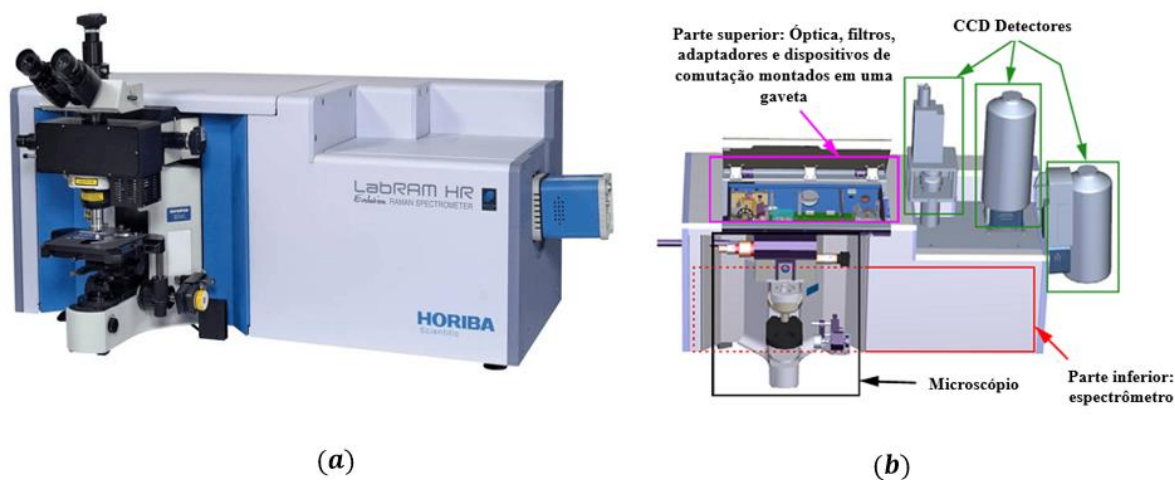


Figura 34. Espectrômetro usado para medições de espectros Raman. a) Espectrômetro Micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution; b) Vista do equipamento com seus respectivos componentes. Fonte: [107]

Muitos espectrômetros Raman modernos estão acoplados a um microscópio, tornando-se, portanto, uma ferramenta muito poderosa, que combina as informações químicas de vibração espectroscópica com a resolução espacial da microscopia para a análise dos materiais de interesse [74]. A figura 35 apresenta a esquematização simplificada do sistema.

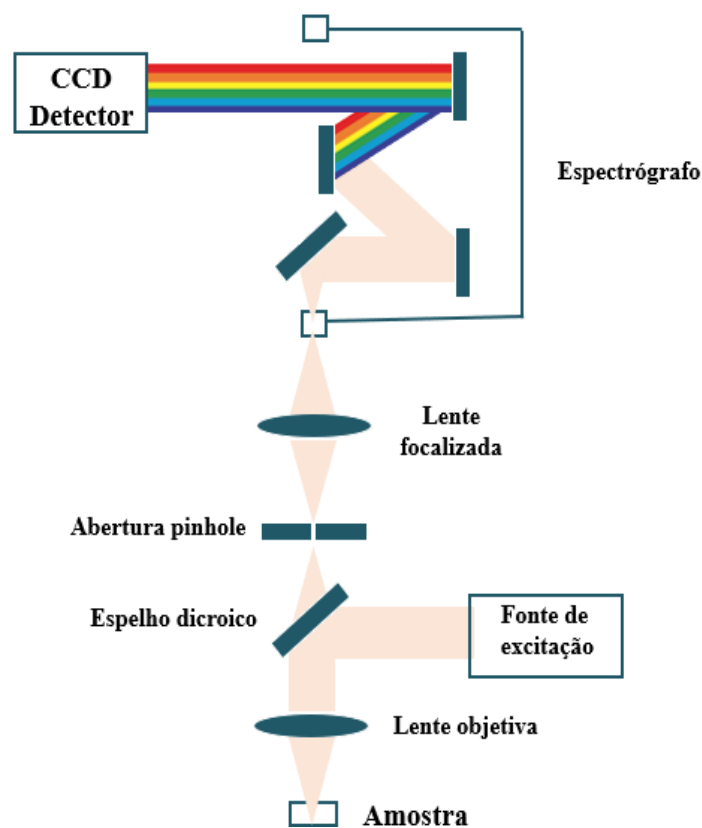


Figura 35. Diagrama simplificado do espectrômetro Raman. Fonte: Elaborada pela própria autora

Neste caso, a luz do laser é focada em uma amostra por meio de uma lente objetiva do microscópio, que transmite através do divisor de feixe o espalhamento Rayleigh e Raman da amostra e são direcionados para uma abertura que bloqueia qualquer luz fora de foco que se origine de fora da amostragem. Isso fornece um alto grau de resolução espacial [108]. Em seguida, após entrar no espectrógrafo, a luz espalhada passa pelo

dispositivo óptico responsável por selecionar o comprimento de onda de interesse, rejeitando qualquer espalhamento elástico que exista [72,108,109]. Este dispositivo é o componente mais crítico do espectrômetro Raman, por meio do qual a informação da intensidade e frequência (ou número de onda) pode ser extraída da amostra [109]. Os sinais Raman dispersados são detectados pela câmera CCD, que lê simultaneamente informações sobre cada comprimento de onda para produzir os espectros característicos das amostras analisadas [108]. Neste trabalho, os experimentos foram realizados em uma faixa de número de ondas de 50–950 cm^{-1} , usando um laser de argônio com comprimento de onda de 532 nm.

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite produzir imagens de alta resolução de até alguns nanômetros da superfície do material analisado. Através do MEV podem ser extraídas informações sobre microestrutura do material analisado, que incluem a morfologia, tamanho e distribuição dos grãos [110, 111]. As medidas foram realizadas no laboratório Multiusuários do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal de Uberlândia, em um microscópio Tescan Performance in Nanospace, modelo Vega 3 (figura 36).

Quando acoplado a um sistema de energia dispersiva de raios-X (EDX), é possível também extrair informações relacionadas com a composição química do material. Um diagrama esquemático para as medidas de SEM é apresentado na figura 37 que consiste basicamente de uma fonte de elétrons (também chamada de canhão de elétrons), que são acelerados por uma voltagem aplicada. A lente magnética converge o fluxo de elétrons em um feixe focalizado e, em seguida, os elétrons no feixe focalizado alcançam

a superfície da amostra, guiando-o para fazer a varredura. A imagem é formada por feixes de elétrons "varrendo" a superfície da amostra através de uma bobina de deflexão dentro da lente objetiva.

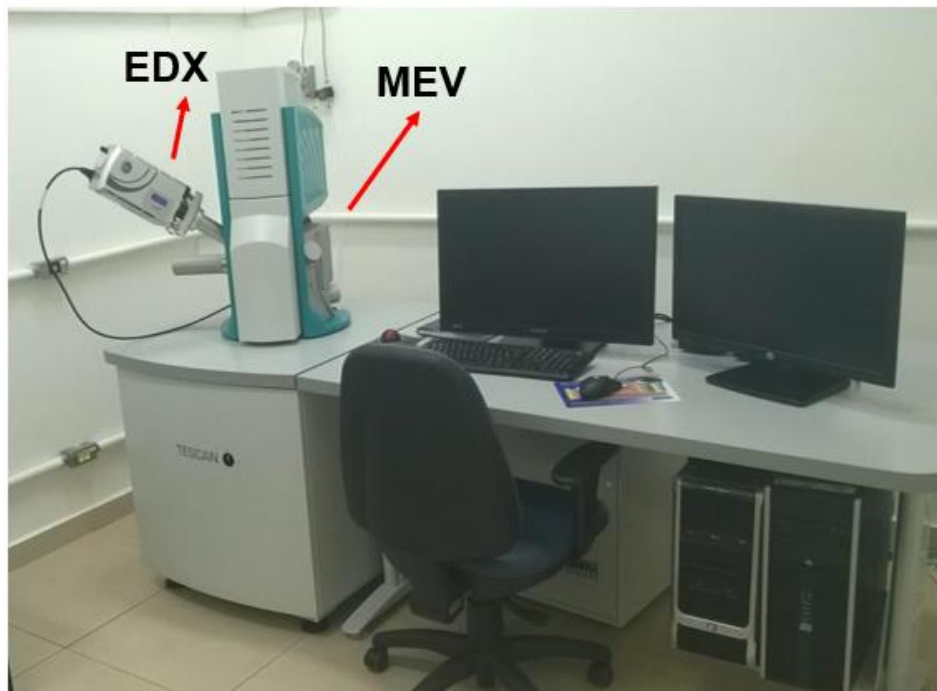


Figura 36. Microscópio Tescan Performance - VEGA3, usado para analisar as propriedades microestruturais das amostras cerâmicas estudadas.

Como resultado da interação dos elétrons com a amostra, vários sinais aparecem, os quais transmitem informações diferentes sobre a amostra em análise. Dois sinais principais são detectados: elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE). Durante a colisão elástica do feixe de elétrons com os átomos do material, os elétrons espalhados são emitidos na mesma direção do feixe de elétrons, e os elétrons secundários se originam da colisão inelástica dos elétrons na superfície da amostra.

Normalmente, dois tipos de sinais são detectados, nos quais uma imagem de alta resolução quase tridimensional, da superfície da amostra, pode ser gerada [110, 111].

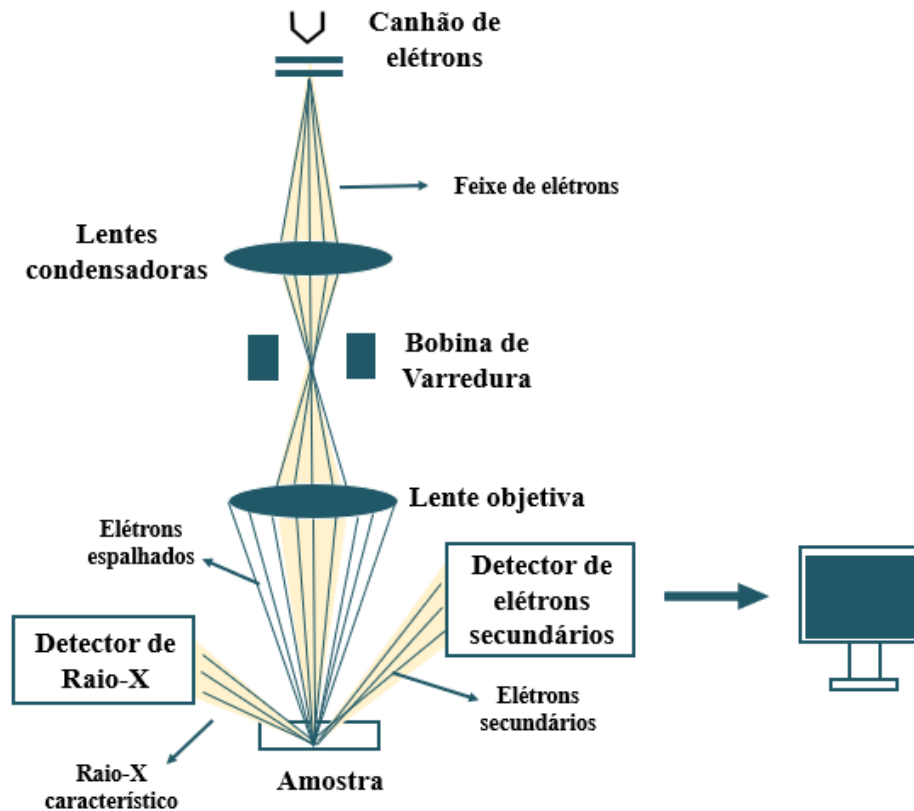


Figura 37. Diagrama esquemático das medidas de MEV. O detector de elétrons secundários é comumente integrado no equipamento. Fonte: Elaborada pela própria autora

As amostras analisadas neste trabalho foram previamente cobertas com uma camada de ouro, depositada por Sputtering, as quais foram previamente fixadas em suporte de amostras utilizando tinta prata. O tamanho médio do grão foi obtido por meio das imagens de MEV utilizando o software livre ImageJ.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais e microestruturais das cerâmicas de $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ estudadas. A análise e interpretação dos resultados obtidos foram realizadas a partir das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados são discutidos considerando a influência da concentração do lantânio (x).

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.1.1 REFINAMENTO ESTRUTURAL PELO MÉTODO DE RIETVELD

A figura 38 mostra os padrões de difração de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as cerâmicas de ALN_x estudadas, bem como o padrão de difração teórico do sistema AgNbO_3 puro (AN). Comparando os resultados obtidos para as amostras dopadas com terras-raras, com o padrão teórico, pode-se confirmar a formação da fase perovskita com estrutura ortorrômbica (com o grupo espacial $Pb2_1m$) para todos os casos. Assim, os picos de reflexão foram indexados levando em consideração o padrão teórico do sistema de AN, de acordo com a carta cristalográfica ICSD-253532 [112, 113], adquirida a partir da base de dados do portal da CAPES. Conforme apresentado na figura 38, para todas as composições foi confirmada a formação da fase perovskita desejada sem indícios de fases secundárias, que tendem a afetar as propriedades físicas de interesse nos materiais analisados. Pode-se observar que não houve mudança na simetria da fase, nem coexistência de fases, com o aumento do conteúdo do dopante, sugerindo que a modificação com os íons de La^{3+} não tem efeitos notáveis na estrutura (simetria) da fase perovskita.

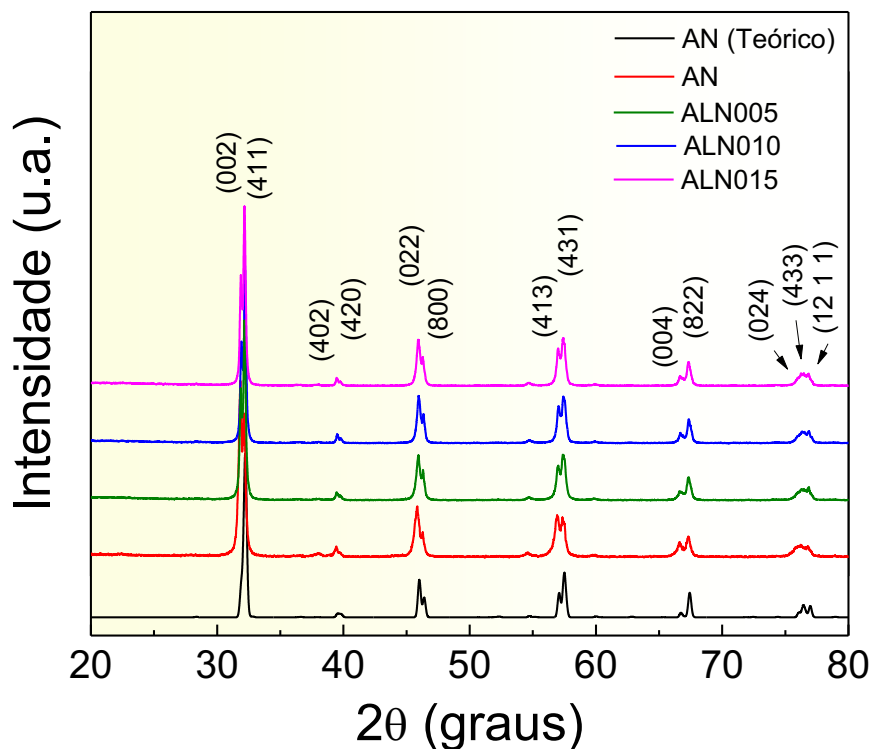


Figura 38. Padrões de difração de raios-X experimentais obtidos à temperatura ambiente para as composições de ALN_x estudadas, comparado ao padrão de difração teórico para o sistema AgNbO₃ puro (grupo espacial Pb2₁m).

Uma característica específica observada nos padrões de difração é a mudança da posição dos picos com o aumento da concentração do lantânio. Uma visão mais próxima dos picos obtidos para 2θ no intervalo de 31° – 33° mostra claramente um deslocamento sutil das reflexões principais, ou seja, (002) e (411), para valores de ângulos maiores nas composições modificadas em relação ao sistema AgNbO₃. Esta característica confirma que os íons de La³⁺ foram incorporados com sucesso na estrutura cristalina do AgNbO₃ para formar uma solução sólida, conforme era esperado.

Para obter informações mais detalhadas das propriedades estruturais nas amostras estudadas, os padrões de difração foram analisados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld, e os resultados serão discutidos a seguir em função da

concentração do dopante (x). A escolha da simetria adotada para os refinamentos foi com base em dados e interpretações obtidos a partir da espectroscopia Raman, uma técnica complementar para as análises estruturais, que será apresentada posteriormente na seção 4.2. Os resultados obtidos do refinamento são mostrados na figura 39 para as composições AN, ALN005, ALN010 e ALN015. Os dados experimentais são representados por símbolos (círculos de cor vermelha), enquanto as linhas contínuas de cor preta correspondes ao padrão de difração teórico, calculado mediante as equações envolvidas no método de Rietveld. As linhas de cor azul representam a diferença entre os dados experimentais e os teóricos, e as barras verticais representam as reflexões de Bragg.

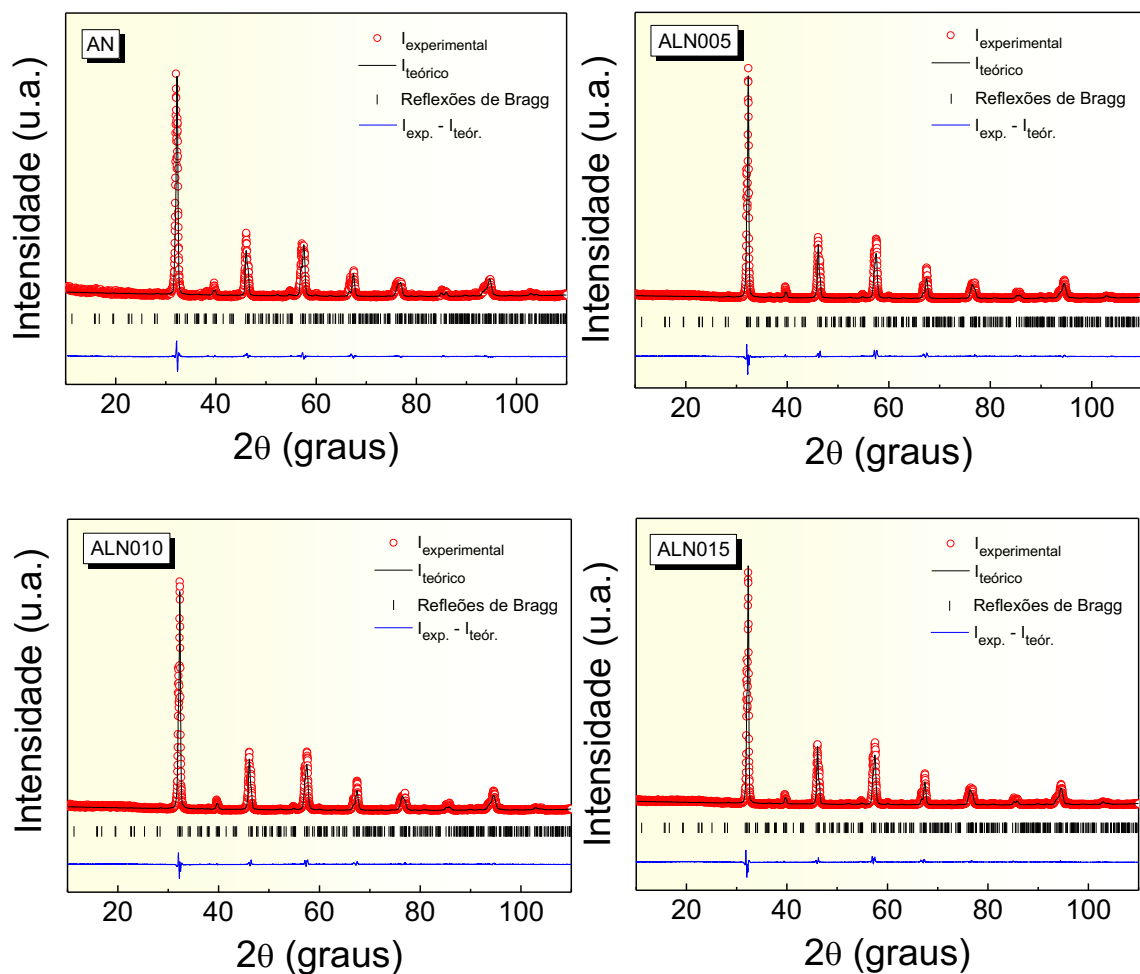


Figura 39. Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para as composições de ALN x estudadas.

A tabela 1 apresenta os valores obtidos para os parâmetros da célula unitária (a , b , c e volume V) e a densidade (ρ) em função do conteúdo do lantânio, a partir do refinamento estrutural, bem como os parâmetros de ajuste (R_p , R_{wp} e χ^2) que representam a qualidade do refinamento.

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária (a , b , c e volume V), densidade (ρ) e os parâmetros que representam a qualidade dos refinamentos (R_p , R_{wp} e χ^2) obtidos após o refinamento Rietveld, bem como o fator de tolerância (t) para as composições de ALNx estudadas. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão do último dígito significativo, enquanto GE refere-se ao grupo espacial.

GE:				
<i>Pb2₁m</i>	AN	ALN005	ALN010	ALN015
a (Å)	5.551(9)	5.553(4)	5.552(0)	5.552(5)
b (Å)	5.612(5)	5.610(9)	5.612(0)	5.609(3)
c (Å)	15.678(2)	15.671(9)	15.665(1)	15.669(5)
V (Å ³)	488.51(7)	488.33(2)	488.17(8)	488.03(9)
ρ (g/cm ³)	6.765	6.742	6.719	6.696
R_p (%)	20.9	15.5	15.1	14.9
R_{wp} (%)	25.9	20.4	20.0	20.1
χ^2	1.05	1.19	1.07	1.12
t	0.998	0.993	0.988	0.982

Como se pode observar na figura 39, os resultados do refinamento revelaram bons ajustes dos dados experimentais com os teóricos, o que sustenta a qualidade dos refinamentos realizados. Este resultado é confirmado com os valores obtidos para os parâmetros do refinamento. Os valores obtidos para χ^2 estão da ordem dos reportados na literatura para refinamentos de boa qualidade [114], mostrando que o processo de refinamento foi bem-sucedido para todas as composições analisadas. De acordo com os resultados apresentados na tabela 1, os valores obtidos revelaram uma mudança no valor dos parâmetros de rede a , b e c , para as diferentes composições, bem com uma variação no volume (V) da célula unitária. A contração observada no volume da célula unitária, de $488,51 \text{ \AA}^3$ até $488,03 \text{ \AA}^3$, conforme a concentração de lantânio aumenta, pode ser explicada em função do raio iônico dos elementos envolvidos.

Para melhor analisar a variação de V em função do conteúdo de terra-rara, o resultado foi plotado na figura 40(a). A diminuição observada para o parâmetro V pode acontecer devido, fundamentalmente, à substituição catiônica do íon de Ag^+ de maior tamanho ($1,48 \text{ \AA}$) por um elemento de raio iônico inferior ($\text{La}^{3+} \sim 1,36 \text{ \AA}$) [115, 116], agindo este último como um cátion doador no sítio dodecaédrico (número de coordenação 12) da estrutura do AgNbO_3 . Este efeito é consistente com o resultado esperado uma vez que o sítio da prata (sítio A da estrutura perovskita, ABO_3) está sendo ocupado por um íon de menor tamanho, o qual gera distorções estruturais nos octaedros de oxigênio (NbO_6) a partir das substituições iônicas e, portanto, o volume da célula unitária tende a diminuir para manter a estabilidade estrutural. Nesse contexto, o comportamento observado na figura 40(a) para o parâmetro V sugere a substituição efetiva dos cátions Ag^+ pelos íons de La^{3+} no sítio A da estrutura perovskita, validando com sucesso a dopagem do lantânio na rede cristalina do sistema AgNbO_3 para as composições analisadas.

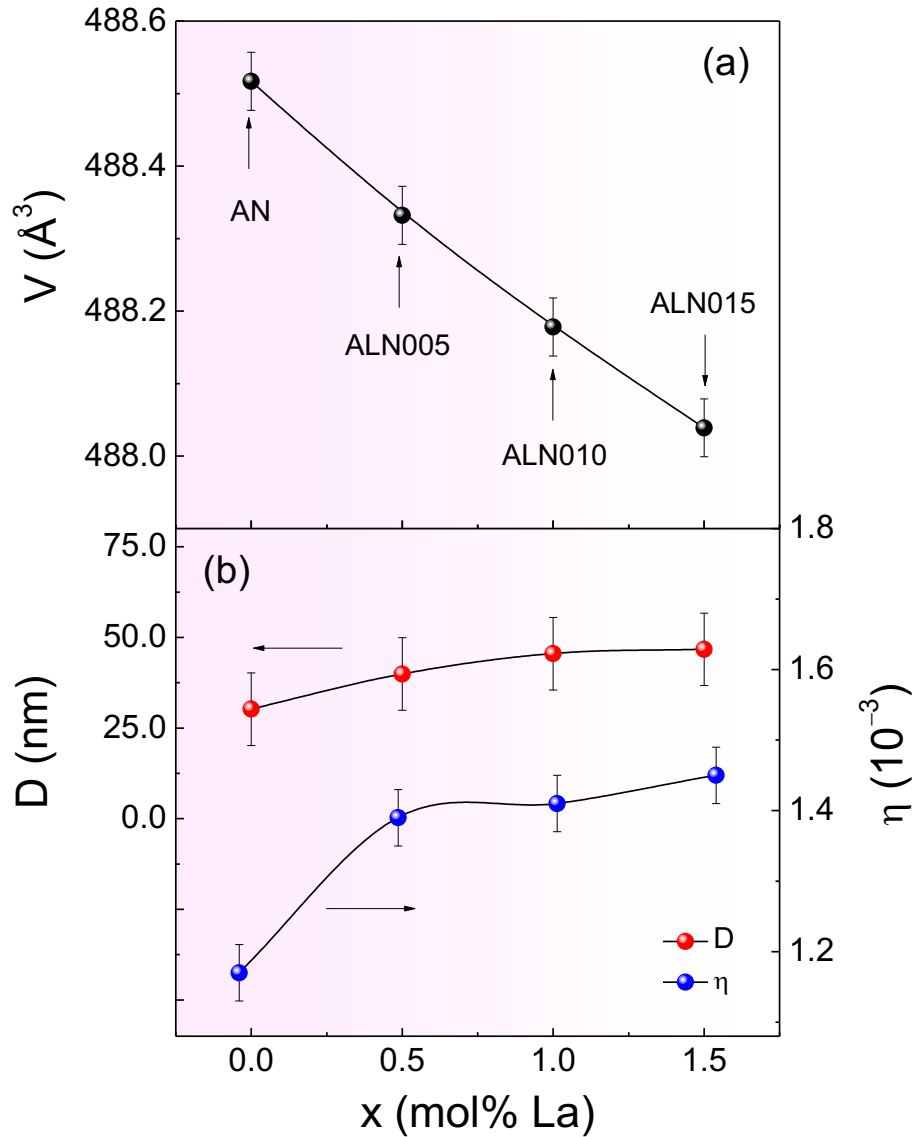


Figura 40. Comportamento do volume (V) da célula unitária (a), bem como do tamanho médio do domínio coerente, D , e da micro-deformação, η (b) em função da concentração de dopante para as amostras de ALNx estudadas.

É conhecido que, em óxidos do tipo perovskita com inclinação octaédrica, acredita-se que uma mudança na covalência entre os íons do sítio A e os íons de oxigênio domine na ferroeletricidade macroscópica, modificando a estabilidade dos octaedros de oxigênio [117]. Para as composições estudadas, a substituição da prata na estrutura perovskita do sistema AgNbO_3 influencia tanto na inclinação quanto na rotação dos octaedros de NbO_6

nas células unitárias vizinha, devido à diferença entre o tamanho dos íons de La^{3+} e Ag^+ no mesmo sítio cristalográfico. Desta forma, as variações estruturais dos octaedros de oxigênio no sistema $(\text{Ag},\text{La})\text{NbO}_3$ permitem espaço para os deslocamentos dos íons de Ag^+ e Nb^{5+} , o que resulta em uma possível alteração na estabilidade da ferroeletricidade/antiferroeletricidade no material. Conforme resultados reportados na literatura sobre cerâmicas de niobato de prata modificadas pela substituição no sítio A [37, 118–120], o alongamento (ou compressão) das ligações e, portanto, da estabilidade das interações eletrostáticas de curto (e/ou longo alcance), estão fortemente correlacionados com o conhecido fator de Goldschmidt (ou fator de tolerância, t) [27]. Assim, para avaliar a estabilidade da estrutura perovskita nas composições estudadas, a tendência do valor de t foi analisada em função da concentração de lantânio, cujos resultados são também apresentados na tabela 1. Os valores do fator de tolerância foram calculados para as amostras estudadas de acordo com a equação 4.1, que representa uma modificação da equação 2.7 apresentada no Capítulo 1 deste trabalho, incluindo agora a estequiometria utilizada na síntese das amostras estudadas. Pode-se notar que o fator t diminui com o aumento do conteúdo de lantânio, de 0,998 para a amostra de AN até 0,982 para a composição de ALN015.

$$t = \frac{(1 - 3x)r_{\text{Ag}} + xr_{\text{La}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Nb}} + r_{\text{O}})} \quad 4.1$$

Do ponto de vista fundamental, sabe-se que o denominado fator de tolerância representa a tendência dos óxidos de perovskita a serem uma estrutura distorcida ferroelétrica ou antiferroelétrica, que está diretamente correlacionada aos cátions envolvidos (íons positivos localizados nos sítios A e B) e ânions negativos (oxigênio) [27].

Devido à sua geometria, a estrutura perovskita cúbica de alta simetria possui um fator de tolerância igual à unidade ($t = 1$), onde o comprimento das ligações A–O e B–O tem valores iguais. Entretanto, as estruturas que possuem um valor do fator de tolerância na faixa de $0,85 < t < 1,1$ levam a uma perovskita distorcida de menor simetria. Assim, os valores de t menores que a unidade ($t < 1$), como foi obtido nas composições estudadas, indicam que o átomo que ocupa o sítio A é relativamente menor do que a simetria cúbica permite e, portanto, facilitam-se as distorções na inclinação dos octaedros NbO_6 adjacentes para que a estrutura atinja a estabilidade. Nesse caso, a estrutura ferroelétrica de baixa simetria, bem como a fase antiferroelétrica, são favorecidas como consequência da compressibilidade na ligação A–O [117]. Portanto, a diminuição observada no fator de tolerância neste trabalho para o sistema de ALN_x estudado, conforme o aumento da concentração de lantânio, pode estar diretamente relacionado ao tamanho do íon dopante em relação ao elemento hospedeiro.

Considerando que no sítio dodecaédrico da estrutura perovskita o cátion La^{3+} possui um raio iônico menor que o íon Ag^+ [115, 116], a distorção por compressão na célula unitária, promovida por uma pequena substituição iônica, leva a uma redução no comprimento da ligação A–O, que será menor na medida que aumenta o conteúdo de lantânio. Consequentemente, a diminuição dos comprimentos da ligação A–O promove a rotação dos octaedros de oxigênio; ou seja, o ângulo de inclinação do BO_6 aumenta e, como consequência, a força motriz para a rotação do octaedro (ou distorção estrutural) também aumenta. O resultado obtido está de acordo com os relatados na literatura, onde uma tendência semelhante no fator de tolerância foi observada para cerâmicas de AgNbO_3 modificadas no sítio dodecaédrico [121–123].

4.1.2 MICRODEFORMAÇÃO E TAMANHO DE DOMÍNIO COERENTE

Para complementar a análise estrutural realizada nas amostras de ALN_x estudadas, uma análise microestrutural em função da concentração de lantânio será abordada a seguir. Este estudo foi baseado na análise dos perfis dos máximos de difração pelo método de Williamson-Hall (W-H) [90, 94], após o processo de refinamento. Este modelo é uma generalização ao modelo de Scherrer, onde é considerado que o alargamento do pico de difração não só depende do tamanho médio do domínio coerente (D), mas também depende da contribuição das micro-deformações (η) induzidas na rede cristalina. Desta forma, a largura do pico pode ser representada conforme mostrado na equação 3.26, apresentada no Capítulo 3 deste trabalho, assumindo funções do tipo Lorentziana [88, 124].

Para determinar os parâmetros D e η é necessário construir um gráfico de $\beta \cos \theta_{hkl}$ em função de $\sin \theta_{hkl}$. As micro-deformações presentes no material são extraídas a partir do ajuste linear feito sobre o gráfico com os pontos experimentais utilizando a equação 3.26. A inclinação da reta representa as micro-deformações, enquanto o intercepto com o eixo “y” representa o valor do tamanho médio do domínio coerente. A partir desta análise, a contribuição adicional para o alargamento da linha de raios-X, que inclui os efeitos produzidos por fatores instrumentais (atribuídos a erros de focagem do feixe incidente), foi levada em consideração [88].

A figura 40(b) mostra a dependência do tamanho médio do domínio coerente (D) bem como das micro-deformações (η) em função do conteúdo de lantânio (x) para as amostras de ALN_x estudadas. Enquanto os valores obtidos para D mostram valores em escala nanométrica para todas as composições estudadas, com um aumento quase imperceptível, os resultados revelam um aumento notável da micro-deformação com o aumento da concentração do dopante. É conhecido na literatura que o alargamento do

pico e, em particular, a micro-deformação intrínseca da rede, pode ser explicado com relação à variação da concentração de defeitos na estrutura [125, 126]. Em materiais com estrutura perovskita, esses defeitos são mediados por defeitos pontuais, tais como vacâncias catiônicas (ou aniônicas) e íons intersticiais, ou distorção local promovida pela inserção de cátions com tamanhos diferentes no mesmo sítio cristalográfico [125, 126]. Para as composições estudadas, a adição do lantânio na estrutura perovskita do AgNbO_3 afeta a periodicidade do arranjo atômico, introduzindo diversos tipos de defeitos estruturais, tais como as deformações locais promovidas pela inclinação e rotação dos octaedros de oxigênios NbO_6 , aumentando assim a micro-deformação na rede. De acordo com os resultados obtidos, quanto maior a concentração de defeitos, induzida pela concentração de La, maior será a micro-deformação de rede, como observado na figura 40(b).

É importante salientar que o tamanho médio do domínio coerente, calculado a partir do método de W-H para cada composição e também apresentados na figura 40(b), mostra valores muito menores em comparação com o tamanho médio dos grãos obtidos pelas micrografias do MEV, cujos resultados serão apresentados e discutidos na seção 4.3. Os valores obtidos de D podem revelar a presença de imperfeições cristalinas no interior dos grãos para as cerâmicas de ALN_x . Consideramos que uma das causas fundamentais que contribuem para as imperfeições cristalinas é a presença da estrutura dos domínios de 60° , 90° , 120° e 180° presentes nos materiais estudados, onde a formação das paredes de domínio interrompe o comprimento de coerência (ou nível perfeição do cristal). Assim, a tendência observada para o tamanho de domínio coerente em função do dopante pode oferecer informações sobre a evolução da microestrutura dos domínios. A partir da variação observada na figura 40(b) para este parâmetro (D), pode-se interpretar que um aumento da concentração de lantânio favorece um aumento

dos domínios (ferroelétrico e/ou antiferroelétrico), ou o que é equivalente, a uma diminuição da largura (ou densidade) das paredes de domínio para as amostras de ALN_x estudadas.

4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS: ESPECTROSCOPIA RAMAN

No intuito de compreender melhor as modificações estruturais locais, bem como as informações sobre a vibração da rede cristalina, induzidas pela substituição dos cátions de Ag⁺ pelos íons de terras raras, foi utilizada a espectroscopia Raman como técnica complementar ao DRX. A figura 41 mostra a evolução dos espectros e dos modos vibracionais, na temperatura ambiente, para as amostras de ALN_x em função da concentração de lantânio. Os resultados obtidos estão em concordância com os reportados na literatura para cerâmicas de AgNbO₃ [61, 60, 127–133], revelando um máximo de 18 modos Raman ativos para as composições analisadas. Assim, as atribuições dessas bandas Raman observadas na figura 41 foram realizadas segundo os modos vibracionais da fase ortorrômbica do material AN puro [127–135], confirmando que a fase perovskita foi obtida com sucesso nas cerâmicas estudadas. Com base na representação irredutível da teoria de grupos, 120 modos Raman ($\Gamma_{\text{Raman}} = 32A_1 + 28A_2 + 28B_1 + 32B_2$) são preditos para a fase ortorrômbica do sistema de AgNbO₃ (Z = 8) [130]. No entanto, um menor número de modos ativos pode ser observado nos espectros Raman experimentais em comparação às simulações numéricas, o qual está relacionado com a intensidade insuficiente decorrente da pequena polarizabilidade dos átomos na célula unitária.

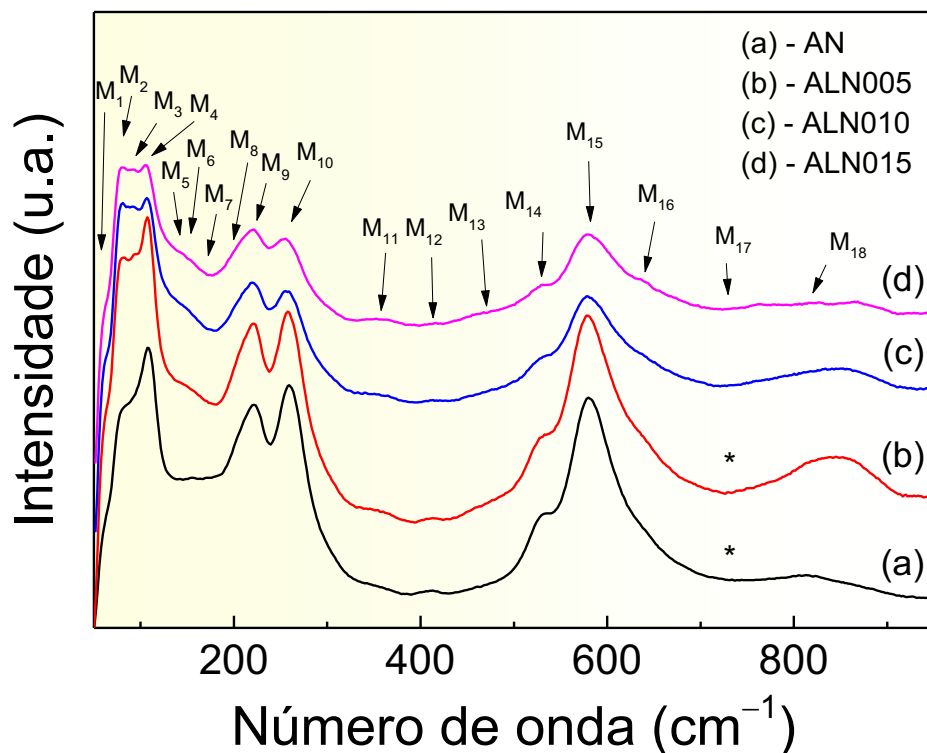


Figura 41. Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as composições de ALN_x estudadas.

O asterisco indica que o modo M₁₇ não foi encontrado após os ajustes dos espectros para as composições designadas.

Os resultados apresentados na figura 41 revelam uma remarcada modificação estrutural quando o íon La³⁺ é introduzido na estrutura perovskita do niobato de prata. Além do deslocamento do número de onda para os modos ativos, também foi observada uma variação na intensidade absoluta conforme aumenta o conteúdo de lantânio. Para analisar a evolução dos modos vibracionais em função da composição, os espectros foram divididos em três regiões: I) baixos números de onda, $\leq 180 \text{ cm}^{-1}$; II) números de onda intermediários, $180\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$; e III) altos números de onda, $\geq 500 \text{ cm}^{-1}$. Os modos Raman relatados na literatura para números de onda abaixo de 150 cm^{-1} , para o material AgNbO₃ puro, foram associados às vibrações externas envolvendo principalmente os cátions do sítio A e o íon Nb⁵⁺ no interior do octaedro NbO₆ [129, 130]. Especificamente,

o modo M_3 localizado na faixa de números de onda de 90–93 cm^{-1} foi atribuído neste trabalho às vibrações do íon de La^{3+} para as composições modificadas. As vibrações internas do octaedro de oxigênios são geradas fundamentalmente para números de onda acima de 200 cm^{-1} até 900 cm^{-1} [60, 61, 128–132]. Esta região compreende o movimento de flexão (M_8 e M_9) [130, 132] e alongamento (M_{14} e M_{15}) [128, 129, 132] das ligações Nb–O dentro do octaedro NbO_6 . Entretanto, o modo M_{10} observado na figura 41 tem sido relacionado na literatura ao deslocamento do cátion Nb^{5+} , bem como à inclinação dos octaedros de oxigênio entre células unitárias vizinhas [61]. Conforme reportado na literatura, as bandas observadas na faixa de números de onda de 300–450 cm^{-1} estão associadas à flexão do ângulo da ligação O–Nb–O [128, 129], as quais foram identificadas como M_{11} e M_{12} na tabela 2.

Por outro lado, os modos localizados em números de onda acima de 600 cm^{-1} foram atribuídas às rotações antifásicas dos octaedros de oxigênio NbO_6 para o sistema AgNbO_3 puro [129, 130]. Os espectros Raman para soluções sólidas desordenadas podem apresentar bandas relativamente largas como consequência da sobreposição de diferentes modos de vibração na mesma região do espectro [134], o que pode dificultar a interpretação dos resultados nestes casos. Por este motivo, é conveniente adotar um procedimento matemático alternativo que permita a identificação dos picos característicos, bem como a presença de modos adicionais com uma curvatura pouco definida. Uma forma assimétrica das bandas deve indicar a presença de modos adicionais.

Tabela 2. Números de onda (NO) das posições das bandas Raman em função da concentração de lantânio. As atribuições da simetria dos modos vibracionais foram feitas segundo o reportado na literatura, em temperatura ambiente, para o sistema de AgNbO₃ puro [60, 61, 127–135].

Modos	AN	ALN005	ALN010	ALN015	Atribuições dos modos
	NO (cm ⁻¹)				
M ₁	60	60	59	59	íons de Ag ⁺ / Nb ⁵⁺
M ₂	78	76	75	75	íons de Ag ⁺ / Nb ⁵⁺
M ₃	–	93	92	90	íon de La ³⁺
M ₄	109	109	108	106	rotação do NbO ₆
M ₅	139	136	135	132	íon de Ag ⁺
M ₆	149	148	147	149	–
M ₇	172	173	169	–	–
M ₈	205	200	202	204	flexão da ligação Nb–O
M ₉	224	220	222	222	
M ₁₀	260	258	258	257	íon de Nb ⁵⁺ / inclinação dos octaedros NbO ₆
M ₁₁	344	352	357	361	flexão da ligação O–Nb–O
M ₁₂	409	411	414	415	
M ₁₃	463	465	473	476	–
M ₁₄	528	530	531	531	alongamento da ligação
M ₁₅	576	578	579	581	Nb–O
M ₁₆	644	639	647	649	rotação do octaedro NbO ₆
M ₁₇	–	–	803	779	
M ₁₈	833	842	857	861	alongamento do NbO ₆

Portanto, para investigar com mais detalhe o resultado mostrado na figura 41, foi utilizado um método previamente relatado na literatura baseado na análise da segunda e da terceira derivadas do número de onda [134]. Uma breve descrição sobre este método é apresentada no Apêndice 1. A figura 42 mostra os ajustes dos espectros Raman (linhas sólidas vermelhas) e a deconvolução dos picos (linhas tracejadas de cor verde) para as amostras de ALNx, levando em consideração os resultados obtidos pelo método de Buixaderas [134].

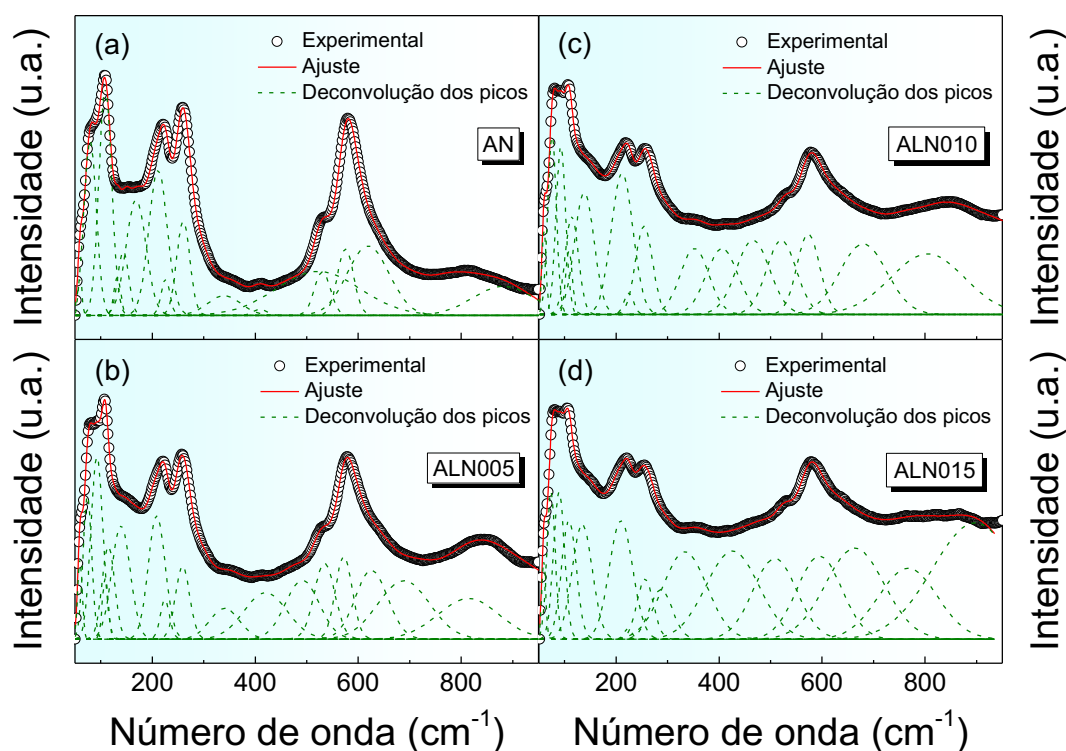


Figura 42. Espectros Raman experimental (símbolos abertos), bem com os espectros ajustados (linha sólida) e a deconvolução dos modos ativos (linhas tracejadas), para as composições de AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d).

Detalhes das posições dos picos (número de onda natural, cm⁻¹) em função do conteúdo de lantânio, bem como as atribuições de simetria propostas para os modos

obtidos, são mostrados na tabela 2 para todas as composições estudadas. Os resultados das propriedades estruturais foram analisados considerando as três regiões de diferentes do número de onda, conforme mencionado anteriormente, identificadas como (I), (II) e (III) para os modos Raman inferior, intermediário e superior, respectivamente.

Análise na região I ($\leq 180 \text{ cm}^{-1}$)

Os modos de menor números de onda, localizados abaixo de 180 cm^{-1} , são afetados pela dopagem com o lantânio. Conforme mostrado na tabela 2, o modo M_1 , bem como as bandas M_6 e M_7 , não revelam nenhuma dependência do número de onda com a composição. Além disso, nenhuma mudança na intensidade absoluta é apreciável para esses modos, conforme mostrado na figura 42. Entretanto, o número de onda dos modos Raman envolvendo o movimento dos íons de $\text{Ag}^+/\text{Nb}^{5+}$ (banda M_2) diminui ligeiramente para as amostras dopadas em relação ao sistema de AgNbO_3 puro, sugerindo um enfraquecimento de suas vibrações com a incorporação do íon lantânio na rede hospedeira. Nesta região do espectro, uma banda adicional (identificada como o modo M_3 na tabela 2) é observada apenas para as composições modificadas (na faixa de $90\text{--}93 \text{ cm}^{-1}$), que foi associada neste trabalho à vibração do íon La^{3+} . Um deslocamento para um menor número de onda foi observado para este modo M_3 com o aumento da concentração de lantânio, o que sugere um enfraquecimento da vibração do íon La^{3+} para a amostra ALN015 em relação às outras composições modificadas.

Nesta região do espectro, as mudanças mais marcantes, como consequência da inclusão do lantânio na estrutura do AgNbO_3 , foram manifestadas nos modos M_4 e M_5 , em termos de sua posição e intensidade absoluta. Conforme mostrado na figura 42, uma redução apreciável na intensidade absoluta é observada para o modo M_4 com o aumento do conteúdo da terra rara, o que pode ser explicado pela modificação da polarizabilidade

da ligação A–O na célula unitária, ou seja, o número de elétrons envolvidos na ligação [136]. Outro aspecto marcante desta banda Raman é o deslocamento para um menor número de onda com o aumento da concentração do íon La^{3+} , o que nos permite inferir que a substituição do cátion Ag^+ pelo elemento La^{3+} no sítio A afeta significativamente a banda Raman decorrente dos movimentos rotacionais dos octaedros NbO_6 . Por outro lado, a posição do modo M_5 se desloca para números de onda inferiores de 139 cm^{-1} (para a amostra de AN pura) até 132 cm^{-1} , conforme o conteúdo de lantânio aumenta, o que sugere um enfraquecimento das vibrações do cátion Ag^+ com a incorporação do íon La^{3+} na estrutura do AgNbO_3 . Essas variações na posição do pico podem ser atribuídas a uma maior massa do átomo de La ($\sim 139\text{ u}$) quando comparado com o átomo de Ag ($\sim 108\text{ u}$) no sítio dodecaédrico da estrutura perovskita ABO_3 .

Análise na região II ($180\text{--}500\text{ cm}^{-1}$)

Uma inspeção dos espectros Raman apresentados na figura 42 permite observar a presença de seis modos nesta região para as composições estudadas, os quais foram identificados como modos de M_8 até M_{13} na tabela 2. Observa-se uma diminuição na posição do pico Raman para os modos M_8 e M_9 com a substituição do cátion Ag^+ de maior tamanho pelo íon de lantânio (de menor tamanho) no sítio dodecaédrico, sugerindo um enfraquecimento das vibrações de flexão Nb–O para a amostra ALN005 em relação ao material AN puro. Para as composições modificadas, essas bandas mostram um deslocamento para um maior número de onda conforme o conteúdo de La^{3+} aumenta. Esse resultado sugere que a constante de força e, portanto, a força das ligações na estrutura do octaedro de oxigênios seria mais forte para o sistema ALN015 em relação às demais composições modificadas.

Pode ser notado da tabela 2 que, com o aumento da concentração de lantânio, o número de onda para a banda M_{10} diminui. Esse resultado indica que ocorre uma distorção significativa das ligações químicas Nb–O, derivadas das vibrações interna no grupo estrutural NbO_6 , após a inclusão do elemento de lantânio de menor tamanho na estrutura perovskita ABO_3 . Com a diminuição do tamanho dos íons no sítio A, os cátions seriam muito pequenos para permanecer em contato com os ânions de oxigênio na estrutura cúbica. Isso produz uma curvatura do ângulo Nb–O–Nb no interior dos octaedros vizinhos em relação ao valor ideal de 180° , o qual é acompanhada por uma inclinação dos octaedros NbO_6 para acoplar a mudança na distribuição eletrônica. Os deslocamentos locais do cátion Nb^{5+} são provavelmente mediados pelas inclinações da estrutura do NbO_6 , que também dependem da razão da substituição catiônica, embora o mecanismo real permaneça sem uma explicação detalhada na literatura. Um equilíbrio entre os deslocamentos médios do íon Nb^{5+} e a inclinação dos octaedros de oxigênio determina as mudanças no volume da célula unitária, cujos resultados foram apresentados na tabela 1. Uma variação marcante nesta região é a redução da intensidade absoluta para os modos M_9 e M_{10} com a adição do conteúdo de lantânio, conforme observado na figura 42, o que pode ser uma consequência da diminuição da polarizabilidade nas ligações químicas Nb–O com a adição da terra rara na estrutura do $AgNbO_3$. Outra possível razão poderia ser atribuída à diminuição do momento de dipolo na célula unitária nas amostras modificadas, levando a uma redução nas intensidades absolutas observada nos espectros Raman. Resultados semelhantes foram relatados na literatura para as composições de $Ag_{1-3x}Sm_xNbO_3$ [118], bem como para as cerâmicas de $Ag_{1-2x}Sr_xNbO_3$ [61], mostrando uma intensidade mais fraca dessas bandas com o aumento do conteúdo de Sm e Sr, respectivamente.

Para os outros modos detectados na Região (II), identificados como M_{11} e M_{12} na figura 41 e na tabela 2, foi revelado um deslocamento da posição destes picos para maiores números de onda com o aumento do conteúdo de lantânio. Conforme mencionado anteriormente, essas bandas estão relacionadas à vibração de flexão da ligação O–Nb–O. É importante notar que o ângulo de inclinação (φ) entre dois octaedros de oxigênio vizinhos pode ser expressado como uma função do ângulo entre os átomos Nb–O–Nb adjacentes, conforme relatado por Glazer [137]. Neste contexto, o deslocamento das bandas M_{11} e M_{12} implica que o ângulo φ entre octaedros de NbO_6 vizinhos aumenta com a substituição progressiva do cátion Ag^+ pelo elemento de terra rara. Assim, as mudanças nas configurações da inclinação octaédrica levam a uma grande distorção estrutural para a composição ALN015 em comparação com o material $AgNbO_3$ puro. A baixa intensidade observada na figura 42 para esses modos nos permitem inferir que o ângulo φ entre os octaedros de oxigênio adjacentes é pequeno.

Análise na região III ($\geq 500\text{ cm}^{-1}$)

Nesta região, os espectros Raman revelam um modo adicional, identificado como M_{17} na figura 41, para as amostras modificadas ($x = 0,010$ e $0,015$) quando comparados com o sistema $AgNbO_3$. Essas bandas adicionais estão associadas a uma mudança estrutural local, sendo atribuída à inclusão dos íons La^{3+} no sítio dodecaédrico para as amostras estudadas. Por outro lado, os modos M_{14} e M_{15} se deslocam para maior número de onda conforme o conteúdo de lantânio aumenta, como apresentado na tabela 2. A substituição do cátion maior (Ag^+) pelo íon de menor tamanho (La^{3+}) na estrutura perovskita do $AgNbO_3$ causa uma diminuição no comprimento da ligação entre o íon Nb^{5+} e seus oxigênios mais próximos com coordenação 12, o que promove um aumento da constante de força na ligação Nb–O e, como consequência, um fortalecimento da

vibração de alongamento Nb–O interna. Isso significa que um aumento da concentração de lantânio tende a reduzir o tamanho (volume) total do octaedro NbO₆ para as amostras estudadas.

Outra característica importante a destacar a partir dos espectros Raman mostrados na figura 42 é a variação da largura e da intensidade do modo M₁₅ com o aumento do conteúdo de lantânio, o que sugere a ocorrência de uma distorção estrutural com a inclusão do lantânio. Uma diminuição acentuada na intensidade absoluta desta banda é revelada conforme a concentração de lantânio aumenta. Esta característica pode ser devida a uma mudança no momento de dipolo na célula unitária quando os íons de terras raras são introduzidos na estrutura perovskita ABO₃ e, portanto, na polarizabilidade molecular como resultado da dopagem. Um alargamento desse modo também é observado quando aumenta a concentração de lantânio, e pode estar associada ao aumento da desordem estrutural na rede. A incorporação de íons diferentes (Ag⁺ e La³⁺ nas amostras estudadas) com tamanhos diferentes no mesmo sítio dodecaédrico causa mais tipos de interações eletrostáticas no cristal, interrompendo a simetria translacional de longo alcance, que ao mesmo tempo leva a uma banda Raman mais larga. Entretanto, o modo associado à rotação do octaedro NbO₆ (identificado como M₁₆ na figura 41 e tabela 2) apresenta um desvio para maior número de onda quando o conteúdo de lantânio aumenta. Note-se que as vibrações associadas às rotações do octaedro NbO₆ ao mesmo tempo podem ser consideradas como os modos de alongamento da ligação cátion-oxigênio. Nesse contexto, um aumento das vacâncias catiônicas, como consequência da substituição progressiva do elemento Ag⁺ pelos íons La³⁺ no sítio dodecaédrico, poderia ser a causa do aumento do número de onda para o modo M₁₆.

De forma geral, uma diferença no tamanho dos cátions que ocupam os sítios A e B promove distorções atômicas no arranjo estrutural da perovskita que, de fato, é um

mecanismo determinante das propriedades físicas dos óxidos do tipo ABO_3 . Por exemplo, se o raio iônico do cátion no sítio dodecaédrico é menor do que o raio iônico do íon hospedeiro (o íon Ag^+ nas composições estudadas), a estrutura perovskita pode ser compensada, devido à incompatibilidade no tamanho dos íons, pela inclinação dos octaedros NbO_6 para atingir a estabilidade estrutural. Nesta situação, as ligações químicas $Nb-O$ sofrerão uma compressão, com um aumento das tensões internas nas ligações $Ag/La-O$, a fim de compensar o excesso de espaço vazio na estrutura ABO_3 . Esta hipótese está em concordância com a tendência mostrada para o número de onda obtida para as amostras de ALN_x (apresentado na tabela 2), que revelou um aumento do seu valor para os modos M_8 e M_9 e, conseqüentemente, as ligações $Nb-O$ tornam-se mais fortes como resultado da adição do lantânio para as composições modificadas.

Uma rotação cooperativa dos octaedros NbO_6 acomoda essas tensões induzidas pela variação na força das ligações $A-O$ e $B-O$, o qual minimiza as interações eletrostáticas [138], levando de volta a uma inclinação dos octaedros de oxigênio para alcançar novamente a estabilidade estrutural. Isso pode significar que a inclinação/rotação octaédrica provoca uma estrutura ortorrômbica distorcida, o que sugere que o deslocamento do íon Nb^{5+} desde sua posição cristalográfica centrada (na fase cúbica) é provavelmente maior, formando uma estrutura menos simétrica com o aumento da concentração de lantânio. Esta hipótese está de acordo com a análise discutida anteriormente a partir dos resultados do fator de tolerância, que sugeriu a formação de uma estrutura cristalina distorcida menos simétrica conforme o conteúdo da terra rara aumenta. As distorções estruturais, ou seja, o deslocamento dos cátions, bem como a inclinação e rotação dos octaedros NbO_6 , não são mutuamente exclusivas e podem ocorrer simultaneamente na mesma estrutura ou, inclusive, em combinação umas com as outras.

4.3 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS: MEV

A microestrutura das composições estudadas em termos do tamanho de grão, sua distribuição e morfologia foi analisada pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura. A figura 43 mostra as imagens de MEV obtidas nas superfícies fraturadas das cerâmicas, bem como as distribuições do tamanho de grão (histogramas), para as composições de AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d).

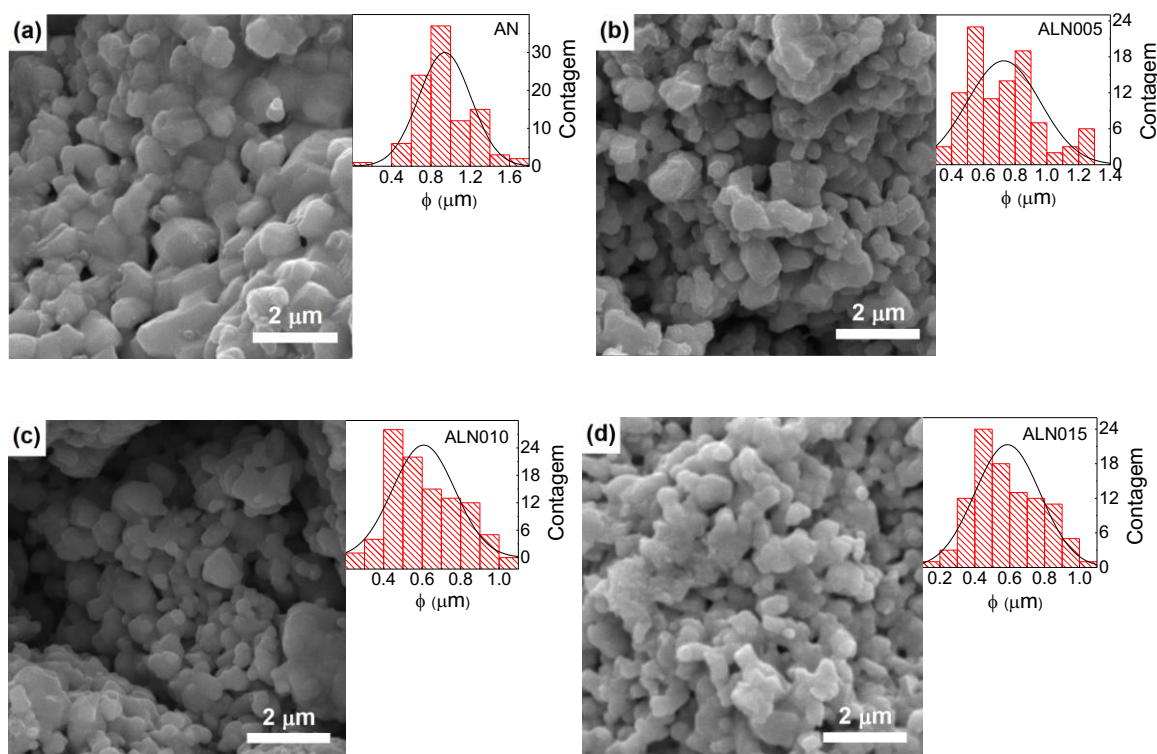


Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como as distribuições do tamanho de grão para as composições estudadas: AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d).

Todas as amostras exibiram microestruturas homogêneas com baixa porosidade e tamanhos dos grãos uniformemente distribuídos na superfície, o que é favorável para aumentar a força do campo elétrico de ruptura das cerâmicas. Observa-se uma dispersão relativamente ampla dos tamanhos, onde a distribuição Gaussiana aplicada revelou tamanhos médios dos grãos (ϕ) variando no intervalo de 0,51–0,81 μm. Conforme

mencionado anteriormente, na seção 4.1.2, esses valores de ϕ são significativamente maiores que os obtidos para o tamanho médio do domínio coerente calculado pela análise de Williamson-Hall, o que foi discutido em termos da evolução da microestrutura dos domínios. Para facilitar a análise, a dependência do tamanho médio do grão em função da concentração do lantânio é mostrada na figura 44.

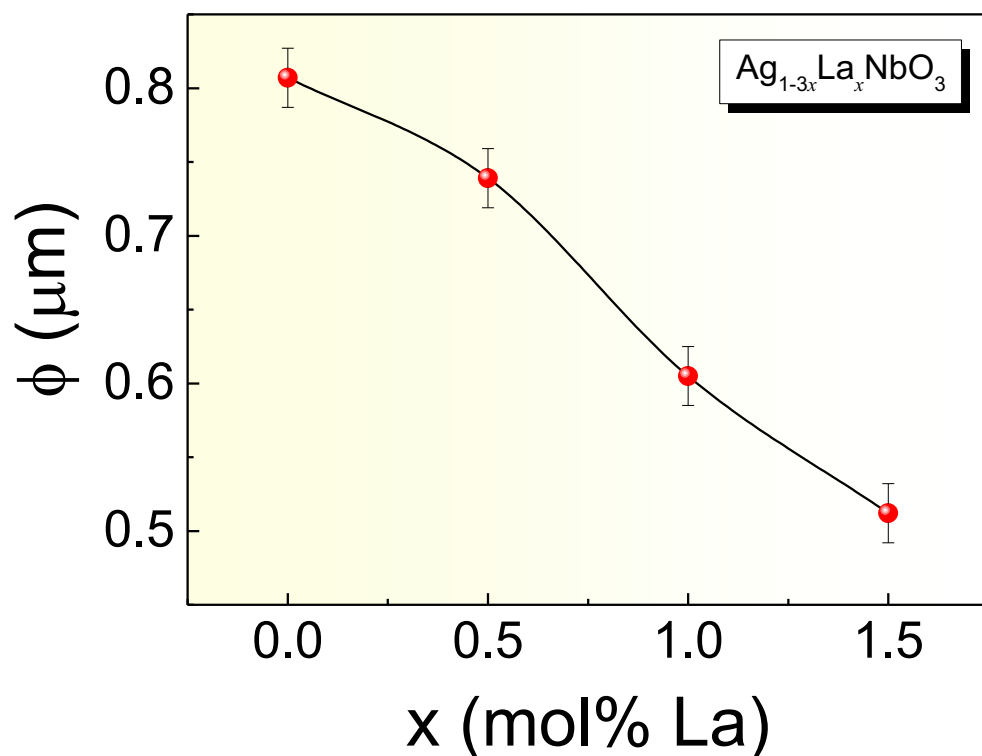


Figura 44. Comportamento do tamanho médio do grão (ϕ) em função da concentração de lantânio para as amostras de ALNx estudadas

Como pode ser observado, a microestrutura é fortemente influenciada pela inclusão do dopante na estrutura perovskita do AgNbO_3 , revelando uma diminuição notável no valor de ϕ , de 0,81 μm até 0,51 μm , com o aumento do conteúdo do dopante. Este comportamento revelou ser similar ao obtido para o volume da célula unitária (figura 40a). Conforme reportado na literatura, a diminuição de tamanho do grão, para cerâmicas

policristalinas baseadas em estruturas perovskita, é fortemente dependente da dopagem com íons heterovalentes de tipo doadores ou aceitadores [139–141]. Estes resultados revelam que o principal papel da inclusão dos íons dopantes na estrutura reside em sua capacidade de controlar a mobilidade do contorno do grão. Por exemplo, o ancoramento (chamado de “*efeito pinning*”, por sua tradução em Inglês) no contorno do grão promovido pela segregação dos elementos substitucionais nos sítios A e B, tem sido reportado como uma das principais causas da redução do tamanho do grão em cerâmicas policristalinas [140, 141]. De acordo com o modelo de Cahn [141], a mobilidade do contorno está diretamente relacionada com a concentração em excesso do cátion dopante no contorno do grão, inibindo assim o seu crescimento. Por outro lado, o mecanismo de compensação da carga relacionado à criação de vacâncias positivas, a fim de manter a condição de neutralidade da carga no material, também foi relatado como outra das causas da diminuição do tamanho do grão [62, 139, 142, 59]. Nesse sentido, de acordo com o modelo do contorno do grão reportado por Chiang e colaboradores [140], espera-se que as vacâncias positivas criadas pelos cátions doadores se acumulem na carga espacial negativa, o que pode estar relacionado com uma redução da concentração das vacâncias de oxigênio. Assim, a inibição do crescimento dos grãos pode ser associada à diminuição da concentração dos defeitos por vacâncias de oxigênio, quando os cátions doadores tendem a ocupar o sítio A da estrutura. Portanto, uma vez que o mecanismo de crescimento do grão é facilitado pelo movimento das vacâncias de oxigênio durante o processo de sinterização do material [78], devido ao seu tamanho relativamente grande, espera-se que a difusividade dos íons de oxigênio através do contorno do grão diminua, proporcionando assim um possível mecanismo para a redução significativa na mobilidade do grão.

A redução do tamanho do grão pode ser avaliada em termos do mecanismo de interdifusão das espécies atômicas em condições de altas temperaturas, conhecido como efeito Kirkendall [143]. De acordo com este modelo, o mecanismo de crescimento dos grãos poderia estar associado com as diferentes taxas de difusão dos elementos envolvidos devido à inclusão dos íons dopantes na rede hospedeira [143, 144]. Como consequência, o movimento do contorno do grão será afetado por um mecanismo de difusão das vacâncias e, portanto, espera-se uma redução do tamanho do grão.

De acordo com os resultados relatados na literatura e os resultados obtidos no presente trabalho, a substituição de tipo doador do íon de lantânio no sítio A promove um aumento dos defeitos intrínsecos (como por exemplo, defeitos pontuais, vacâncias catiônicas, defeitos dipolares e/ou cargas iônicas) com a inclusão da terra rara na estrutura, o qual está associado diretamente à inibição do tamanho dos grãos nas composições de ALN_x estudadas. Em materiais com estrutura do tipo perovskita baseados em (Ag,La)NbO₃, a substituição parcial do íon monovalente de Ag⁺ pelo íon trivalente de La³⁺ é normalmente descrito em termos da geração de vacâncias catiônicas nos sítios A e/ou B (ou seja, vacâncias de prata e/ou vacâncias de nióbio), no intuito de atingir a neutralidade da carga. Portanto, as vacâncias catiônicas criadas pelo cátion doador La³⁺ devem estar fortemente acopladas aos íons de impureza, inibindo assim o transporte de massa pela estrutura. Como resultado da substituição progressiva do íon de Ag pelos elementos de La, espera-se um aumento da concentração das vacâncias na sub-rede catiônica, que tendem a se acumular nas regiões próximas ao contorno do grão, promovendo assim uma diminuição do tamanho médio dos grãos para as amostras de ALN_x estudadas. Em relação à influência dos defeitos “carregados” na microestrutura em óxidos ferroelétricos, os resultados obtidos para as composições estudadas estão de acordo com aqueles relatados na literatura para sistemas baseados em Pb(Zr,Ti)O₃ [145–

147], BaTiO₃ [148, 149] e AgNbO₃ [59, 62]. A pesquisa apresentada neste trabalho tem sido discutida em função da concentração do dopante doador no intuito de avançar no entendimento da relação entre as características estruturais e as propriedades microestruturais em sistemas livres de chumbo baseados em AgNbO₃, mediados pelos defeitos estruturais por vacâncias catiônicas, que têm sido pouco relatados na literatura. Essas análises revelam-se cruciais para obter mais informações sobre as propriedades físicas otimizadas desses materiais, e assim avaliar estes sistemas para aplicações tecnológicas, tais como capacitores de armazenamento de energia.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES DO TRABALHO

De acordo com o objetivo proposto para o desenvolvimento do presente trabalho, o desafio foi produzir materiais a base do AgNbO_3 via método de reação de estado sólido, com a qualidade esperada para o aprimoramento de suas propriedades físicas de interesse. Dessa forma, foram sintetizadas com sucesso amostras cerâmicas de $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$, e as propriedades foram investigadas em função do conteúdo do dopante (La). As principais conclusões do trabalho são resumidas a seguir:

- A análise dos perfis de DRX, permitiu identificar inequivocamente que os íons de La^{3+} foram incorporados com sucesso na estrutura cristalina do AgNbO_3 , formando satisfatoriamente uma solução sólida. Análises estruturais pelo método de Rietveld evidenciou uma mudança na estabilidade da estrutura, devido à diferença entre o tamanho dos íons de La^{3+} e Ag^+ localizados no mesmo sítio cristalográfico, em virtude da alteração da inclinação e/ou rotação dos octaedros de NbO_6 . Estas mudanças foram confirmadas pela variação do volume da célula unitária, revelando uma contração com o aumento do conteúdo de lantânio.
- Em decorrência dessas alterações estruturais, constatou-se a influência dos defeitos a partir da análise W-H, revelando um aumento da micro-deformação intrínseca com o aumento da concentração do dopante. A presença dos defeitos, não entanto, não causou grandes impactos no tamanho do domínio coerente, que revelou uma variação muito pequena com o aumento do conteúdo de lantânio, mostrando valores de ordem nanométrica.

- As propriedades microestruturais revelaram que todas as amostras exibiram microestruturas homogêneas com baixa porosidade e tamanhos dos grãos uniformemente distribuídos, o que é favorável para aumentar a força do campo elétrico de ruptura das cerâmicas. Um resultado importante, no entanto, foi a confirmação da presença de vacâncias catiônicas na estrutura, que favoreceram para uma diminuição do tamanho médio dos grãos, conforme a concentração de lantânio aumenta.
- Os espectros de espalhamento Raman à temperatura ambiente revelaram mudanças significativas em todas as regiões analisadas, em comparação com os sistemas modificados. Estes resultados são consistentes com estudos anteriores de difração de raios-X, mostrando a evolução da fase ferrielétrica (ou ferroeletricidade fraca) com o aumento do conteúdo do dopante.
- Por fim, é importante salientar que os resultados obtidos no presente trabalho se revelaram bastante promissores no intuito de se desenvolver materiais ferroelétricos com alta qualidade e condições necessárias para futuras aplicações em sistemas de armazenamento de energia, como é o caso de cerâmicas baseadas em AgNbO_3 .

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

No decorrer da pesquisa descobriu-se um cenário ainda pouco estudado na literatura sobre o sistema objeto de estudo (niobato de prata). Dessa forma, os resultados até aqui obtidos são favoráveis ao principal objetivo desse trabalho, que visam verificar sua aplicabilidade tecnológica. Sendo assim, propõe-se como trabalhos futuros investigar propriedades físicas específicas por técnicas de caracterização complementares, tais como propriedades (di)elétricas, ferroelétricas e

ópticas (envolvendo estudos de fluorescência e absorbância), como também, espectroscopia Raman em função da temperatura, no intuito de avaliar a competência dos materiais estudados para aplicação prática. Um estudo mais detalhado, por exemplo, dos espectros Raman em função da temperatura, permitirá realizar uma análise mais profunda a respeito das transições de fase presentes no sistema estudado, bem como avaliar o mecanismo real de polarização que governa tais anomalias. Este estudo não foi ainda reportado na literatura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHAO, L. et al. Lead-free antiferroelectric silver niobate tantalate with high energy storage performance. *Advanced Materials*, v. 29, n. 31, p. 1701824, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201701824>
- [2] HAO, X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. *Journal of Advanced dielectrics*, vol. 3, n. 1, p. 1330001, 2013. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>
- [3] HAERTLING, G. Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, n. 4, p. 797–818, 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- [4] ZHANG, Y. et al. Energy storage and electrocaloric cooling performance of advanced dielectrics. *Molecules*, vol. 26, n. 2, p. 1-33, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26020481>
- [5] GRINBERG, I., RAPPER, A. Ab initio study of silver niobate. *American Institute of Physics*, vol. 677, n. 130, p. 130-138, 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1609946>
- [6] FRIEGE, H. Review of material recovery from used electric and electronic equipment-alternative options for resource conservation. *Waste Management & Research*, vol. 30, n. 9, p. 3-16, 2012. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448521>
- [7] SJODIN, A. High Tech Trash: Digital devices, hidden toxics, and human health. *Environ Health Perspect.* vol. 114, n. 8, p.334, 2006. <https://doi.org/10.1289/ehp.114-1551981>

- [8] DAMASCENO, O. et al. Modelling of lead migration from electronic waste to mixtures of kaolinite, iron oxides and organic matter. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 27, n. 5, p. 877-883, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150340>
- [9] THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Official Journal of the European Union L 37, p. 24–39, 2003.
- [10] WANI, A., ARA, A., USMANI, J. Lead toxicity: a review. Interdiscip Toxicol, vol. 2, n. 2, p. 55-64, 2015. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
- [11] GAO, L. et al. Lead-free antiferroelectric AgNbO₃: phase transitions and structure engineering for dielectric energy storage applications. Journal of Applied Physics, vol. 128, p. 070903, 2021. <https://doi.org/10.1063/5.0018373>
- [12] CHO, J. et al. New lead-free piezoelectric ceramics in ternary AgNbO₃-NaNbO₃-KNbO₃ solid solutions. Journal of the Korean Physical Society, vol. 57, n. 4, p. 859-862, 2010. <https://doi.org/10.3938/jkps.57.859>
- [13] FU, D. et al. Ferroelectricity of Li-doped silver niobate (Ag, Li)NbO₃. Journal of physics: Condensed Matter, vol. 23, n. 7, p. 075901, 2011. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/7/075901>
- [14] LIU, Z. et al. Lead-free (Ag,K)NbO₃ materials for high-performance explosive energy conversion. Science Advances, vol. 6, n. 21, p. eaba0367, 2020. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba0367>

- [15] SAFARI, A., PANDA, R., JANAS, V. Ferroelectric ceramics: processing, properties & applications. Applications of ferroelectric ceramic materials. Rutgers University, Piscataway, 2009.
- [16] HUANG, H. SCOTT, J. Ferroelectric materials for energy applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2018. <https://doi.org/10.1002/9783527807505>
- [17] SMOLENSKII, G. A., AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. Soviet Physics Technical Physics, vol. 3, n. 3, p. 1380–1389, 1958.
- [18] YANG, D. et al. Lead-free antiferroelectric niobates AgNbO_3 and NaNbO_3 for energy storage applications, Journal of Materials Chemistry. vol 8, n. 45, p. 23724-23737, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0TA08345C>
- [19] XU, Y. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: Elsevier North-Holland, 1991.
- [20] KAO, C. K. Dielectric phenomena in solids. California: Elsevier Academic Press, 2004.
- [21] DAHIYA, R., VALLE, M. Robotic tactile sensing, Technologies and system. Heidelberg: Springer Netherlands, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0579-1>
- [22] LANG, S. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool. Physics Today, vol. 58, n. 8, pa. 31, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2062916>
- [23] KARVOUNIS, A. et al. Barium titanate nanostructures and thin films for photonics. Advanced Optical Materials. vol. 8, n. 24, p. 2001249, 2020. <https://doi.org/10.1002/adom.202001249>

- [24] PRADHAN, S., ROY, G. Study the crystal structure and phase transition of BaTiO₃ – A Pervoskite. Researcher, vol. 5, n. 3. 2013.
- [25] FU, D., ITOH, M. Ferroelectricity in silver perovskite oxides. 2011. <https://doi.org/10.5772/17261>
- [26] RAMANATHAN, S. Thin film metal-oxides - Fundamentals and applications in electronics and energy. New York: Springer US, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0664-9>
- [27] GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie, Naturwissenschaften, vol. 14, p. 477–485, 1926. <https://doi.org/10.1007/BF01507527>
- [28] SHIMIZU, H. et al. Lead-free antiferroelectric: $x\text{CaZrO}_3-(1-x)\text{NaNbO}_3$ system ($0 \leq x \leq 0.10$). Dalton Trans, vol. 44, n. 23, p. 10763–10772, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4DT03919J>
- [29] KORUZA, J. et al. (K,Na)NbO₃-based piezoelectric single crystals: Growth methods, properties, and applications. Journal of Materials Research, vol. 35, n. 8, p. 990-1016, 2020. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.391>
- [30] DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. Rep. Prog. Phys. vol. 61, n. 9, p. 1267–1324, 1998. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/9/002>
- [31] BUCHANAN, R. C. Ceramic materials for electronic. Third edition. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [32] ACOSTA, M. et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. Applied Physics Reviews, vol. 4, n. 4, p. 041305, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>

- [33] SETTER, N., COLLA, L. Ferroelectric ceramics tutorial reviews, theory, processing, and applications. Berlin: Birkhäuser Verlag, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7551-6>
- [34] TEOWEE, D. et al. Measurement of electro-optic properties of ferroelectric thin films using the ultimate ellipsometer, *Integrated Ferroelectrics*, vol. 11, n. 1-4, p. 69-80, 1995. <https://doi.org/10.1080/10584589508013580>
- [35] RABE, K. et al. *Physics of Ferroelectrics: A modern perspective*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [36] BETRA, A., AGGARWAL, D. *Pyroelectric materials: Infrared detectors, particle accelerators, and energy harvesters*. Washington: SPIE Press, 2013. <https://doi.org/10.1117/3.1000982>
- [37] WANG, X. et al. B-site acceptor doped AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics: The role of dopant on microstructure and breakdown strength. *Ceramics International*, vol. 47, n. 3, p. 3699–3705. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.222>
- [38] YASHIMA, M. et al. Structure of ferroelectric silver niobate AgNbO_3 . *American Chemical Society*, vol. 23, p. 1643–1645. 2011. <https://doi.org/10.1021/cm103389q>
- [39] GAO, J. et al. Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead-free AgNbO_3 ceramics for energy storage applications. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, n. 12, p. 5443–5450, 2018. <https://doi.org/10.1111/jace.15780>
- [40] SONG, A. et al. Antiferroelectricity and ferroelectricity in A-site doped silver niobate lead-free ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n. 2, p. 1236–1243, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.032>

- [41] MORIWAKE, H. et al. A first-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO_3 . Japanese Journal of Applied Physics, vol. 52. p. 51 09LE02, 2012. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.09LE02>
- [42] CHANG, H. et al. Hydrothermal syntheses and structural phase transitions of AgNbO_3 . Journal of the American Ceramic Society, vol. 95, n. 11, p. 3673-3677, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05392.x>
- [43] NARINJAN, M., ASTHANA, S. First principles study of lead free piezoelectric AgNbO_3 and $(\text{Ag}_{(1-x)}\text{K}_x)\text{NbO}_3$ solid solutions. Solid State Communications, vol.152, p. 1707–1710, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.05.002>
- [44] MORIWAKE, H. et al. Polarization fluctuations in the perovskite-structured ferroelectric AgNbO_3 . American Physical Society, vol. 37, p. 224104, 2018. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224104>
- [45] XU, Y. et al. Crystal structure and electrical properties of AgNbO_3 -based lead-free ceramics. Ceramics International, vol. 42, n. 16, p. 18791-18797, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.021>
- [46] ZHANG, T. et al. Low-temperature phase transition in AgNbO_3 . Journal of the American Ceramic Society, vol. 97, n. 6, p. 1895–1898, 2014. <https://doi.org/10.1111/jace.12857>
- [47] MUDULI, R. Dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic studies of AgNbO_3 and its modified systems. Semantic Scholar, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.026>

- [48] KANIA, A. ROLEDER, K. LUKASZEWSKI, M. The ferroelectric phase in AgNbO_3 . Taylor & Francis, vol. 52, n. 1, p. 265-269, 1983. <https://doi.org/10.1080/00150198408209394>
- [49] LEVIN, I. et al. Structural changes underlying the diffuse dielectric response in AgNbO_3 . American Physical Society, vol. 79, n. 10, p.104113, 2009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104113>
- [50] SCIAU, P. et al. Structural investigation of AgNbO_3 phases using x-ray and neutron diffraction. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, n. 16, p. 2795--2810, 2004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/16/004>
- [51] KANIA, A. An additional phase transition in silver niobate AgNbO_3 . Ferroelectrics, vol. 205, n. 1, p. 19-28. 1998. <https://doi.org/10.1080/00150199808228384>
- [52] LUKASZEWSKI, L. et al. On the phase transitions in silver niobate AgNbO_3 . Ferroelectrics, vol. 3, n. 1, p. 247-258. 1983. <https://doi.org/10.1080/01411598308243024>
- [53] PISARSKI, M., DMYTROW, D. Phase transitions in ceramic AgNbO_3 investigated at high hydrostatic pressure. Ferroelectrics, vol 74, n. 1, p. 87-93, 1987. <https://doi.org/10.1080/00150198708014498>
- [54] PAWECZYK, M. Phase transitions in $\text{AgTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions. Phase transitions: A Multinational Journal, vol.8, n. 4, p. 6 273-292, 1987. <https://doi.org/10.1080/01411598708220073>
- [55] XIE, Z., LIU, H. A novel method of preparing antiferroelectric silver niobate AgNbO_3 ceramics. Ceramics International, vol. 46, n. 5, p. 6955–6957, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.070>

- [56] WANG, G. et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: Current status and future perspectives. *Chemical Review*, vol. 121, n. 10, p. 6124–6172, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01264>
- [57] GAO, P. et al. New antiferroelectric perovskite system with ultrahigh energy storage performance at low electric field. *Chemistry of Materials*. vol. 31, n. 3, p. 979–990, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04470>
- [58] HAN, K. et al. Ultrahigh energy-storage density in A-/B-site co-doped AgNbO₃ lead-free antiferroelectric ceramics: insight into the origin of antiferroelectricity. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, n. 46, p. 26293–26301, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9TA06457E>
- [59] HANA, K. et al. Structure and energy storage performance of Ba-modified AgNbO₃ lead-free antiferroelectric ceramics. *Ceramics International* vol. 45, n. 5, p. 5559–5565, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.014>
- [60] ZHAO, L. et al. Silver niobate lead-free antiferroelectric ceramics: enhancing energy storage density by b-site doping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, n. 1, p. 819–826, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17382>
- [61] HAN, K. et al. Realizing high low-electric-field energy storage performance in AgNbO₃ ceramics by introducing relaxor behaviour. *Journal of Materiomics* vol. 5, n. 4, p. 597-605, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jimat.2019.07.006>
- [62] GAO, J. et al. Local structure heterogeneity in Sm-doped AgNbO₃ for improved energy-storage performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n. 5, p. 6097–6104, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20803>

- [63] LUO, N. et al. Constructing phase boundary in AgNbO₃ antiferroelectrics: pathway simultaneously achieving high energy density and efficiency. Nature Communications, vol. 11, n. 1, p. 4824. 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18665-5>
- [64] LI, G. et al. Atomic-scale structure characteristics of antiferroelectric silver niobate. Applied Physics Letters, vol. 113, n. 24, p. 242901, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5061749>
- [65] LU, Z. et al. Mechanism of enhanced energy storage density in AgNbO₃-based lead-free antiferroelectrics. Nano Energy, vol. 79, p. 105423, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105423>
- [66] XU, C. et al. La/Mn codoped AgNbO₃ lead-free antiferroelectric ceramics with large energy density and power density. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 6, n. 12, p. 16151–16159, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02821>
- [67] ZHANG, L. et al. Enhanced energy storage performance in (Pb_{0.858}Ba_{0.1}La_{0.02}Y_{0.008})(Zr_{0.65}Sn_{0.3}Tl_{0.05})O₃-(Pb_{0.97}La_{0.02})(Zr_{0.9}Sn_{0.05}Ti_{0.05})O₃ Antiferroelectric composite ceramics by spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, vol. 622, p. 162– 165, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.171>
- [68] MITSHUTAKE, H., POPPIA, R., BREITKREITZ, M., Raman imaging spectroscopy: History, fundamentals and current. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 30, n. 11, p. 2243-2258, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190116>
- [69] LONG, D. A. The Raman Effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. New York: John Wiley & Sons, 2002. <https://doi.org/10.1002/0470845767>

- [70] SMITH, E. DENT, G. Modern Raman spectroscopy – A Practical Approach. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470011831>
- [71] FERRARO, J., NAKAMOTO, K., BROWN, C. Introductory Raman spectroscopy. Second edition. San Diego: Academic Press, 2003.
- [72] LARKIN, P. Infrared and Raman spectroscopy principles and spectral interpretation. Amsterdã: Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3>
- [73] RAMAN, C. V., KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. Nature, vol. 121, p. 501–502, 1928. <https://doi.org/10.1038/121501c0>
- [74] SMITH, E. DENT, G. Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach. Second Edition. Chichester: John Wiley & Sons, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119440598>
- [75] COLOMBAN, P., GOUADEC, G. Raman spectroscopy for soft matter applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.
- [76] KUMAR, S., KUMAR, S., DAS, A., PATHAK, C. Recent Advances in nanophotonics - Fundamentals and applications. IntechOpen, 2020.
- [77] SHIPP, D., FARIS SINJAB, F., NOTINGHER, I. Raman spectroscopy: Techniques and applications in the life sciences. Advances in Optics and Photonics, vol. 8, n. 2, p. 315-428, 2017. <https://doi.org/10.1364/AOP.9.000315>
- [78] KINGERY, W. D., UHLMANN, D. R., BOWEN, H. K. Introduction to ceramics Second edition. New York: Wiley, 1976.

- [79] BUNACIU, A., UDRISTIOIU, E., ABOUL-ENEIN, H. X-Ray Diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, n. 4, p. 289–299, 2015. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- [80] MASCARENHAS, Y. P. Crystallography before the discovery of x-ray diffraction. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 42, p. e20190336., 2020. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2019-0336>
- [81] PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer, 2003.
- [82] FUENTES, L. Introducción al método de Rietveld, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C., Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., México, 2004.
- [83] WILL, G. Powder diffraction: the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Berlin: Springer, 2005.
- [84] IZUMI, F. The Rietveld method and its applications to synchrotron x-ray powder data. Elsevier Science B.V., v. 7, p. 405-452, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0926-4345\(96\)80008-3](https://doi.org/10.1016/S0926-4345(96)80008-3)
- [85] MITTERMEIJER, E., J. SCARDI, P. Diffraction analysis of the microstructure of materials. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [86] HOLY, V., PIETSEH, U., BAUMBACH, T. High-resolution x-ray scattering from thin films and multilayers. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1999.

- [87] SILVA, M. C. Propriedades estruturais e microestruturas de eletrocerâmicas baseadas em BaTiO₃. Monografia - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- [88] CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.
- [89] PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. American Physical Society, vol. 56, n. 10, p.978–982, 1939. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [90] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Second edition. Nova York: John Wiley & Sons, 1974.
- [91] DAS, R., SARKAR, S. Determination of intrinsic strain in poly(vinylpyrrolidone)-capped silver nano-hexapod using X-ray diffraction technique. Current Science Association vol.109, n. 4, p. 775–778, 2015. <https://doi.org/10.18520/cs%2Fv109%2Fi4%2F775-778>
- [92] BALAZAR, D., LEDBETTER, H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks. Journal of Applied Crystallography, vol. 26, n. 1, p. 97–103, 1993. <https://doi.org/10.1107/S0021889892008987>
- [93] STOKES, A. R., WILSON, J. C. The diffraction of x-rays by distorted crystal aggregates – I. Proceedings of the Physical Society, vol. 56, n. 3, p. 174-181, 1943. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>
- [94] WILLIAMSON, G. K., HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram. Acta Metallurgica, vol. 1, p. 22–31, 1953. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)

- [95] ANAND, S. et al. Structural, morphological and dielectric studies of zirconium substituted CoFe_2O_4 nanoparticles. *Modern Electronic Materials*, vol. 3, n. 4, p. 168-173, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.10.001>
- [96] CAMEJO, Y. M. Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em ferrita de bismuto. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- [97] RAMAKANTH, K. Basic of diffraction and its application. New Dehli: L.K. International, 2007.
- [98] ZHANG, J. et al. General compliance transformation relation and applications for anisotropic hexagonal metals. *Solid State Communications*, vol.139, n. 3, p. 87-91, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.026>
- [99] CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. Seventh edition. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [100] MEGAW, H. D. *Crystal structures: A working approach*. Philadelphia: WB Saunders Company, 1973.
- [101] FREITAS, V. F. O composto $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ dopado com La: Relações propriedade/estrutura. Tese de doutorado - Universidade Federal de Maringá, Maringá 2011.
- [102] HORIUSCHI, H. et al. Perovskite-type BaXO_3 : its structural control by selection of ionic radius of X. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 312, n. 1, p. 237-243, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01893-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01893-1)
- [103] MITCHELL, R. H. Perovskites Modern and Ancient. *Acta Crystallographica Section B*, vol. 58, n. 6, p. 1075, 2002. <https://doi.org/10.1107/S0108768102020220>

- [104] MOFFATT, W. G., PEARSALL, G. W., WULFF, J. The Structure and properties of materials. New York: John Wiley & Sons, 1964.
- [105] READ, W. T. Dislocations in crystals. New York: McGraw-Hill 1953.
- [106] GUY, A. G. Essentials of materials science. New York: McGraw-Hill, 1976.
- [107] HORIBA Jobin Yvon. Labram HR Evolution: User manual. França, 2013.
- [108] ZHU, X. et al. Technical Development of Raman spectroscopy: From instrumental to advanced combined technologies. Applied Spectroscopy Reviews, vol. 49, n. 1, p. 64–82, 2014. <https://doi.org/10.1080/05704928.2013.798801>
- [109] LI, Z. et al. Raman spectroscopy for in-line water quality monitoring: Instrumentation and potential. sensors, vol. 14, n. 9, p. 17275-17303, 2014. <https://doi.org/10.3390/s140917275>
- [110] SUBRAMANIAN, K. et al. Textbook on fundamentals and applications of nanotechnology. New Delhi: Astral International, 2018.
- [111] LORETTO, M. Electron beam analysis of materials. New York: Springer Netherlands, 1984. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5540-0>
- [112] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) - FIZ Karlsruhe. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/> Acesso: 21 de maio de 2020.
- [113] TIAN, Y. et al. High energy density in silver niobate ceramics. Journal of Materials Chemistry, vol. 4, n. 44, p. 17279–17287, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TA06353E>
- [114] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Advanced photon source, vol. 21, n. 1, p. 67-70, 2006. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>

- [115] SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographic*. vol. 32, n. 5 p. 751–762, 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [116] UBIC, R. Revised method for the prediction of lattice constants in cubic and pseudo cubic perovskites. *Journal of the American Ceramic Society*. vol. 90, n. 10, p. 3326–3330, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01881.x>
- [117] TARIGUCHI, H. et al. Mechanism for suppression of ferroelectricity in $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. *Physical Review*, vol. 84, n. 17, p. 174106, 2011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.174106>
- [118] LUO, N. et al. Aliovalent A-site engineered AgNbO_3 lead-free antiferroelectric ceramics towards superior energy storage density. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, n. 23, p. 14118–14128, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9TA02053E>
- [119] REN, P. R. et al. Grain size tailoring and enhanced energy storage properties of two-step sintered Nd^{3+} -doped AgNbO_3 . *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, n. 13, p. 4495–4502, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.076>
- [120] LUO, N. et al. Design for high energy storage density and temperature insensitive lead-free antiferroelectric ceramics. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, n. 17, p. 4999–5008, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8TC06549G>
- [121] TIAN, Y. Phase transitions in bismuth-modified silver niobate ceramics for high power energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n. 33, p. 17525–17531, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA03821F>

- [122] MUDULI, R. et al. Dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic studies of Mn and W modified AgNbO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 180, p. 422–431, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.026>
- [123] ZHAO, L. et al. Lead-free AgNbO₃ antiferroelectric ceramics with an enhanced energy storage performance using MnO₂ modification. *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, n. 36, p. 8380–8384, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TC03289C>
- [124] BURTON, A. W. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 117, n. 1, p. 75–90, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.010>
- [125] SURYANARAYANA. C. NORTON, M. G, X-ray Diffraction: A Practical Approach. New York: Springer, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>
- [126] GHOUDI, H. et al. Structure properties and dielectric relaxation of Ca_{0.1}Na_{0.9}Ti_{0.1}Nb_{0.9}O₃ ceramic. *RSC Advances*, vol. 9, n. 44, p. 25358–25367, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9RA03967H>
- [127] KANIA, A. et al. Raman scattering, central peak and phase transitions in AgNbO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 19, p. 9–20, 1986. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/1/007>
- [128] LI, G. et al. Composition dependence of the photophysical and photocatalytic properties of (AgNbO₃)_{1-x}(NaNbO₃)_x solid solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, n. 10, p. 2845–2850, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.006>
- [129] KHAN, H. U. et al. Synthesis and characterization of solid solution (AgNb_xTa_{1-x})O₃ (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0). *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n. 10, p. 2775–2789, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.007>

- [130] NIRANJAN, M. K. et al. Investigation of structural, vibrational and ferroic properties of AgNbO₃ room temperature using neutron diffraction, Raman scattering and density-functional theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, n. 21, p. 215303, 2015. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/21/215303>
- [131] NIEWIADOMSKI, A. et al. Raman spectroscopy, dielectric properties and phase transitions of Ag_{0.96}Li_{0.04}NbO₃ ceramics, *Materials Research Bulletin*, vol. 65, p. 123-131, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.047>
- [132] LIU, Q. et al. High-performance lead-free piezoelectrics with local structural heterogeneity. *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n. 12, p. 3531–3539, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE02758G>
- [133] LI, G. et al. Enhanced visible light photocatalytic properties of AgNbO₃/AgSbO₃ composites. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 139, n. 2, p. 1009-1013, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.003>
- [134] BUIXADERAS, E. et al. Compositional behavior of Raman-active phonons in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics. *Physical Review B*, vol. 91, n. 9, p. 014104, 2015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>
- [135] LIU, G. Z. et al. Raman scattering study of La-doped SrBi₂Nb₂O₉ ceramics *Journal of Physics D*, vol. 40, n. 24, p. 7817–7820, 2007. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/24/034>
- [136] LI, H. Relaxor behavior and Raman spectra of CuO-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ ferroelectric ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 3, n. 3, p. 177–183, 2014. <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0106-0>
- [137] GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, n. 11, p. 3384-3392, 1972. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007976>

- [138] KUGANATHAN, N., CHRONEOS, A. Structural, defect, transport and dopant properties of AgNbO_3 . *ChemNanoMat*, vol. 6, p. 1337–1345, 2020. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000327>
- [139] CHAN, M., HARMER, M. P., SMYTH, D. M. Compensating defects in highly donor-doped BaTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 69, n. 6, p. 507–510, 1986. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07453.x>
- [140] CHIANG, Y. M., TAKAGI, T. Grain boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate: I high temperature equilibrium space charge. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n. 11, p.3278–3285, 1990. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06450.x>
- [141] CAHN, J. W. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta Metallurgica*, vol. 10, n. 9, p. 789–798, 1962. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90092-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90092-5)
- [142] WERNICKE, R. The Influence of Kinetic processes on the electrical conductivity of donor-doped BaTiO_3 ceramics. *Physical Status Solid (a)*, vol. 47, n. 1, p. 139–144, 1978. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210470115>
- [143] PAUL, A. et al. The Kirkendall effect in multiphase diffusion. *Acta Materialia*, vol. 52, n. 3, p. 623–630, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.10.007>
- [144] CHEE, S. W. et al. Interface-mediated Kirkendall effect and nanoscale void migration in bimetallic nanoparticles during interdiffusion. *Nature Communications* vol. 10, n. 1, p. 2831, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10623-0>
- [145] HAMMER, M., HOFFMANN, M. Sintering model for mixed-oxide-derived lead zirconate titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, n. 12, p. 3277–3284, 1998. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02768.x>

- [146] PDUNGSAP, L. et al. Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics. *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 122, n. 2, p. 250–256, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.06.002>
- [147] XU, R. et al. Effects of La-induced phase transition on energy storage and discharge properties of PLZST ferroelectric/antiferroelectric ceramics. *Ceramics International*. vol. 43, n. 16, p.13918–13923, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.120>
- [148] TING, C. J. et al. Lanthanum-magnesium and lanthanum-manganese donor-acceptor-cooped semiconducting barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, n. 2, p. 329–334, 1990. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06514.x>
- [149] MITIC, V. V., PAUNOVIC, V., PAVLOVIC, V. Microstructure and dielectric properties of rare-earth doped BaTiO₃ ceramics, ferroelectrics. vol. 470. n. 1, p. 159–167, 2014. <https://doi.org/10.1080/00150193.2014.923229>

7 APÊNDICES

7.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN

Para encontrar a quantidade de modos de vibração que aparecem nos espectros Raman, bem como suas posições (valores do número de onda), para as amostras de ALN_x estudadas, foi utilizado um procedimento matemático proposto por Buixaderas e colaboradores [134]. Conforme discutido no Capítulo 4, este método é baseado na localização da curvatura máxima na região espectral côncava para baixo (pontos CMCB). Os ajustes dos espectros foram feitos inicialmente considerando um maior número de picos (em relação ao número de modos visíveis) para obter o espectro ajustado mais próximo do espectro experimental. A figura A.1 mostra os ajustes inicialmente obtidos para as composições de ALN_x estudadas.

Posteriormente, foram obtidas a segunda (d_2) e a terceira derivada (d_3) da curva ajustada para localizar os pontos CMCB, os quais são encontrados nas condições $d_2 < 0$, $d_3 = 0$ [134]. Esta análise é mostrada na figura A.2 para as composições de ALN_x. Os pontos CMCB encontrados são identificados com setas e o valor do número de onda para cada modo foi determinado a partir do mínimo negativo da segunda derivada. Foram encontrados no máximo 18 modos de vibração para as amostras dopadas, cujos valores de número de onda foram apresentados na tabela 4.2 do Capítulo 4 para todas as cerâmicas estudadas.

[134] BUIXADERAS, E. et al. Compositional behavior of Raman-active phonons in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics, *Physical Review B* 91, 014104 (2015).

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>

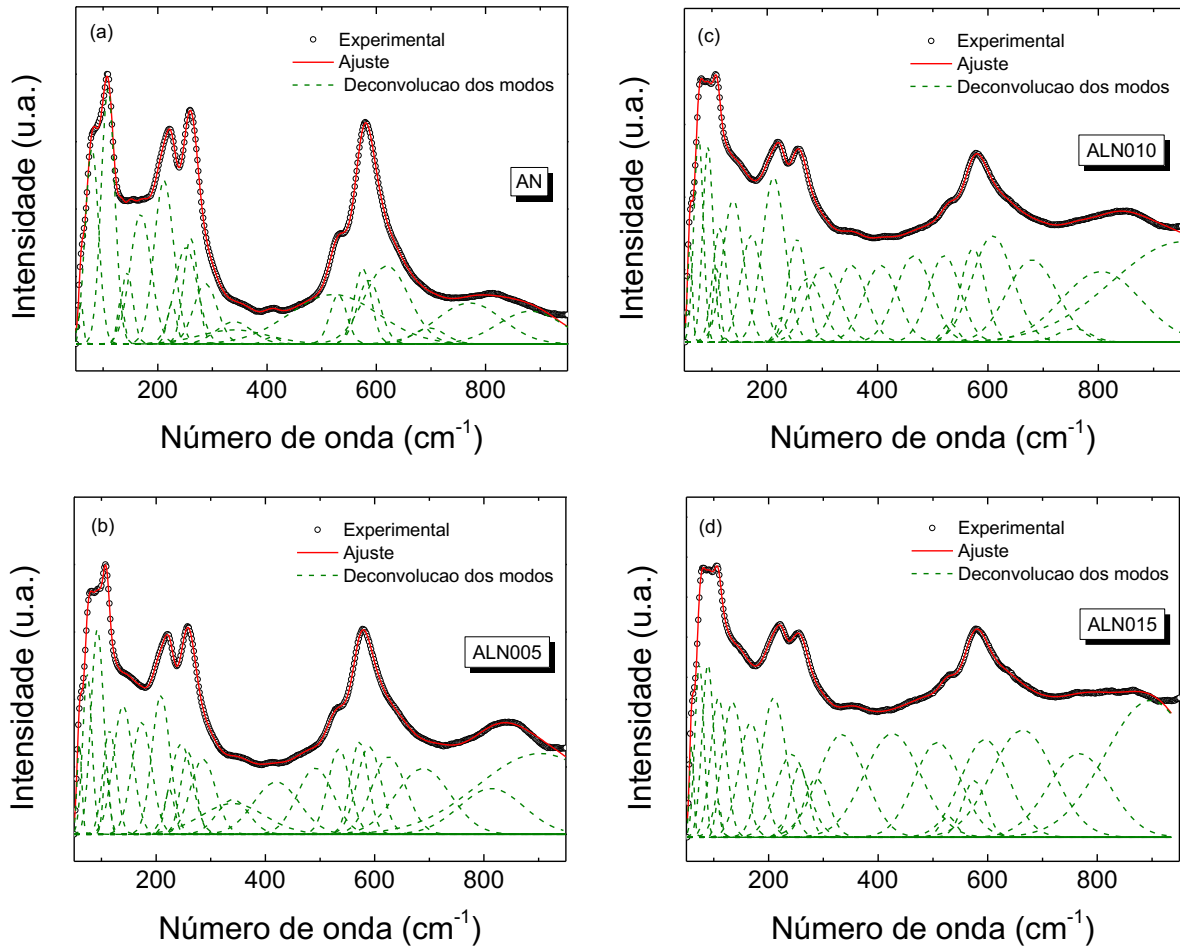


Figura A.1. Espectros Raman experimentais (linha preta), espectros ajustados (linha vermelha) e a deconvolução dos picos (linhas tracejadas) para as composições de AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d). Este resultado foi usado para determinar a quantidade e a posição dos modos de vibração.

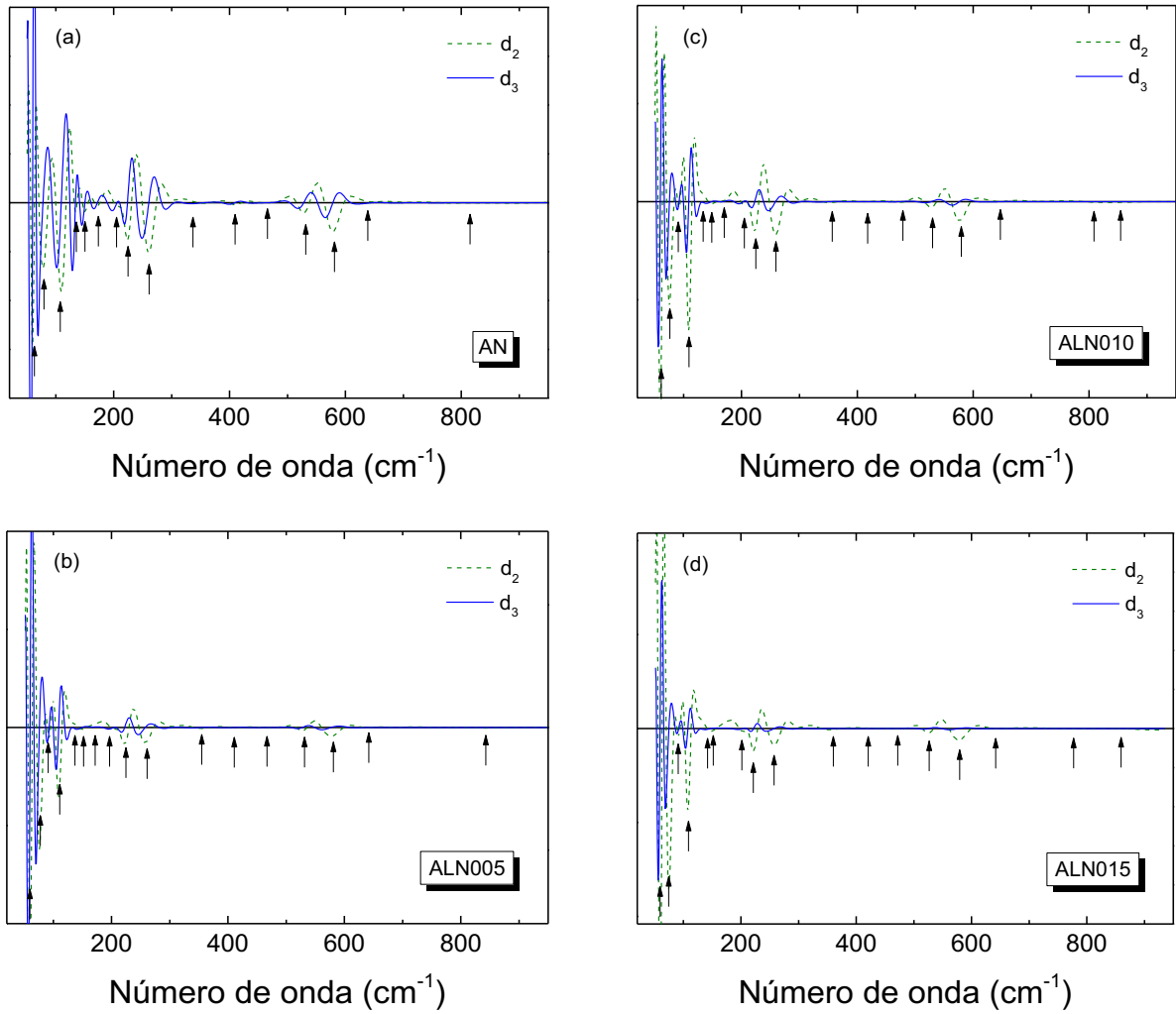


Figura A.2. Análise da curvatura máxima na região espectral côncava para baixo (pontos CMCB) dos espectros Raman para as composições de AN (a), ALN005 (b), ALN010 (c) e ALN015 (d). As setas indicam os pontos CMCB encontrados usando as condições $d_2 < 0$, $d_3 = 0$.

7.2 INCERTEZAS DOS PARÂMETROS FÍSICOS DETERMINADOS

Tabela A.1. Relação das incertezas obtidas para os parâmetros físicos calculados durante o desenvolvimento do trabalho.

Grandeza	Incerteza
Parâmetros de rede (a, b, c)	0,0002 Å
Densidade (ρ_T)	0,02 g/cm ³
Fator de tolerância (t)	0.001
Número de onda	1 cm ⁻¹

7.3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos apresentados em eventos científicos nacionais e internacionais

- 20th International Conference on Defects in Insulating Materials - ICDIM 2020, 23-27 November 2020. An online conference hosted by the Federal University of Sergipe, Brazil

Trabalhos submetidos (e em preparação) para publicação em revistas científicas indexadas

- K. F. S. Jesus, A. C. Silva, Y. Mendez-González, J. D. S. Guerra, Structural study of the La-modified AgNbO₃ lead-free ceramic system. **J. Phys. Conf. Series** (Submetido: Ref. No. JPCS-087)
- K. F. S. Jesus, A. C. Silva, Y. Mendez-González, R. Guo, A. S. Bhalla, J. D. S. Guerra, Physical properties of rare-earth based AgNbO₃ ferroelectric ceramics. **J. Mat. Chem. C** (Em Preparação para Submissão)