

Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Diego Augusto Batista Barbosa

Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas
Complexas com Estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com
 $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$

Diego Augusto Batista Barbosa

**Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas
Complexas com Estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com
 $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós Graduação em Física da
Universidade Federal do Maranhão
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

São Luís

2011

Barbosa, Diego Augusto Batista.

Síntese e caracterização vibracional de Perovskitas complexas com estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ /Diego Augusto Batista Barbosa. – São Luís, 2011.

99 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Espectroscopia Raman. 2. Perovskita complexa. 3. Difração de raios X. 4. Moagem. I. Título.

CDU 535.375.5

Diego Augusto Batista Barbosa

**Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas
Complexas com Estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com
 $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós Graduação em Física da
Universidade Federal do Maranhão
como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física - UFMA

Prof. Dr. Éder Nascimento Silva

Departamento de Física - UFMA

Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto

Instituto de Física - UFU

À minha Ana Paula

“Tudo deveria se tornar o mais simples possível, mas não simplificado.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Aprendemos a identificar as pessoas preciosas na nossa vida, quando a cada conquista alcançada nos pegamos agradecendo às mesmas pessoas. São essas pessoas que realmente fazem diferença na nossa vida, que nos ajudam nas maiores dificuldades e que desfrutam dos momentos verdadeiramente felizes. Muito mais do que ciência, são princípios e valores que tornam a vida plena e o cotidiano me ensinou isso. Esse trabalho é fruto de muitas e muitas mãos, que direta ou indiretamente, de longe ou de perto contribuíram com amor, companheirismo, amizade, trabalho, fé e perseverança para que eu pudesse ser quem sou hoje e me ensinar o que sei da vida, da Natureza e das pessoas.

Agradeço primeiramente, ao meu orientador Carlos William de Araújo Paschoal por toda trajetória conquistada até hoje. Sem ele, eu não teria metade do conhecimento ou do exemplo de profissional e pessoa que é para mim. Além de meu mentor, um verdadeiro amigo.

Agradeço a toda minha família pela compreensão, admiração, apoio, motivação e fé que depositaram em mim para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Minha guerreira mãe e ao meu pai (in memorian), meus irmãos: Elza e Max, meus tios e tias, sem exceção, que me ensinaram a me manter firme e determinado em busca dos meus objetivos.

Agradeço à minha namorada Ana Paula e família por todo amor que recebi até hoje, compreensão, carinho, respeito e admiração. E tenho certeza que ela sabe que tudo que faço é por nós e que a amo acima de tudo.

Agradeço aos amigos, todos os amigos, sem exceção, que estão longe ou perto, que eu vejo raramente ou no cotidiano, pois eles, independente da hora, sempre me dão bons motivos para rir e esquecer um pouco das atribulações do dia-a-dia, como só os verdadeiros amigos sabem fazer. Não posso enumerá-los, são muitos, pois não me arrisco a esquecer de ninguém, mas todos, acima de tudo, verdadeiros. Sei que reconhecerão a homenagem.

Agradeço a todos os meus professores, que desde a graduação me proporcionaram um bom nível de amadurecimento intelectual, sempre buscando extrair o máximo de minha capacidade.

Agradeço aos professores Paulo de Tarso, Alejandro Pedro Ayala, Josué Mendes Filho e José Marcos Sasaki pela generosidade no suporte oferecido durante minha visita, em missão científica, à UFC.

Agradeço às minhas amigas da Secretaria da PPGF, Josy e Dona Graça por desmistificarem os trâmites burocráticos das coisas pra mim e pela cortesia com que sempre me trataram.

Agradeço à agência do CNPq pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Deus acima de tudo por permitir toda essa jornada.

Resumo

Neste trabalho, realizamos a síntese das perovskitas complexas de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ mediante método cerâmico com etapas de moagem a baixas energias. Em seguida foi realizada a identificação das fases obtidas via difração de raios X para verificação do perfil difratométrico característico, bem como de possíveis fases extras e contaminações. O refinamento do difratograma obtido foi realizado através do Método de Rietveld a fim de obter parâmetros cristalográficos das fases desejadas e também estimar as massas das mesmas em relação às possíveis fases extras permitindo assim uma avaliação qualitativa para o processo de síntese. Posteriormente, foi realizada a Teoria de Grupos para as amostras seguida da caracterização vibracional das referidas perovskitas via Espectroscopia Raman Confocal o que levou, mediante revisão bibliográfica, à classificação dos modos observados bem como a identificação dos modos ativados pelo ordenamento 1:2.

Palavras-chave: Perovskita Complexa. Espectroscopia Raman. Difração de Raios X. Moagem.

Abstract

In this work, we performed the synthesis of complex perovskites with stoichiometry $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ with $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; and $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ by ceramic method with grinding steps at low energies. Then, X-ray diffraction is performed to identify the phases obtained via characteristic diffraction profile, as well as possible extra phases and contaminations. The refinement of the diffraction pattern obtained is carried out through the Rietveld Method to obtaining crystallographic parameters of the desired phases and also estimate the masses of the same in relation to possible extra phases, thus allowing a qualitative evaluation to the synthesis process. Subsequently, we performed Group Theory for the samples followed by the vibrational characterization of these perovskites via Confocal Raman microscopy which led, through literature review, to the observed modes identification and classification including modes activated by 1:2 ordering.

Keywords: Complex Perovskite. Raman Espectroscopy. X Rays Diffraction. Grinding.

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Perovskitas.....	3
1.1.1	Classificação de Glazer.....	7
1.1.2	Perovskitas Complexas.....	8
1.1.3	Sobre as perovskitas de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} ; e $\text{B}''=\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$	12
2	Fundamentação Teórica	16
2.1	Síntese e Método Cerâmico	16
2.2	Difração de Raios X	22
2.2.1	Geração dos Raios X.....	23
2.2.2	Fatores que modificam os difratogramas	26
2.3	Método de Rietveld.....	29
2.4	Espectroscopia Raman	32
3	Metodologia.....	39
3.1	Síntese por Método Cerâmico.....	39
3.2	Difração de Raios X	40
3.3	Espectroscopia Raman	42
4	Resultados e Discussões	45

4.1	Síntese.....	45
4.2	Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	45
4.2.1	Análise Qualitativa	45
4.2.2	Refinamento Rietveld.....	53
4.3	Espectroscopia Raman	62
4.3.1	Análise de Teoria de Grupos	62
4.3.2	Espectros Raman a temperatura ambiente.....	63
4.3.3	Espectros Raman em função da temperatura	68
4.3.4	Espectros Raman das amostras com fases extras a temperatura ambiente	71
5	Conclusões	75
6	Perspectivas	78
	Referências.....	79

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Estrutura da perovskita ideal</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2 - Estrutura da perovskita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3 - Vista do poliedro em torno do íon A na estrutura perovskita.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4 - Projeções de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotações aac^- (a) e aac^+ (b).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5 - Simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira e segunda ordens</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6 - Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa 1:1.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8 - Ordenamento dos octaedros dos íons B' e B'' ao longo da direção do eixo $[111]$.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $P\bar{3}m1$.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 10 - Célula unitária hexagonal adotada por perovskitas com ordenamento 1:2 de simetria trigonal $P\bar{3}m1$.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 11 - Vista dos átomos B deslocados do centro dos octaedros</i>	<i>14</i>
<i>Figura 12 - Representação esquemática da reflexão dos raios X em dois planos cristalinos.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 13 - Perspectiva longitudinal de um tubo de Raios X convencional.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 14 - Origem atômica dos raios X.</i>	<i>25</i>

<i>Figura 15 - Espectros de raios X contínuo (A). e característico para o molibdênio à 35kV (B). À direita em (B) o detalhamento do dubleto $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ referentes à linha $K\alpha$.</i>	25
<i>Figura 16 - Representação esquemática dos níveis de energia nos espalhamentos Rayleigh e Raman.</i>	34
<i>Figura 17 - Espectro Raman do Clorometano.</i>	35
<i>Figura 18 - Diagrama da síntese por reação de estado sólido</i>	40
<i>Figura 19 - Representação esquemática do caminho ótico no D8 Advance</i>	41
<i>Figura 20 - Caminho ótico do Raman Confocal modelo alpha300 SR da Witec.</i>	43
<i>Figura 21 - Caminho ótico dentro o espectrômetro UHTS 300</i>	44
<i>Figura 22 - Difratoograma da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	47
<i>Figura 23 - Difratoograma da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	47
<i>Figura 24 - Difratoograma da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	49
<i>Figura 25 - Difratoograma da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	49
<i>Figura 26 - Difratoograma da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	51
<i>Figura 27 - Difratoograma da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	51
<i>Figura 28 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	55
<i>Figura 29 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	55
<i>Figura 30 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	57
<i>Figura 31 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	58
<i>Figura 32 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$</i>	60
<i>Figura 33 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$</i>	60
<i>Figura 34 - Espectros Raman para as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtidos à temperatura ambiente.</i>	64

<i>Figura 35 - Comparação entre os modos normais de vibração de respiração do octaedro BO_6 em perovskitas complexas ordenadas com razões: (a) 1:1 (simetria $Fm\bar{3}m$) e (b) 1:2 (simetria $P\bar{3}c1$).</i>	66
<i>Figura 36 - Espectros Raman em função da temperatura para a amostra de $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.</i>	68
<i>Figura 37 - Espectros Raman para as amostras de $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ obtidos à temperatura ambiente.</i>	69
<i>Figura 38 - Evolução das intensidades dos modos observados em 307, 358 e 380 cm^{-1} com a temperatura.</i>	70
<i>Figura 39 - Espectros Raman em função da temperatura para a amostra de $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.</i>	71
<i>Figura 40 - (a) Espectro Raman a temperatura das amostras de $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (CNN), $Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (CNT), $Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (SNN) e $Sr(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (SNT). Os espectros das amostras de $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BNN) e $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BNT) são mostrados também para fins de comparação. (b) Realce da região onde estão contidos os modos característicos do ordenamento 1:2.</i>	73

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Posições cristalográficas da perovskita ideal ABX_3</i>	4
<i>Tabela 2 - Proporção das massas das fases encontradas na amostra de $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$</i>	56
<i>Tabela 3 - Proporção das massas das fases encontradas na amostra de $Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$</i>	56
<i>Tabela 4 - Proporção de massas das fases encontradas na amostra de $Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$</i>	57
<i>Tabela 5 - Proporção de massas das fases identificadas na amostra de $Sr(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$</i>	58
<i>Tabela 6 - Proporção de massas das fases identificadas nas amostras de $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$</i>	61
<i>Tabela 7 - Detalhamento das estruturas perovskitas das fases desejadas onde: CNN é $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, CNT é $Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, SNN é $Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, SNT é $Sr(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, BNN é $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e BNT é $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$</i>	61
<i>Tabela 8 - Coordenadas fracionárias dos átomos ocupando cada um dos sítios cristalográficos nas células unitárias hexagonais das perovskitas complexas investigadas com ordenamento 1:2 e grupo espacial $P\bar{3}m1$</i>	62
<i>Tabela 9 - A análise do grupo fator D_{3d}, para as perovskitas ordenadas 1:2, em termos das representações irredutíveis para o centro da zona de Brillouin</i>	62
<i>Tabela 10 - Distribuição de modos vibracionais para as perovskitas ordenadas 1:2</i>	63

*Tabela 11 - Classificação dos modos observados no espectro Raman das amostras de $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ para a temperatura ambiente.*_____ 65

*Tabela 12 – Modos observados para as amostras com fases extras. Os modos das amostras de $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ e $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ são mostrados também para fins de comparação, onde: CNN é $Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, CNT é $Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, SNN é $Sr(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, SNT é $Sr(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, BNN é $Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e BNT é $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.*_____ 74

1 Introdução

Materiais com estruturas derivadas da estrutura perovskita têm sido largamente empregados na confecção de dispositivos. Vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétrico e piroelétrico, matriz de lasers, cerâmicas transparentes, chaveadores eletroópticos, geradores de segundo harmônicos etc [1].

A substituição do íon B em compostos do tipo perovskita ABO_3 por dois íons B' e B'' , cujas valências podem ser diferentes, tem sido uma importante ferramenta para o incremento do número de perovskitas conhecidas e da diversidade das propriedades físicas desses compostos, a qual tem sido fator determinante na larga aplicação desses compostos. A substituição, geralmente, é obtida nas razões de 1:1 e 1:2. No caso da razão 1:1 as aplicações mais comuns são como dispositivos dielétricos para microondas [2-6]. Ainda para a razão 1:1, a estrutura cristalina normalmente adota um ordenamento na distribuição dos íons B' e B'' nos sítios octaédrais, o qual ocorre de forma alternada ao longo dos eixos cristalinos. Para as perovskitas de razão 1:2 há várias aplicações, mas pode-se salientar sua aplicabilidade como ressonadores em microondas devido sua alta constante dielétrica e baixa perda [7-12] e o extensamente investigado efeito relaxor [13-17]. A caracterização elétrica desses sistemas é intensa na literatura, mas praticamente toda essa investigação ocorre para frequências associadas à região de microondas [18-21]. Entretanto, efeitos interessantes como ferroeletricidade e relaxor tem sido observados em compósitos envolvendo esse tipo de sistema [13,22].

A estequiometria das perovskitas investigadas, $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, tem importância, de uma forma geral, como protótipo das perovskitas relaxoras, as quais compõem uma família de compostos de estequiometria $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$ que possuem constante dielétrica extraordinariamente grande e propriedades bem diferentes dos ferroelétricos usuais [1,14,15,23,24].

As aplicações tecnológicas desses materiais estão relacionadas, principalmente, ao caráter ferroelétrico de suas perovskitas matrizes, no caso das perovskitas com bário e cálcio ($BaTiO_3$ e $CaTiO_3$) e à paraeletricidade no caso das perovskitas com estrôncio ($SrTiO_3$), que lhes tornam aplicáveis como dispositivos de microondas ajustáveis, garantindo, dessa forma, propriedades desejáveis em componentes primários de toda indústria de telecomunicações [1,25].

A estrutura perovskita ordenada com estequiometria $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ e proporção 1:2 apresenta exemplares com grande fator de qualidade ($Q > 10000$ à 10 GHz) e altas constantes dielétricas ($\epsilon \approx 30$) [3], assim como um baixo coeficiente de temperatura para a frequência de ressonância (τ_f) [26], tornando-as materiais muito viáveis para aplicações em ressonadores dielétricos.

Comparativamente, as perovskitas de bário apresentam valores de constante dielétrica e fator de qualidade maiores que os das perovskitas de estrôncio e cálcio, porém seus coeficientes de temperatura (τ_f) assumem valores positivos, enquanto que para as perovskitas de estrôncio e cálcio esses valores são negativos, ocasionando instabilidades nas propriedades físicas dos ressonadores dielétricos feitos a partir desses materiais [27,28].

Estudos têm sido realizados a fim de correlacionar esse coeficiente aos parâmetros intrínsecos relacionados à estrutura na tentativa de criar um critério para a síntese de materiais com τ_f pré-definido [27,29-31]. Entretanto, ainda assim as correlações ainda não estão bem entendidas e os valores obtidos para τ_f ainda são empíricos.

As inúmeras possibilidades de manipulação através da simples substituição de átomos na estrutura das perovskitas lhes conferem uma imensa gama de aplicações e desconstrói facilmente o comumente difundido, desgastado e errôneo pensamento de que as propriedades estruturais e geometria das redes são suficientes para determinar completamente as propriedades de um composto, independentemente da base de átomos constituintes [1]. Discutiremos a seguir as perovskitas de forma mais detalhada.

1.1 Perovskitas

A família das perovskitas simples possui estequiometria ABX_3 . A perovskita pertence ao grupo espacial cúbico ($O_h^1 - Pm\bar{3}m$), com uma fórmula por célula unitária ($Z=1$). Podemos visualizar a estrutura cristalina com o cátion A ou com o cátion B na origem da célula unitária. No primeiro caso, o íon metálico menor (B) localiza-se dentro de um octaedro formado pelos íons ametálicos (X), estando este octaedro circunscrito no cubo formado pelos íons metálicos maiores (A). Logo, os átomos componentes dos vértices do octaedro estão contidos nos

centros das faces do cubo, como mostrado na Figura 1. As posições cristalográficas da perovskita ideal ABX_3 estão dispostas na Tabela 1.

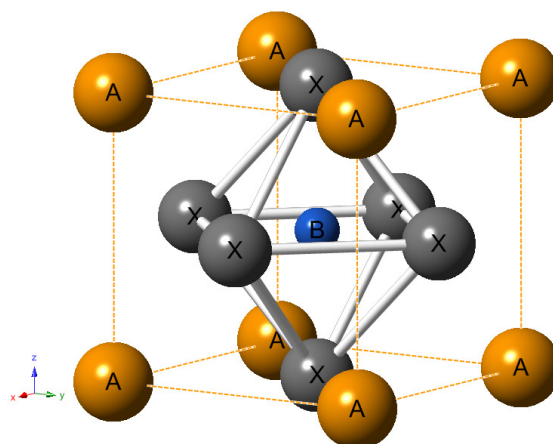


Figura 1 - Estrutura da perovskita ideal

Tabela 1 - Posições cristalográficas da perovskita ideal ABX_3

Íon	Sítio de Wyckoff	Simetria	Coordendas Fracionárias
A	1a	m3m	(0, 0, 0)
B	1b	m3m	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
X	3c	4/mmm	(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$); ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)

A outra maneira de definir a estrutura da perovskita é considerar o cátion B na origem e o cátion A no centro do cubo, conforme mostra a Figura 2. Desta maneira podemos visualizar os octaedros BX_6 compartilhando seus vértices formando um arranjo tridimensional que possui grandes cavidades dodecaedrais ocupadas pelos íons A o qual é coordenado pelos doze íons X mais próximos que se localizam nos vértices dos octaedros, como mostra a Figura 3. Tal perspectiva é útil para estudar as rotações dos octaedros e como elas se relacionam entre si, como veremos posteriormente.

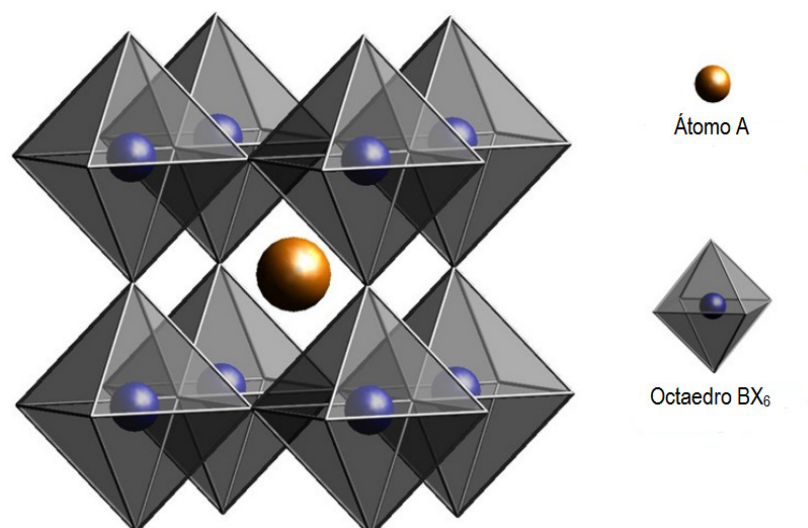


Figura 2 - Estrutura da perovskita ideal com destaque para os octaedros em torno do íon A, adaptado de Figueiredo [32].

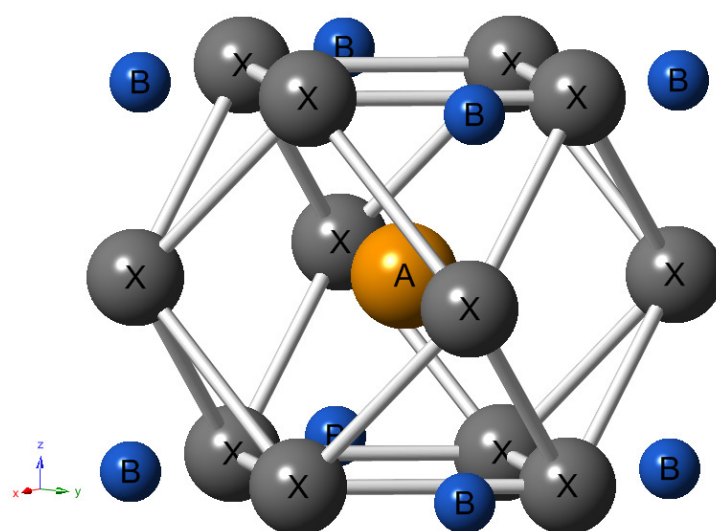


Figura 3 – Vista do poliedro em torno do íon A na estrutura perovskita.

Segundo a classificação de Megaw [33], a estrutura perovskita ideal é chamada de aristotípica devido a sua alta simetria, podendo originar outras estruturas a partir da redução de sua simetria. Essas estruturas de menor simetria derivadas da estrutura aristotípica são chamadas de heptotípicas e podem ser alcançadas através de variações de parâmetros termodinâmicos como temperatura

e pressão. A observação das estruturas heptotípicas está intimamente relacionada ao fator de tolerância definido por Goldschmidt [34].

Por muito tempo, as perovskitas permaneceram como curiosidades mineralógicas da química cristalina até que Goldschmidt [34] passou a sintetizar e estudar uma grande variedade de perovskitas, dentre elas o BaTiO_3 , determinando as estruturas cristalinas de cada fase com uma incrível precisão para a época. Isso lhe permitiu formular princípios que até hoje são fundamentais para a síntese de qualquer material [1]:

- O raio do íon é fundamental para a estrutura;
- A razão entre os raios do cátion e do ânion ($\frac{R_c}{R_a}$) determina a coordenação do cátion;
- O empacotamento do poliedro de coordenação obedece a regras simples, estas regras foram posteriormente explicitadas por Pauling [35].

Essas idéias foram base para que Goldschmidt [34] definisse o fator de tolerância das perovskitas o qual é a medida da distorção de uma estrutura heptotípica em relação à aristotípica, ou seja, ele estima quanto os raios envolvidos na estrutura podem diferir do ideal sem destruir a estrutura perovskita. Usualmente, a estrutura perovskita é formada quando o fator de tolerância está entre 0,8 e 1,0. Tais distorções ocorrem para aliviar as tensões nas ligações A-X e B-X [1]. Assim, o fator de tolerância é calculado mediante valores empíricos de raios iônicos para condições específicas de temperatura e pressão. Matematicamente, foi definido por Goldschmidt [34] como:

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

Onde R_A , R_B e R_X são, respectivamente, os raios iônicos dos átomos formadores da perovskita ABX_3 .

1.1.1 Classificação de Glazer

Nas situações mais realísticas, grande parte das perovskitas apresenta distorções estruturais que as fazem cristalizar em uma estrutura heptotípica. Os principais mecanismos responsáveis por essa diminuição da simetria são: rotações e distorções nos octaedros e deslocamento dos íons dentro dos octaedros [36].

Geralmente, são as rotações dos octaedros BX_6 o efeito de maior importância para a quebra da simetria aristotípica. Os octaedros BX_6 têm seu movimento limitado pelo vínculo de compartilhamento dos vértices, o quê reduz o número de estruturas heptotípicas possíveis. Essas simetrias foram primeiramente investigadas por Glazer [36,37], que descreveu as distorções provocadas pelos octaedros encontrando um total de 23 possíveis estruturas. Tal estudo deu origem a uma notação, hoje bastante difundida, que leva seu nome e representa as rotações octaedrais em torno dos eixos cristalográficos.

Nesta notação, as rotações em torno de cada eixo são expressas por dois parâmetros: o primeiro, representado por uma letra, indica a magnitude da rotação sobre os eixos $[100]$, $[010]$ e $[001]$, já o segundo parâmetro, representado pelos símbolos +, - e 0, indicam se estas rotações ocorreram em fase (+), fora de

fase (-), e se não houve rotação (0), respectivamente, em relação às camadas de octaedros adjacentes. Assim, a notação $a^+a^+c^-$, por exemplo, indica rotações em fases e magnitudes iguais sobre os eixos $[100]$, $[010]$ e uma de magnitude diferente e fora de fase sobre o eixo $[001]$. A Figura 4 ilustra rotações octaedrais fora de fase, Figura 4a, e em fase, Figura 4b:

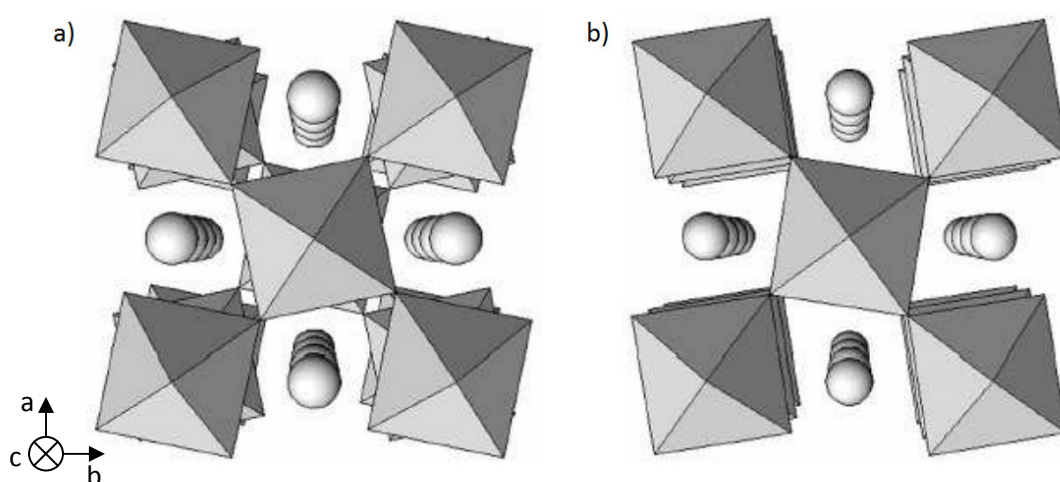


Figura 4 – Projeções de duas células unitárias ao longo do eixo c representando os sistemas de rotações $a^+a^+c^-$ (a) e $a^+a^+c^+$ (b).

1.1.2 Perovskitas Complexas

Podemos também, combinar íons de tamanhos diferentes (B' e B'') nos sítios B da estrutura perovskita a fim de modificar e manipular suas propriedades físico-químicas dando origem ao que chamamos de perovskitas complexas. A substituição no sítio B por íons heterovalentes (B' e B'') aumenta consideravelmente o número de compostos e estruturas cristalinas possíveis, assim como a variedade de aplicações.

Perovskitas complexas desordenadas, ou seja, quando os íons B' e B'' são aleatoriamente distribuídos no sítio B, apresentam simetria aristotípica cúbica

pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$. A partir das rotações dos octaedros da estrutura aristotípica pode originar 14 estruturas heptotípicas, que são relacionadas por transições de fase de primeira e segunda ordem que obedecem critérios da teoria de Landau-Lifshitz [38], conforme podemos ver na Figura 5. As linhas tracejadas representam as transições de fase de primeira ordem e as cheias, de segunda ordem.

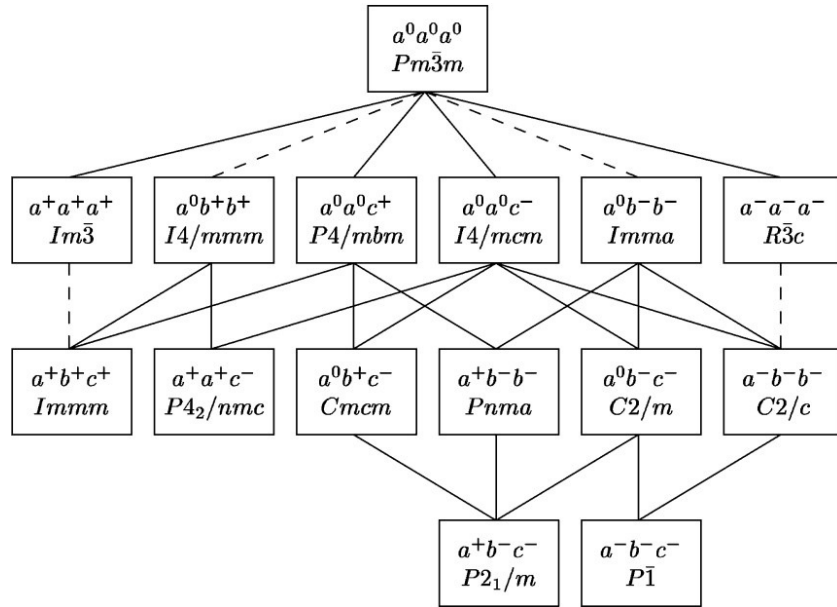


Figura 5 – Simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira e segunda ordens

Quando os íons B' e B'' estão ordenadamente distribuídos no sítio B, várias razões de distribuição são obtidas entre os íons B' e B'' , tais como a alternância de um cátion B' e um cátion B'' (ordem 1:1) e a alternância de um cátion B' a cada dois cátions B'' (ordem 1:2). Na primeira (1:1), ocorre uma distribuição alternada de íons B' e B'' nos sítios antes ocupados por B ao longo dos eixos cristalinos, conforme ilustra a Figura 6. Este tipo de ordenamento é amplamente conhecido como ordenamento NaCl, representando-se estequiometricamente como $A_2B'B''X_6$

e possuindo simetria aristotípica cúbica $Fm\bar{3}m$. Nesse caso o fator de tolerância é escrito como:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} \left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} + R_X \right)} \quad (1.2)$$

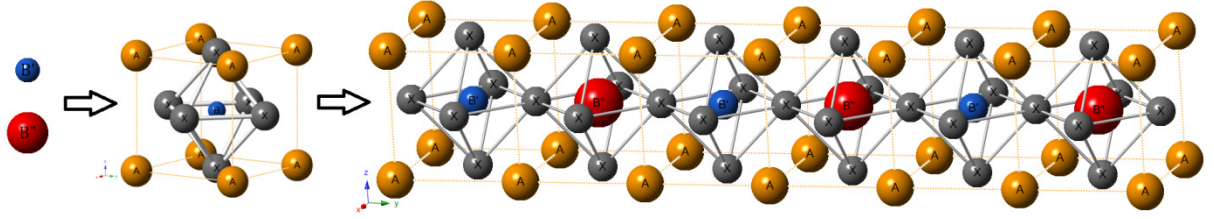


Figura 6 – Substituições no sítio B dando origem à perovskita complexa 1:1.

Na Figura 7 temos as relações de grupo e subgrupo, mediante transições de fase de primeira e segunda ordem, segundo critérios de Landau-Lifshitz [38], para as perovskitas com ordenamento 1:1. As linhas tracejadas representam as transições de fase de primeira ordem e as cheias, de segunda ordem.

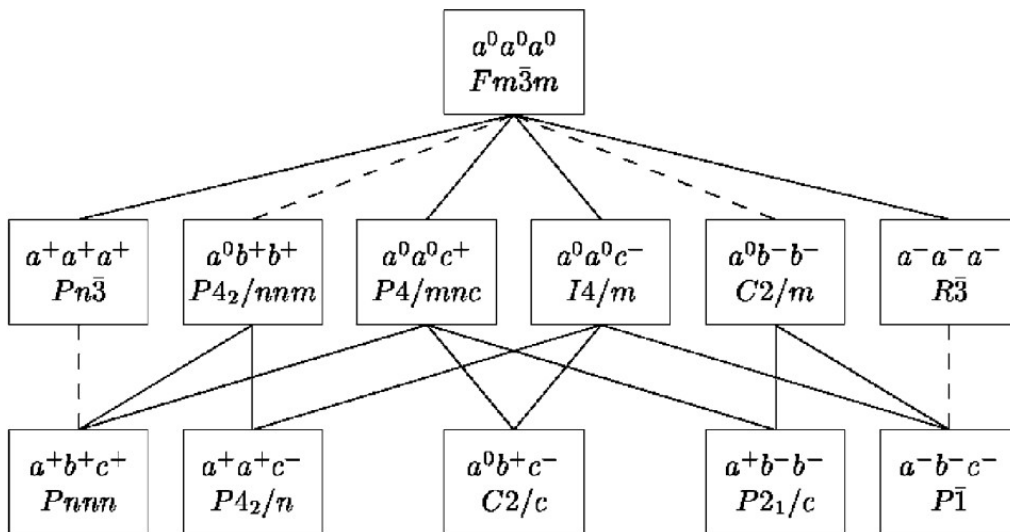


Figura 7 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$.

Para a segunda razão de ordenamento (1:2), o ordenamento se dá pela alternância de um íon B' a cada dois íons B'' ao longo do eixo [111] da célula cúbica, como mostra a Figura 8. Logo sua estequiometria é $A_3B'B_2''X_9$. Esses compostos ordenados na proporção 1:2 adotam simetria aristotípica trigonal $P\bar{3}m1$ devido à distorção romboédrica ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ da célula cúbica em conjunto com um sutil aumento de volume [39]. O fator de tolerância para as perovskitas duplas ordenadas na proporção 1:2 é redefinido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A + R_X}{\left(\frac{R_{B'} + 2R_{B''}}{3} + R_X \right)} \quad (1.3)$$

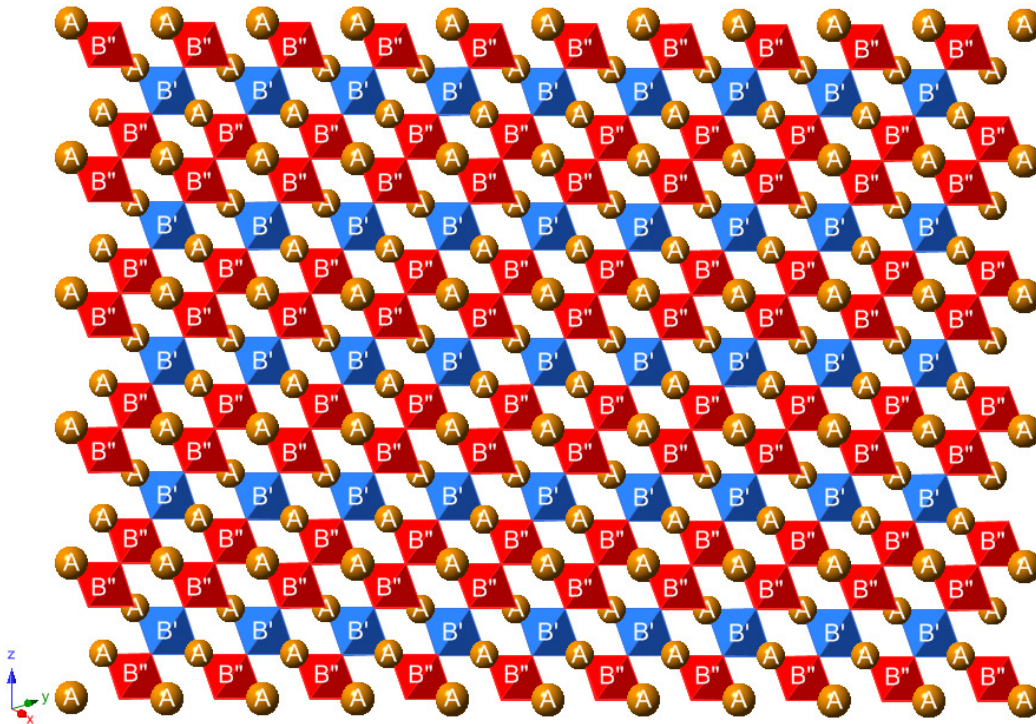


Figura 8 – Ordenamento dos octaedros dos íons B' e B'' ao longo da direção do eixo [111].

Na Figura 9 encontramos as relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica, $P\bar{3}m1$, mediante transições de fase de primeira e segunda ordem segundo critérios de Landau-Lifshitz [38], das perovskitas complexas com ordenamento 1:2. As linhas tracejadas representam as transições de fase de primeira ordem e as cheias, de segunda ordem.

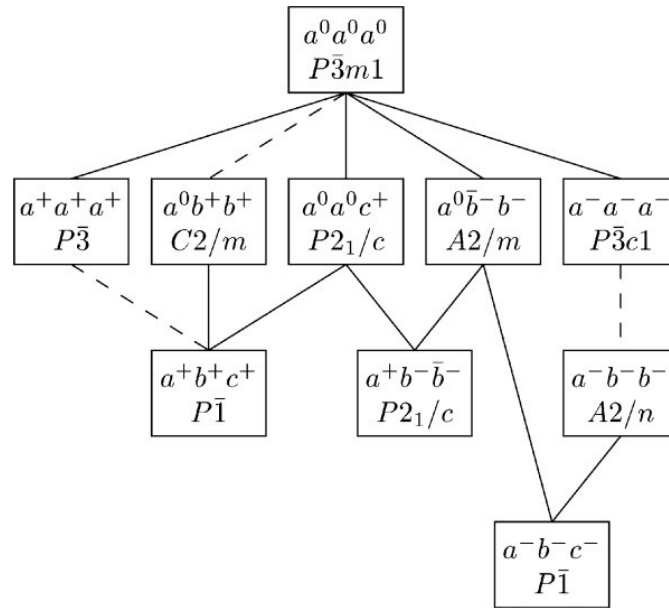


Figura 9 - Relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $P\bar{3}m1$.

1.1.3 Sobre as perovskitas de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}''=\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$

Neste trabalho serão investigadas as perovskitas duplas ordenadas de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{A}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}''=\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ pertencentes à família de compostos de fórmula geral $A(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ que obedecem à razão de ordenamento 1:2 e são derivadas de estequiometrias do tipo $\text{CaBO}_3, \text{SrBO}_3, \text{BaBO}_3$, respectivamente, através da ocupação dos sítios B por íons

heterovalentes Nb^{5+} e Ta^{5+} . Os sítios B' são ocupados por átomos de níquel e os sítios B'' são ocupados por nióbio ou o tântalo, enquanto que os sítios A são ocupados por cálcio, estrôncio ou bário.

Os primeiros registros das sínteses de tais compostos datam de meados da década de 1950 e 1960 [40-45]. As sínteses ocorreram através do método cerâmico convencional motivadas pela tentativa de entender o ordenamento 1:2 de longo alcance desses compostos, porém os dados cristalográficos dessas perovskitas foram apenas parcialmente tabelados [46]. Em 2004 as perovskitas de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ tiveram seus dados cristalográficos compilados por Lufaso [25].

As perovskitas investigadas têm simetria pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$, que possui célula unitária hexagonal (ou romboédrica). A célula unitária hexagonal possui 15 átomos por célula, conforme podemos ver na Figura 10. A estrutura ordenada adota simetria trigonal ($P\bar{3}m1$) devido às distorções ao longo da direção [111] da célula cúbica, combinadas a um sutil aumento de volume [39].

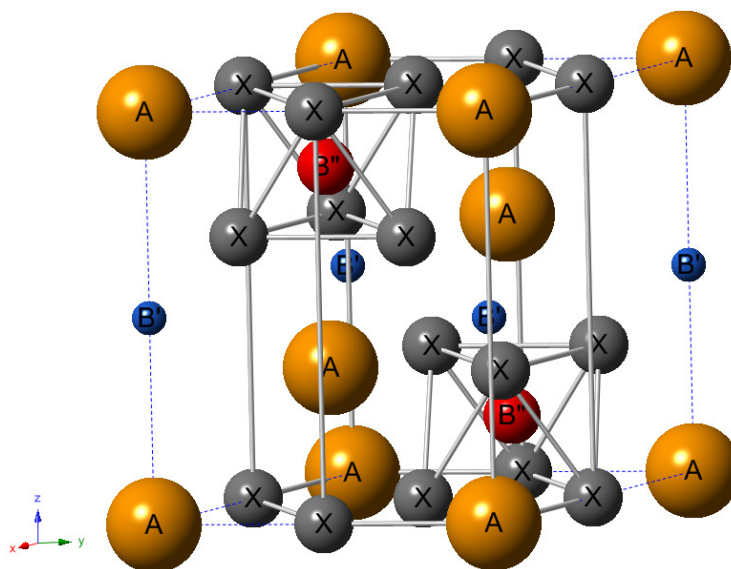


Figura 10 - Célula unitária hexagonal adotada por perovskitas com ordenamento 1:2 de simetria trigonal $P\bar{3}m1$.

Esses compostos sofrem um pequeno deslocamento dos átomos centrais dos octaedros $B''O_6$, como mostra a Figura 11. Isso é causado, em geral, devido à valência dos cátions que possuem orbital d^0 , por exemplo Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} . Esse orbital altamente energético é acompanhado de outros orbitais d^0 um pouco menos energéticos capazes de se misturar aos orbitais p do oxigênio que já estão preenchidos, resultando no aparecimento de configurações eletrônicas de energia bastante próximas. Para eliminar as degenerescências mais próximas e atingir a configuração de menor energia, o octaedro se distorce espontaneamente causando o deslocamento dos átomos centrais aliviando as tensões estruturais resultantes da acomodação de dois íons de diferentes tamanhos e cargas. Esse efeito é o conhecido Efeito Jahn-Teller de segunda ordem. [25,47-49]

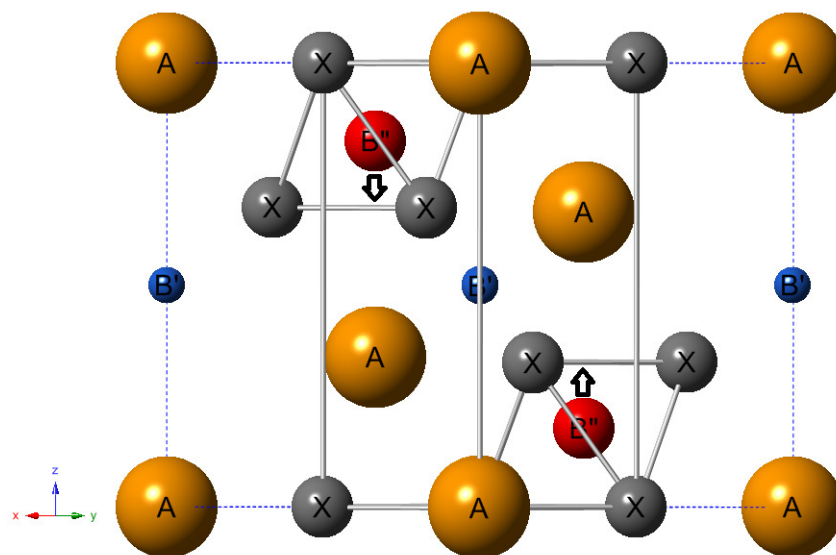


Figura 11 - Vista dos átomos B deslocados do centro dos octaedros

Motivados pelo grande interesse no estudo dos ressonadores dielétricos este trabalho tem como objetivos: sintetizar as fases de perovskitas $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ mediante Método Cerâmico com utilização de moagem de baixas energias, identificar as fases desejadas através da Difractometria de raios X, refinar os dados cristalográficos das fases obtidas através do Método de Rietveld e utilizar a Espectroscopia Raman para caracterizar vibracionalmente as amostras realizando a classificação dos modos observados.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo iremos discutir sucintamente os fundamentos e aspectos teóricos relacionados à síntese por método cerâmico, difração de raios X, Método de Rietveld e o espalhamento Raman a fim de embasar posteriormente a análise de nossos resultados.

2.1 Síntese e Método Cerâmico

As origens da fabricação de materiais remontam à antiguidade, quando ainda que por acaso, ou acidente, descobriu-se a fundição de ferro. A partir daí, o desenvolvimento da área foi motivado pelo interesse humano de produzir materiais melhores para as mais variadas aplicações. Entretanto, só recentemente esse ramo da ciência se organizou formalmente no que conhecemos como ciência de materiais.

O método de preparação de um composto tem importância central na ciência de materiais, e é alvo de constante aperfeiçoamento e inovação, o que nos garante uma riquíssima gama de processos de síntese e desenvolvimento de novos materiais cada vez mais específicos às suas aplicabilidades. Levando em consideração esse panorama, vamos abordar, sucintamente, neste trabalho um dos métodos mais simples, importantes e largamente utilizados na ciência de materiais: o método cerâmico. Mais detalhes podem ser obtidos nas referências

[50,51]. Este método ganhou importância graças à sua simplicidade de execução e por possibilitar a obtenção de materiais com propriedades notórias. Como exemplo disso tem-se a síntese do primeiro supercondutor de altas temperaturas feita através deste método [52].

De forma geral, uma cerâmica é um composto formado por pelo menos um metal e um ametal. Assim, o método cerâmico consiste em misturar pelo menos dois reagentes sólidos e aquecê-los. A reação de estado sólido acontece da seguinte forma. Os grãos dos óxidos reagentes entram em contato, a camada atômica mais externa de cada grão reage com a outra formando uma primeira camada atômica do composto, a partir daí os íons presentes nos reagentes movem-se de seus respectivos sítios, difundindo-se através da estrutura cristalina, atravessando inclusive a primeira camada atômica de composto formada. Logo, a reação torna-se progressivamente mais difícil, pois os íons têm que percorrer distâncias cada vez maiores, atravessando a camada de composto cada vez mais espessa.

Em geral, os íons dos reagentes têm de escapar de estruturas com alto fator de empacotamento o que gera uma grande dificuldade de mobilidade aos íons nas estruturas cristalinas originando baixíssimos coeficientes de difusão para os sólidos. Para se ter uma idéia, os coeficientes de difusão para os gases e líquidos são da ordem de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente, já para os sólidos são de $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$. Em média, a distância difundida por um íon em um líquido em um minuto é da ordem de 0,02 cm, já em um sólido a distância difundida seria da ordem de 0,1 Å [50,51]. Segundo Fisler e Cygan [53] o coeficiente de difusão tem a seguinte forma:

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

Onde E_a é a energia de ativação para a difusão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta, e se relaciona da seguinte forma com a distância difundida:

$$(\Delta x)^2 = 2Dt \quad (2.2)$$

Onde Δx é a distância difundida, t é o tempo e D é o coeficiente de difusão.

Assim a difusão do íon implica na superação de uma barreira de energia e apresenta uma dependência da temperatura tipo Arrhenius. Usamos aqui a constante dos gases (R) em vez da constante de Boltzmann (K_B), visto que estamos nos referindo à energia de ativação dada em termos de moles (J/mol) e não de moléculas (J/molécula).

Devido à baixíssima taxa de reação, são empregadas diversas técnicas de otimização da velocidade da reação, tais como: moagem, pastilhamento, utilização de altas temperaturas, utilização de solventes sólidos e a indução de formação de defeitos de Schottky nos reagentes. Fora isso, é necessário ter grande cuidado quanto à volatilidade dos mesmos em altas temperaturas, às atmosferas envolvidas, aos solventes utilizados e recipientes de contenção das amostras, assim como também é preciso evitar ao máximo a contaminação dos reagentes, visto que não há método de purificação de produtos sólidos após a síntese.

Nota-se que a forma mais óbvia de aumento do coeficiente de difusão é a utilização de altas temperaturas, porém essa solução simples demanda grandes quantidades de energia, já que as temperaturas necessárias para a obtenção de um aumento significativo do coeficiente de difusão são tipicamente da ordem de

1000°C, o que torna o processo muito dispendioso principalmente do ponto de vista industrial.

Tendo em vista as dificuldades da difusão dos íons na rede cristalina, algumas técnicas tornam-se recorrentes no aumento da velocidade da reação. A moagem, por exemplo, tem a função de reduzir o tamanho da partícula envolvida na reação a fim de diminuir a distância que os íons terão de percorrer até reagirem, além de promover a liberação de novas superfícies de contato entre as partículas, a homogeneização do tamanho dos grãos e a mistura dos mesmos. Os aparatos envolvidos na moagem podem ser de um simples pilão a um moinho de bolas de altas energias capaz, em tempo suficientemente longo, de sintetizar até mesmo amostras nanométricas. Contudo, essa técnica pode ocasionar a contaminação da amostra com o ferro das esferas ou paredes do porta-amostra devido à trituração violenta dos reagentes [54].

Assim como a moagem, o pastilhamento também tem a intenção de diminuir a distância de difusão do íon necessária à reação de síntese, porém utilizando outro viés. Trata-se, simplesmente, da compressão dos reagentes em uma pastilha para que os grãos fiquem os mais próximos possíveis reduzindo os buracos entre eles, durante esse processo é comum fazer-se uso de ligantes que proporcionam um melhor agregamento da pastilha. O pastilhamento quando utilizado em conjunto com a moagem promove uma redução significativa nas distâncias interatômicas relacionadas à reação. Soma-se a isso a calcinação da pastilha a temperaturas acima dos 1000°C durante várias horas a fim de aumentar o coeficiente de difusão dos íons e promover seu transporte de forma mais rápida.

A calcinação dos óxidos é responsável pela primeira formação do produto desejado, em seguida realiza-se uma moagem a fim de liberar novas superfícies para a reação. Repetindo o processo algumas vezes adquirimos uma proporção razoável de produto, então, afim de densificar a amostra, submetemo-la à sinterização por muitas horas para aglutinação (coalescência) dos grãos de produto. Microscopicamente, ocorrerá a formação de pontes entre os grãos de produto, conhecidas como "pescoços", garantindo uma maior densidade do mesmo.

Porém, ao se trabalhar com temperaturas tão altas deve-se observar a volatilidade dos reagentes com relação aos cadinhos, portas-amostras e atmosferas envolvidos, tendo em mente que possíveis reações indesejadas podem ocorrer nesse patamar de temperatura. Geralmente, para a síntese de óxidos, usam-se recipientes feitos de materiais inertes como alumina, sílica e platina.

Outro detalhe importante refere-se ao próprio forno, dá-se preferência, quando possível, ao aquecimento através de microondas ao invés do forno de resistência, visto que as microondas aquecem a amostra por inteiro sem o surgimento de gradientes de temperatura, ao contrário do que acontece no forno de resistência.

A junção desses três processos: moagem, pastilhamento e calcinação, formam um ciclo, que se repetido várias vezes e com o devido cuidado acerca da contaminação, gera uma amostra com alto grau de pureza.

Todavia, a execução de ciclos longos e cuidadosos como esses requer um gasto considerável de tempo e energia, além de grande preocupação com possíveis

contaminações da amostra. Para diminuir a necessidade de uma grande quantidade de ciclos podemos fazer uso de duas técnicas mais refinadas: a indução de defeitos de Schottky nos reagentes e a introdução de solventes sólidos.

Os defeitos de Schottky são vacâncias na estrutura cristalina do material que podem ser utilizadas convenientemente pelos íons para facilitar sua difusão, na verdade muitos modelos de condutividade iônica baseiam-se nesses defeitos para explicar o transporte de carga, através do salto dos íons (mecanismo de hopping) para dentro das vacâncias propiciando um aumento de mobilidade [55]. Então, se induzirmos a formação de vacâncias durante o processo de fabricação dos reagentes aumentaremos, intrinsecamente, o coeficiente de difusão mediante o aumento da mobilidade dos íons, pois esses utilizarão as vacâncias para se difundir mais rapidamente.

Num aspecto mais macroscópico, podemos utilizar os chamados solventes sólidos, que são, geralmente, sais inertes com ponto de fusão sempre menor que dos reagentes, e quando adicionados à mistura, pastilhados e aquecidos funcionam como "lubrificantes" entre os grãos a fim de facilitar o contato entre as superfícies da maior quantidade possível de grãos. Contudo, a escolha do solvente mais apropriado para cada reação é, atualmente, um processo empírico [51].

Depois de usadas todas essas técnicas de otimização do tempo de reação, observando-se sempre o cuidado quanto à contaminação, reduziremos acentuadamente a necessidade de um grande número de ciclos para uma síntese satisfatória, restringindo assim o uso de um número grande de ciclos à escolha do grau de pureza da amostra propriamente dita.

2.2 Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas que variam desde a região dos raios gama ($0,1 \text{ \AA}$) até a região do ultravioleta ($700 \text{ \AA}$), cujas propriedades foram primeiramente descritas por Röntgen em 1896 [56], sendo que o intervalo de comprimentos de ondas utilizados na cristalografia varia de $0,4 \text{ \AA}$ até $2,5 \text{ \AA}$.

Posteriormente, em 1913 Bragg e von Laue usaram padrões de difração de raios X para determinar a estrutura do NaCl, KCl, KBr e KI. Com isso, a natureza eletromagnética dos raios X bem como sua importância na análise de estruturas cristalinas foram definitivamente explicitadas [57].

Em 1912, Bragg notara a semelhança entre difração e reflexão ordinária e deduziu uma equação simples que trata a difração como uma "reflexão" da radiação eletromagnética por planos da rede cristalina. Para melhor entender consideremos a Figura 12. Considerando que raios X incidentes em um par de planos paralelos P_1 e P_2 separados por uma distância d fazem um ângulo θ com esses planos, eventuais elétrons localizados no ponto de incidência O e C vibrarão sob influência do campo elétrico oscilante do feixe de raios X e ao vibrarem irradiarão em todas as direções. Em particular, para as direções nas quais os raios paralelos 1' e 2' emergem, como se fossem refletidos pelos planos a um ângulo θ , ocorrerá um máximo de intensidade se as ondas refletidas estiverem em fase.

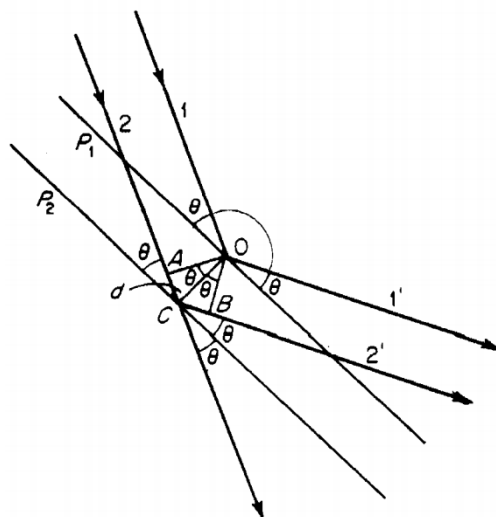


Figura 12 - Representação esquemática da reflexão dos raios X em dois planos cristalinos [58].

Relacionando as perpendiculares de $\overline{OA}$ e $\overline{OB}$, podemos ver que $A\hat{O}C = B\hat{O}C = \theta$, então, $\overline{AC} = \overline{BC}$, e as ondas do raio 2' estarão em fase com as do raio 1' se $\overline{AC} + \overline{CB}$ for um número inteiro de comprimentos de onda (λ). Sendo $\overline{AC}/d = \text{sen}\theta$ e n um número inteiro de comprimentos de onda, Bragg mostrou que:

$$2d \cdot \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Discutimos apenas a reflexão de dois planos, neste caso os máximos de difração são pouco definidos e são observados até mesmo com grandes desvios em θ , porém, em cristais, onde milhares de planos atômicos compõem um cristal macroscópico, essas condições são mais rigorosamente cumpridas e os máximos de difração serão bem definidos apenas para valores muito próximos de θ [58].

2.2.1 Geração dos Raios X

A geração de raios X, na sua forma mais amplamente utilizada, é realizada em tubos de vidro sob vácuo. Esses tubos possuem um filamento, geralmente de

tungstênio (W), que é utilizado como cátodo, o qual é submetido a uma diferença de potencial gerando uma corrente elétrica de feixes de elétrons acelerados em direção a um ânodo metálico tais como cobalto, ferro, cobre e cromo. Depois de bombardeado pelos elétrons do cátodo, o ânodo emite raios X, esse processo é explicitado na Figura 13. Esse processo aquece muito o ânodo que precisa ser resfriado continuamente com água.

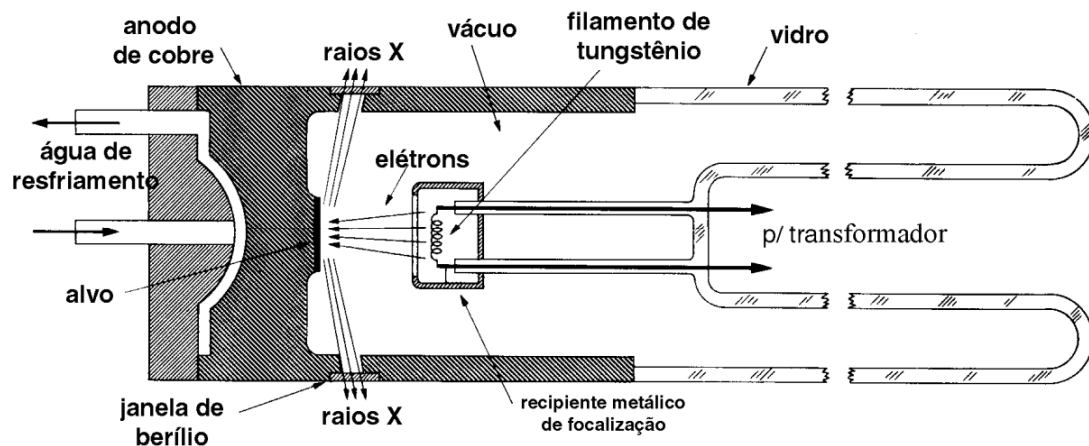


Figura 13 - Perspectiva longitudinal de um tubo de Raios X convencional [59].

A geração de raios X é realizada, então, pela colisão dos elétrons acelerados oriundos do cátodo com os elétrons localizados nos átomos do ânodo. Logo, como mostrado na Figura 14, os elétrons do ânodo são bombardeados (I) e arrancados de suas camadas (II). Assim, suas vacâncias são preenchidas por outros elétrons, de maior energia, advindos de camadas mais externas e o excesso de energia potencial na sua camada é eliminado na forma de fótons de raios X (III), permitindo ao átomo atingir a configuração de menor energia (IV) [59].

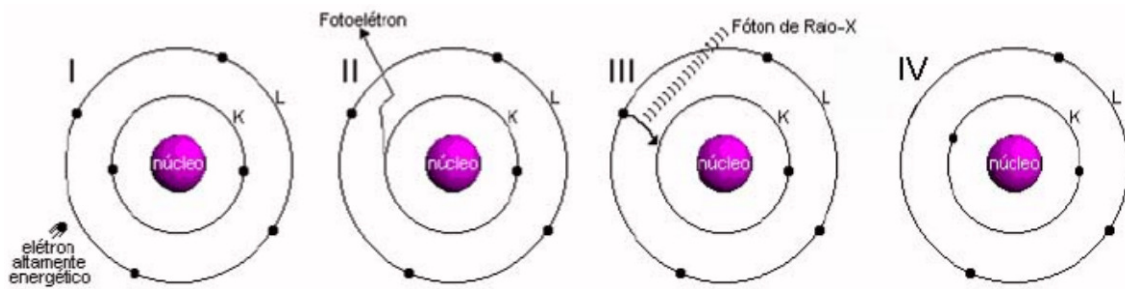


Figura 14 - Origem atômica dos raios X [60].

O espectro da radiação gerada a partir do bombardeamento do ânodo não é monocromático, também são gerados raios X de energia não-específica respectivos ao espectro contínuo emitido pelo tubo catódico assim como radiação característica do material usado como ânodo (linhas K_α , K_β etc.). Na Figura 15 podemos observar o espectro contínuo de um ânodo de molibdênio assim como as linhas características K_α e K_β .

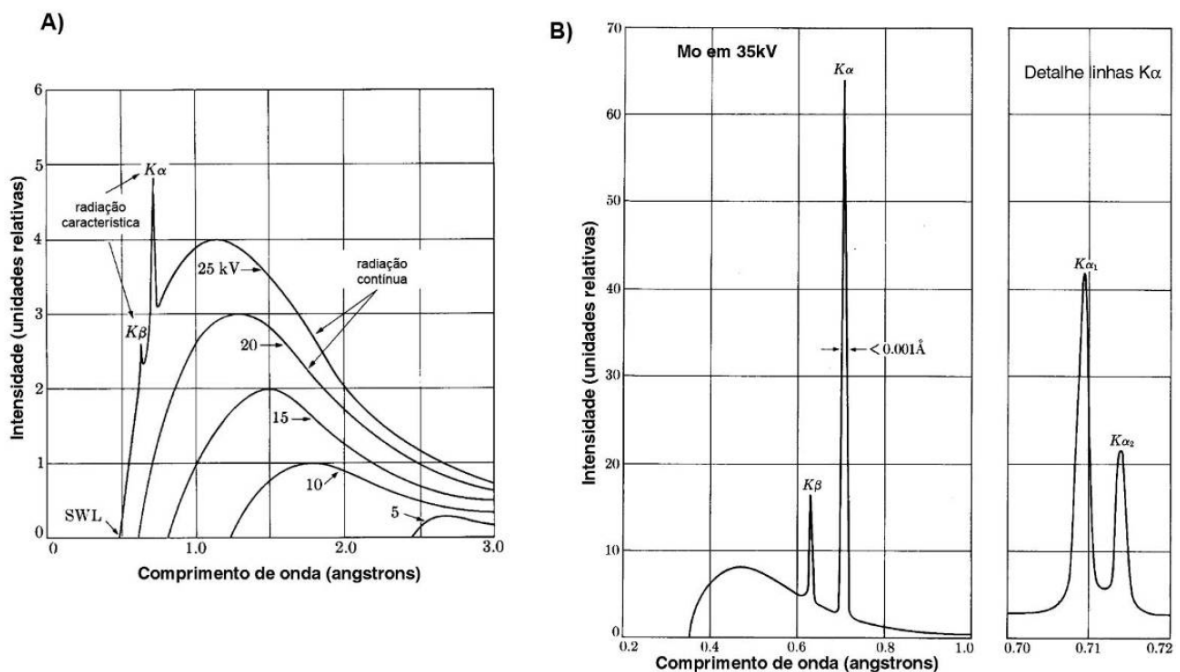


Figura 15 - Espectros de raios X contínuo (A). e característico para o molibdênio à 35kV (B). À direita em (B) o detalhamento do duplete $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ referentes à linha K_α [59].

Tendo em vista que a radiação desejada na difração de raios X é monocromática, como mostra a lei de Bragg, e de grande intensidade na forma da linha K_{α} , faz-se necessário a utilização de filtros para a eliminação da radiação da linha K_{β} e outras, bem como do espectro contínuo emitido pelo tubo [61].

Os difratômetros de raios X são construídos a partir de goniômetros com braços movimentados por motores de passo de alta precisão que controlam a variação angular para que a radiação difratada seja capturada por um detector. Como resultado, o feixe difratado é expresso em termos de picos que se destacam da linha de base num gráfico que relaciona intensidade e varredura angular. Tal gráfico é denominado difratograma [59,62]. Cada pico do difratograma representa a difração dos raios X nos planos da estrutura cristalina das fases componentes da amostra. Logo, para amostras policristalinas os difratogramas são constituídos de picos estreitos e localizados em valores específicos de θ , aqueles que satisfazem as condições de difração para a Lei de Bragg discutida anteriormente.

2.2.2 Fatores que modificam os difratogramas

Inúmeros fatores de diferentes origens podem influenciar ou modificar, de forma muito relevante, os difratogramas característicos de cada amostra. Dentre essas modificações podemos citar: a intensidade, posição, perfil e largura dos picos de difração.

Propriedades inerentes ao material, fatores geométricos, instrumentais ou relacionados à preparação de amostras modificam determinantemente os difratogramas obtidos durante a difração de raios X e dificultam o trabalho de

análise quantitativa em muitos casos [59], podendo até mesmo torná-la impraticável. Esses aspectos foram extensivamente discutidos por Klug e Alexander [63] e Post e Bish [64] e alguns deles serão aqui sucintamente descritos para situar a problemática envolvida neste trabalho.

2.2.2.1 *Tamanho das partículas*

Klug e Alexander [63] investigaram o efeito da distribuição de tamanhos de partículas e concluíram que o erro da medida aumenta linearmente com o granulometria da amostra. Para Post e Bish [64] o tamanho ideal de partículas das amostras em pó a serem analisadas por difração de raios X é de no máximo 10 μm . O tamanho reduzido dessas partículas evita problemas como extinção, baixa estatística de partículas e microabsorção, assim como também influencia no grau de orientação preferencial da amostra. Por outro lado, partículas muito pequenas, obtidas, por exemplo, por moagem excessiva, causam alargamento dos picos devido à redução do tamanho dos cristalitos e produção de materiais amorfos na superfície o que modifica a linha de base dos difratogramas tornando-a não-linear podendo atrapalhar a resolução de picos menos intensos [59,62].

2.2.2.2 *Orientação Preferencial*

O efeito de orientação preferencial é capaz de favorecer os picos difratométricos de fases pouco predominantes bastando apenas para isso que elas estejam predominantemente concentradas na região de incidência dos raios X. Dessa forma, haverá um grande favorecimento da fase minoritária em detrimento

da fase majoritária o que distorcerá as intensidades relativas do difratograma obtido. Para esse efeito deve-se distribuir aleatoriamente a amostra dentro do porta-amostra garantindo uma estatística de grãos condizente com a realidade da amostra [59,62].

2.2.2.3 *Espessura da amostra*

Na difração de raios X é necessário que a radiação interaja com a amostra sem atravessá-la, logo se admite que a amostra tenha espessura infinita. Os parâmetros importantes para o cálculo da espessura mínima são o comprimento da trajetória e o coeficiente de absorção linear " μ ". A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada [59,62].

2.2.2.4 *Superfície da amostra*

Para ser analisada a amostra em pó deve ser arranjada de forma a ter uma superfície plana, sem rugosidades, curvaturas e inclinações. As rugosidades e curvaturas podem produzir desvios angulares e alargamentos assimétricos dos picos [62,64].

2.3 Método de Rietveld

O Método de Rietveld se baseia na simulação do difratograma de uma ou mais fases ideais permitindo o ajuste tanto dos parâmetros geométricos quanto cristalográficos das fases observadas na amostra. Com isso, é possível modelar o difratograma observado através do difratograma teórico e, a partir desse ajuste, extrair os parâmetros geométricos, cristalográficos, dentre outros, obtidos para as fases sintetizadas, assim como quantificar os desvios do padrão difratométrico ideal.

O Método de Rietveld analisa todo o difratograma e a partir das intensidades individuais de cada pico permite a determinação da proporção das fases da amostra através de comparações entre o espectro real e o espectro teórico simulado a partir da mistura hipotética das fases. A comparação é realizada ponto por ponto entre as intensidades individuais a cada passo angular e as diferenças entre o espectro experimental e o teórico são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados [62].

O procedimento de cálculo e modelagem do difratograma observado em termos do teórico é conhecido como Refinamento Rietveld. A idéia do Refinamento Rietveld é ajustar os parâmetros utilizados na geração do padrão teórico para que sejam os mais próximos do padrão experimental contabilizando-se também a contribuição do background e a sobreposição dos picos de todas as fases presentes na amostra. Para isso usamos parâmetros ditos globais e outros específicos de cada

fase constituinte da amostra e, às vezes, parâmetros instrumentais que afetam fisicamente os difratogramas [65].

A aplicação do Refinamento Rietveld requer dados difratométricos de boa qualidade e resolução, para tanto é recomendado adotar parâmetros tais como passos angulares entre 0,01 e 0,05 graus com tempos de aquisição de, no mínimo, 5 segundos a fim de obter intensidades da ordem de 10000 contagens, além de amostras com boa homogeneidade no tamanhos dos grãos e aleatoriedade na distribuição da amostra no substrato.

Matematicamente, no Refinamento Rietveld a principal quantidade a ser minimizada é a função residual S_y definida como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c_i})^2 \quad (2.4)$$

Na qual: $w_i = \frac{1}{y_i}$ é o inverso da intensidade observada no i-ésimo passo; y_i é a intensidade observada no i-ésimo passo e y_{c_i} é a intensidade calculada no i-ésimo passo. Sendo uma reta o melhor resultado possível para a minimização de S_y , ou seja, um ajuste perfeito do difratograma [62,65].

No Método de Rietveld alguns parâmetros são responsáveis por expressar quantitativamente a evolução do refinamento. Esses parâmetros são os R's expressos como:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{c_i}|^2}{\sum_i w_i |y_i|^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \left(\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Onde N é o número total de pontos observados, P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de correlação aplicado [65]. O R_{wp} representa, de um modo puramente matemático, a evolução do refinamento, visto que seu numerador é a função residual que está sendo minimizada, sendo assim um importante parâmetro de controle das tendências de divergência ou convergência do refinamento do cálculo durante a realização do processo. O R_{exp} é o resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma e também está intimamente ligado à qualidade do ajuste [65].

Já o fator S, dado na equação (2.7), é o mais importante de todos e é chamado de fator de qualidade do ajuste e representa a qualidade do ajuste entre o difratograma observado e o calculado. Valores típicos de S encontram-se entre 1 e 5, mas para um bom refinamento de amostras policristalinas valores próximos de 1 são recomendados [65].

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (2.7)$$

2.4 Espectroscopia Raman

Em 1928, Sir C. V. Raman observou pela primeira vez o sutil efeito de espalhamento de luz que leva seu nome. Para tanto, ele utilizou o sol como fonte de luz, seus olhos como detectores e um telescópio como coletor. Sua realização foi histórica, tanto pela obtenção de um efeito tão sutil (cerca de 10^{-3} da luz sofre espalhamento Raman) com um aparato experimental rudimentar, quanto pelas mais variadas aplicações que sua descoberta adquiriu posteriormente [66].

Houve, desde então, um grande aperfeiçoamento dos instrumentos espectroscópicos utilizados na observação desse efeito que aliado a sua qualidade não-destrutiva, garantiu uma extensa gama de aplicações que vão da análise de fármacos e materiais biológicos às obras de arte e utilização forense. O impacto científico dessa descoberta concedeu ao Sir C. V. Raman o prêmio Nobel mais rápido da história.

Atualmente, a sua larga utilização e progresso fazem da espectroscopia Raman, técnica desenvolvida a partir do efeito Raman, uma poderosa, frutífera e variada linha de pesquisa com mais de 25 tipos de técnicas conhecidas, dentre as mais utilizadas podemos citar os espalhamentos Raman, Raman estimulado e hiper-coerente dentre outros [67].

O espalhamento elástico da luz, interação da radiação eletromagnética com a matéria que ocorre sem mudança da frequência da onda incidente, recebe o nome de Rayleigh em homenagem ao Lorde Rayleigh por seus estudos sobre a explicação da cor azul do céu que o levaram a elaborar um estudo do espalhamento

de luz sem mudança de frequência. Já o espalhamento inelástico da luz, chamado de espalhamento Raman, é resultado da interação de movimentos moleculares rotacionais e/ou vibracionais com a radiação eletromagnética. Imaginando-o pictoricamente, podemos fazer uma analogia entre a modulação de amplitude de uma onda de rádio por um sinal de áudio. O sinal Raman modula, então, o sinal da fonte de excitação, mais precisamente a componente de campo elétrico oscilante da radiação incidente [67].

A radiação incidente de energia $E_i = \hbar\omega_i$, geralmente coerente e monocromática, interage com a amostra, cedendo energia de seus fótons ou captando energia da vibração molecular. Na ocorrência da perda de energia do fóton para a molécula teremos a diminuição na frequência do fóton espalhado, logo sua energia será $E_f = \hbar(\omega_i - \omega_f)$ e, conseqüentemente, a criação de um fônon devido à conservação de energia. Já na ocorrência da captação de energia da rede ocorre um acréscimo na frequência do fóton espalhado e sua energia passa a ser $E_f = \hbar(\omega_i + \omega_f)$ ocasionando a aniquilação de um fônon [67,68]. Quando há decréscimo na frequência do fóton espalhado ($\omega_i - \omega_f$) ocorre o espalhamento Raman Stokes. Por outro lado, quando há acréscimo na frequência do fóton espalhado ($\omega_i + \omega_f$) ocorre o espalhamento Raman anti-Stokes.

Outra forma de pensarmos o espalhamento Raman é definir um estado transitório de energia de curtíssima duração chamado de estado virtual que efetivamente não corresponde a nenhum estado de transição eletrônica, pois a energia recebida do fóton não é exatamente aquela que fará o elétron passar de um estado eletrônico para outro acima, logo o elétron receberá essa energia e passará para um estado não-natural e instável decaindo rapidamente para um estado real

através da emissão de radiação ou calor, podemos esquematizar essa visão como mostra a Figura 16.

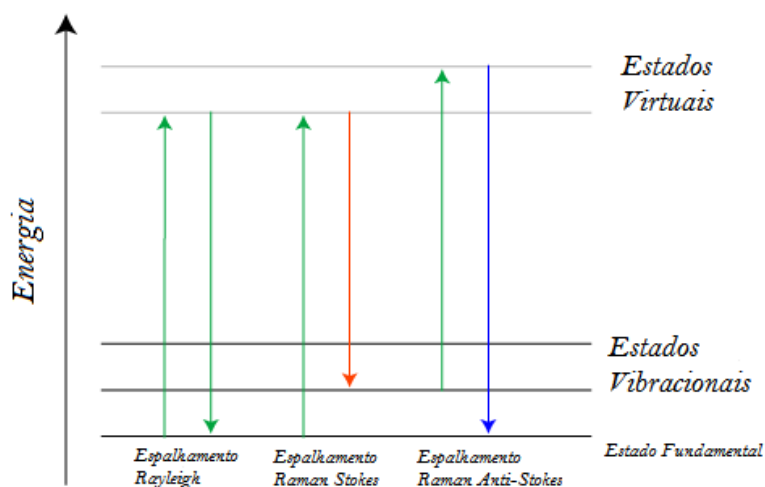


Figura 16 - Representação esquemática dos níveis de energia nos espalhamentos Rayleigh e Raman [69].

Um exemplo de espectro Raman é dado na Figura 17. Esse é o espectro Raman do clorometano. Podemos identificar facilmente, no centro do espectro, uma linha de grande intensidade a qual corresponde o espalhamento Rayleigh, dada a sua imensa probabilidade de ocorrência em comparação ao espalhamento Raman. À esquerda temos algumas linhas intensas, devidas ao espalhamento Stokes ($\omega_i - \omega_f$) e à direita linhas de baixa intensidade devidas ao espalhamento anti-Stokes ($\omega_i + \omega_f$). Essa discrepância nas intensidades Raman dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes pode ser entendida da seguinte forma: à temperatura ambiente, há muito mais fônons no estado fundamental de energia do que em qualquer estado excitado, portanto a probabilidade de aniquilação de um fônon é mínima em comparação com a probabilidade de criação, levando as linhas Stokes a serem muito mais intensas que as linhas anti-Stokes no espectro Raman.

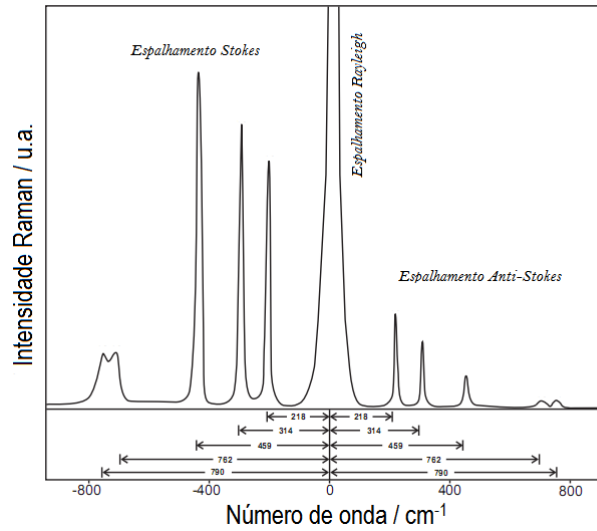


Figura 17 - Espectro Raman do Clorometano, adaptado de Faria [70].

Na espectroscopia Raman o mecanismo de interação da luz com a matéria deve-se ao momento de dipolo induzido na oscilação entre os elétrons e o núcleo pela exposição ao campo elétrico da fonte. O momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo elétrico e à polarizabilidade. Dessa forma, a vibração molecular apenas pode ser observada quando ocorre a modulação da polarizabilidade pelo campo elétrico oscilante. Matematicamente, a partir da equação do momento de dipolo:

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.8)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade e $\vec{E}$ o vetor campo elétrico, expandimos $\vec{\alpha}$ em termos da série de Taylor, já que a polarizabilidade é modulada pelas excitações externas, assim:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.9)$$

onde Q é a coordenada generalizada da vibração.

Reescrevendo a equação anterior de forma mais simples temos,

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k + \dots \quad (2.10)$$

onde

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (2.11)$$

Como a equação (2.10) vale para todas as componentes do tensor polarizabilidade, temos

$$\vec{\alpha}_k = \vec{\alpha}_0 + \left(\vec{\alpha}' \right)_k Q_k + \dots \quad (2.12)$$

Se assumirmos um movimento harmônico simples teremos a dependência temporal da coordenada generalizada Q da seguinte forma:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.13)$$

onde Q_{k_0} é a amplitude e δ_k um fator de fase.

Combinando as equações (2.12) e (2.13) obtemos a dependência temporal do tensor de polarizabilidade para a k -ésima vibração molecular, logo:

$$\vec{\alpha}_k = \vec{\alpha}_0 + \left(\vec{\alpha}' \right)_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.14)$$

Sendo o campo elétrico aplicado, harmônico, ou seja, dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_1 t \quad (2.15)$$

A equação do momento de dipolo se torna:

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \vec{\alpha}'_k \cdot \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta) \cos(\omega_1 t) \quad (2.16)$$

Utilizando a identidade trigonométrica:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A + B) + \cos(A - B) \} \quad (2.17)$$

Podemos reescrever a equação (2.16) como:

$$\vec{p} = \vec{p}(\omega_1) + \vec{p}(\omega_1 - \omega_k) + \vec{p}(\omega_1 + \omega_k) \quad (2.18)$$

onde,

$$\vec{p}(\omega_1) = p_0 \xrightarrow{\text{Rayleigh}} \cos \omega_1 t \quad (2.19)$$

$$\xrightarrow{\text{Rayleigh}} p_0 = \vec{\alpha}^{\text{Rayleigh}} \cdot \vec{E}_0 \quad (2.20)$$

$$\vec{\alpha}^{\text{Rayleigh}} = \alpha_0 \quad (2.21)$$

Podemos identificar o primeiro termo da expansão de Taylor do momento de dipolo, equação (2.19), como sendo responsável pelo espalhamento Rayleigh devido à presença exclusiva da frequência relacionada à fonte, ou seja, um espalhamento elástico. E as equações (2.20) e (2.21) representam os coeficientes lineares contidos na equação (2.19).

Por outro lado o segundo e terceiro termos são,

$$\vec{p}(\omega_1 \pm \omega_k) = p_{k_0} \xrightarrow{\text{Raman}} \cos(\omega_1 \pm \omega_k \pm \delta_k) t \quad (2.22)$$

com,

$$\vec{p}_{k_0}^{Raman} = \vec{\alpha}_k^{Raman} \cdot E_0 \quad (2.23)$$

e

$$\vec{\alpha}_k^{Raman} = \frac{1}{2} \dot{\vec{\alpha}}_k Q_k \quad (2.24)$$

Aqui podemos identificar imediatamente a presença dos termos relacionados ao espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman. Isso porque na equação (2.22), observamos no termo que contém cosseno uma modulação da frequência da fonte pelas frequências das vibrações moleculares.

Dessa forma a condição necessária para existir efeito Raman é que pelo menos uma das componentes da derivada do tensor de polarizabilidade ($\dot{\vec{\alpha}}_k$) seja diferente de zero. Assim,

$$(\dot{\alpha}_{\rho\sigma}^*)_k \neq 0 \quad (2.25)$$

, portanto, deve haver variação da polarizabilidade da molécula com a aplicação do campo elétrico oscilante da fonte de excitação.

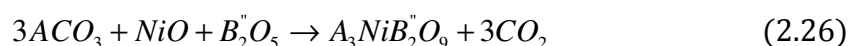
O modelo eletromagnético clássico usado para modelar o efeito Raman tem algumas limitações, dentre elas podemos destacar que este modelo não pode ser aplicado às rotações moleculares, pois a teoria clássica não contabiliza frequências rotacionais discretas específicas para moléculas. Entretanto, ele prediz que o momento de dipolo oscila segundo as frequências: da fonte (ω_1), devida espalhamento elástico (Rayleigh), frequências da radiação Stokes ($\omega_k - \omega_1$) e Anti-Stokes ($\omega_k + \omega_1$) o que é consistente com o que foi discutido anteriormente.

3 Metodologia

Neste capítulo apresentaremos as metodologias das técnicas utilizadas, bem como as especificações dos equipamentos e a esquematização do funcionamento dos mesmos.

3.1 Síntese por Método Cerâmico

As amostras de $Ba_3NiNb_2O_9$, $Ba_3NiTa_2O_9$, $Ca_3NiNb_2O_9$, $Ca_3NiTa_2O_9$, $Sr_3NiNb_2O_9$ e $Sr_3NiTa_2O_9$ foram obtidas através da síntese por método cerâmico a partir das misturas estequiométricas dos carbonatos e óxidos reagentes dadas pelas equações a seguir:



sendo $A = (Ca, Sr \text{ ou } Ba)$ e $B'' = (Nb \text{ ou } Ta)$.

Foram utilizados os óxidos de níquel (NiO), nióbio (Nb_2O_5), tantálio (Ta_2O_5) e o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) da Sigma-Aldrich®, todos com pureza >99,99%. Já os carbonatos de bário ($BaCO_3$) e cálcio ($CaCO_3$) usados eram da Cromaline® com pureza >99%.

Depois de misturados inicialmente num pilão de ágata, os reagentes foram moídos em um moinho planetário a 1500 rpm, usando fator de moagem de 5:1, durante 1 hora. Em seguida, as misturas moídas foram pastilhadas a 7

toneladas formando pastilhas de 13 mm de diâmetro que foram colocadas dentro de barcas de alumina para serem calcinadas num forno EDG® modelo Sinter a 1000°C, à taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, por 4 horas em atmosfera comum. Então, as pastilhas foram quebradas e novamente moídas retornando ao começo do ciclo. Após três repetições deste ciclo, as fases obtidas foram novamente moídas e pastilhadas com a utilização de um ligante, polivinil álcool (PVA), e sinterizadas a 1350°C por 20 horas, em atmosfera comum e com os mesmos parâmetros de aquecimento e resfriamento. Podemos entender melhor o processo através do diagrama descrito na Figura 18.

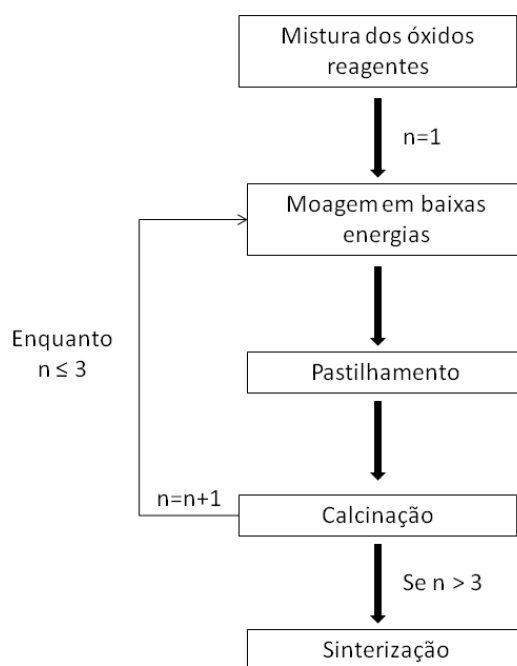


Figura 18 - Diagrama da síntese por reação de estado sólido

3.2 Difração de Raios X

As fases das amostras sintetizadas foram determinadas por difração de raios X em pó. O difratômetro de raios X utilizado foi o modelo D8 Advance da Bruker®, operando com fonte Cu-K α_1 totalmente controlado pelo software Diffract Plus XRD Commander®. Esse instrumento é baseado em um goniômetro circular duplo contido em uma câmara à prova de radiação. Tal goniômetro é controlado com alta precisão por um microprocessador e possui motores de passo independentes que movem o tubo de raios X e o detector. Podemos visualizar esquematicamente o caminho ótico dos raios X e o descolamento angular da fonte do detector na Figura 19.

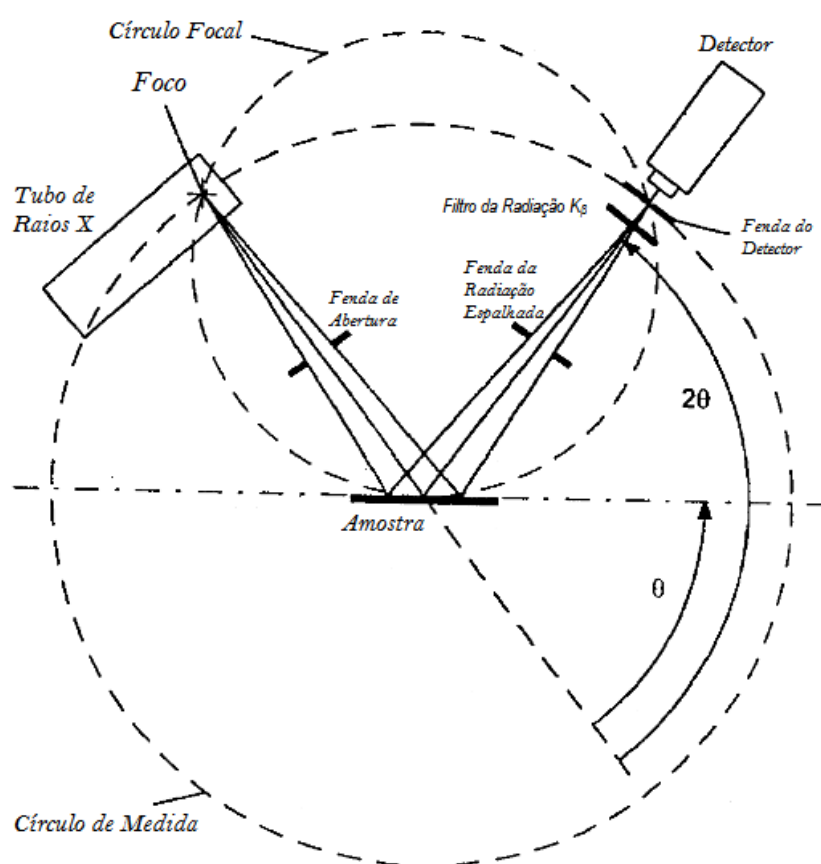


Figura 19 - Representação esquemática do caminho ótico no D8 Advance

A fonte de raios X usada foi um tubo cerâmico formado por um ânodo de cobre funcionando a 2.2 kW. As condições ideais de utilização do tubo foram de 40 kV e 40 mA devido a otimização do controle de alimentação garantindo uma estabilidade melhor que 0,01% para a tensão e 10% para variações na corrente. Após ser colimado por um espelho de Göbel e ter sua frequência filtrada por um cristal de germânio o feixe de raios X passa por um obturador com 6 mm de espessura e atinge a amostra. O feixe difratado é coletado por um detector de iodeto de sódio com taxa de contagem máxima de $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. A varredura angular foi feita de 10° a 100° graus com passo de $0,01^\circ$ graus e tempo de acumulação de 5 s a fim de obter difratogramas com alta resolução e contagens.

Os difratogramas para análise pelo Método de Rietveld foram obtidos num difratômetro de raios X da Panalytical® modelo Xpert MPD com tubo de raios X operado a 40 kV e 40 mA. O padrão de difração de alta resolução é obtido com um monocromador híbrido para o raio incidente, que consiste em um espelho e um monocromador de germânio produzindo um feixe paralelo e altamente monocromático. Os dados foram coletados com Pixcel® que é a tecnologia de estado sólido de segunda geração da Panalytical®. A varredura angular foi feita de 10° a 100° com passo de $0,01^\circ$ e tempo de acumulação de 5s.

3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos através de um Microscópio Raman Confocal modelo alpha300 SR da Witec®. O laser utilizado como fonte de excitação

foi de Nd:YAG com comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$ e potência máxima de 100 mW. O detalhamento da ótica do equipamento é dado na Figura 20.

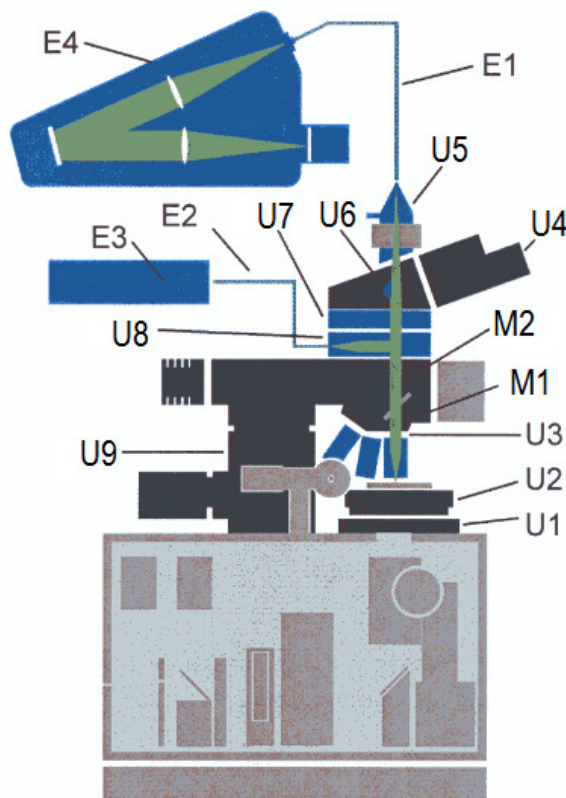


Figura 20 - Caminho óptico do Raman Confocal modelo alpha300 SR da Witec onde: U1 é o Posicionador X-Y, U2 é o Estágio de scan, U3 é o Turret das lentes objetivas com as lentes, U4 é o Tubo binocular acoplada à câmera ocular, U5 é a Saída ótica para unidade de acoplamento de fibra ótica, U6 é o Pushrod, U7 é a Unidade de filtro deslizante, U8 é a Entrada ótica para acoplamento de laser, U9 é o Microscópio de estágio z com motor de passo, M1 é o Turret das lentes objetivas, M2 é o Refletor deslizante, E1 é a Fibra ótica de multimodo, E2 é a Fibra ótica de único modo, E3 é o Laser, E4 é o Espectrômetro.

O instrumento foi operado com lentes Nikon de 30X e focalização controlada por motor de passo de alta precisão com passo variável de $0,01 \mu\text{m}$ até $500 \mu\text{m}$. O espectrômetro modelo UHTS 300 foi operado com grade de difração de 1800 ranhuras/mm, janela focal $>1150 \text{ cm}^{-1}$ e resolução $<0,9 \text{ cm}^{-1}$. O caminho ótico dentro do espectrômetro está detalhado na Figura 21.

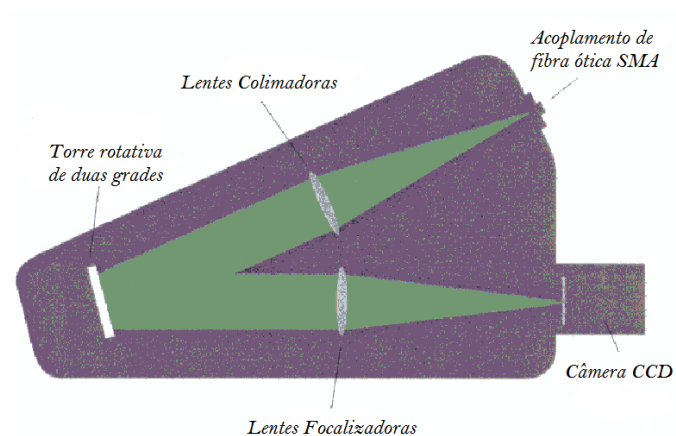


Figura 21 - Caminho óptico dentro o espectrômetro UHTS 300

Para obtenção dos espectros Raman das amostras foi utilizado tempo de aquisição de 45 segundos e 3 acumulações com a janela espectral centralizada em 730 cm^{-1} .

O forno utilizado para a variação de temperatura é de fabricação própria da Universidade Federal do Ceará e é composto de um suporte de metal com uma câmara de aquecimento resfriada à água e controlado por um controlador de temperatura COEL® modelo HW4200. A câmara de aquecimento ainda possui um termopar próximo à amostra e um orifício superior isolado com vidro transparente a fim de permitir a passagem do laser. As medidas foram realizadas em intervalos de 25°C com início em 30°C e término em 430°C .

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos através da análise das amostras sintetizadas realizadas pelas técnicas de difração de raios X, método de Rietveld e espectroscopia Raman. A difração de raios X é usada para a confirmação de síntese das fases desejadas, o Método de Rietveld é utilizado para modelar os parâmetros cristalográficos das mesmas e a espectroscopia Raman é usada para investigar o ordenamento das estruturas e sua evolução com a temperatura em um intervalo de 30°C a 430°C.

4.1 Síntese

As amostras sintetizadas apresentaram aspectos bem diferentes entre si. A amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ mostrou uma cor esverdeada, enquanto que a de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ apresentou uma coloração amarelada. As amostras de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ apresentaram cores de tons verde escuro e amarelo escuro, respectivamente. Já as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ apresentaram cores acinzentadas muito similares.

4.2 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

4.2.1 Análise Qualitativa

Para a identificação das fases utilizamos o software X'pert Highscore Plus® da Panalytical® que se baseia num sistema de comparação dos picos mais intensos de cada fase do banco de dados com o difratograma da amostra. O banco de dados utilizado foi o PDF2 2003® da Panalytical®. Segue-se daí uma atribuição de pontos ou penalidades para cada pico difratado devido à presença ou ausência de fases, intensidade difratada e deslocamento da distância interplanar. Em seguida, os resultados são organizados por ordem decrescente de pontuação para avaliação final do usuário. Essa análise qualitativa é de grande importância, pois permite detectar a sobreposição de difratogramas de fases policristalinas, amorfizações, dentre outros problemas que devem ser levados em consideração durante a análise quantitativa do difratograma realizada através do Refinamento Rietveld.

Para as amostras de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtivemos os difratogramas mostrados na Figura 22 e Figura 23, respectivamente.

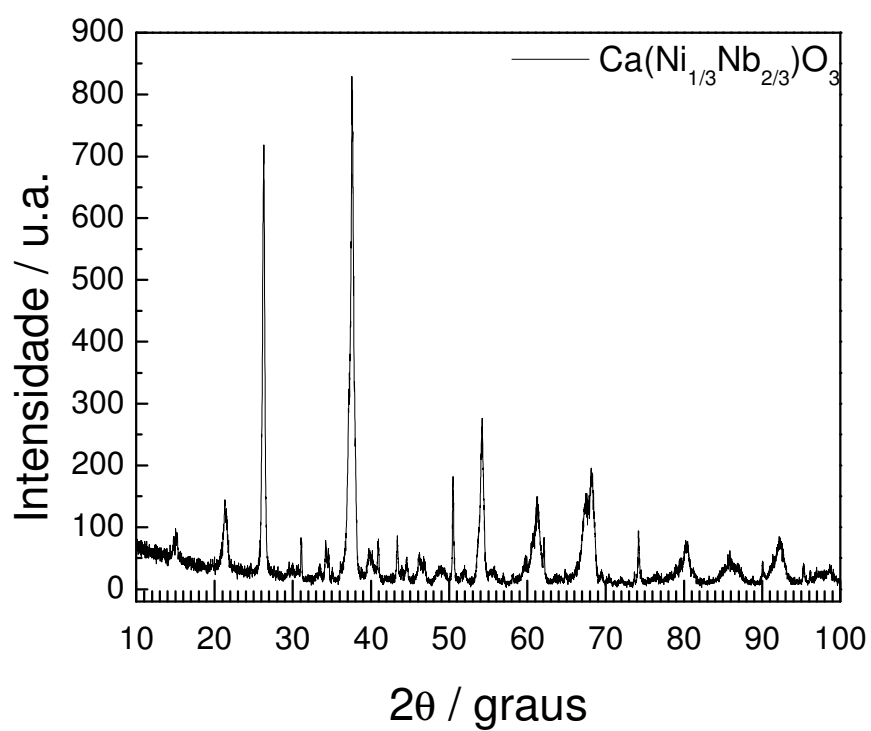


Figura 22 - Difratoograma da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

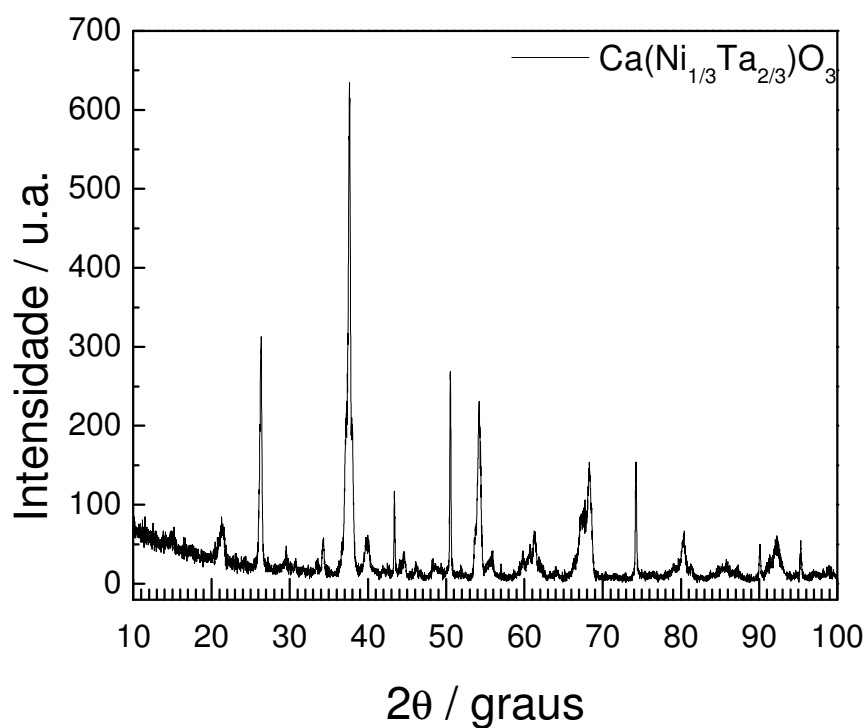


Figura 23 - Difratoograma da amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Tais amostras caracterizaram-se pela presença de picos demasiadamente alargados e background não-linear explicitando a presença de materiais amorfos, provenientes, provavelmente, de moagem excessiva. Outra característica importante no difratograma é a baixa intensidade dos picos mesmo com parâmetros de aquisição bastante elevados, o que denuncia a baixa população dos planos atômicos desejados.

Picos extras às fases desejadas também apareceram nos difratogramas. A análise qualitativa denuncia a presença de fases extras aos materiais tais como a fase das perovskitas cúbicas $\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Nb}_{0,666})\text{O}_3$ e $\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Ta}_{0,666})\text{O}_3$ que são desordenadas, com simetria $Pm\bar{3}m$, em relação, respectivamente, às perovskitas $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ que possuem simetria $P\bar{3}m1$. As formações dessas fases cúbicas competem diretamente com a formação das fases das perovskitas hexagonais desejadas. As outras fases presentes nas amostras não puderam ser identificadas, muito provavelmente, por limitações do banco de dados, visto que todas as possíveis contaminações, relativas ao ferro utilizado para moagem, carbono, alumina dos cadinhos, bem como os próprios óxidos de partida dessas e das outras amostras foram utilizados na identificação das fases extras.

Observando os difratogramas das amostras de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, dados na Figura 24 e Figura 25, respectivamente, identificamos prontamente picos de maior intensidade característicos da presença consistente dos planos cristalográficos desejados, porém com relativo alargamento desses picos. Identificamos também o background não-linear característico da presença de materiais amorfos demonstrando certo grau de amorfização da fase.

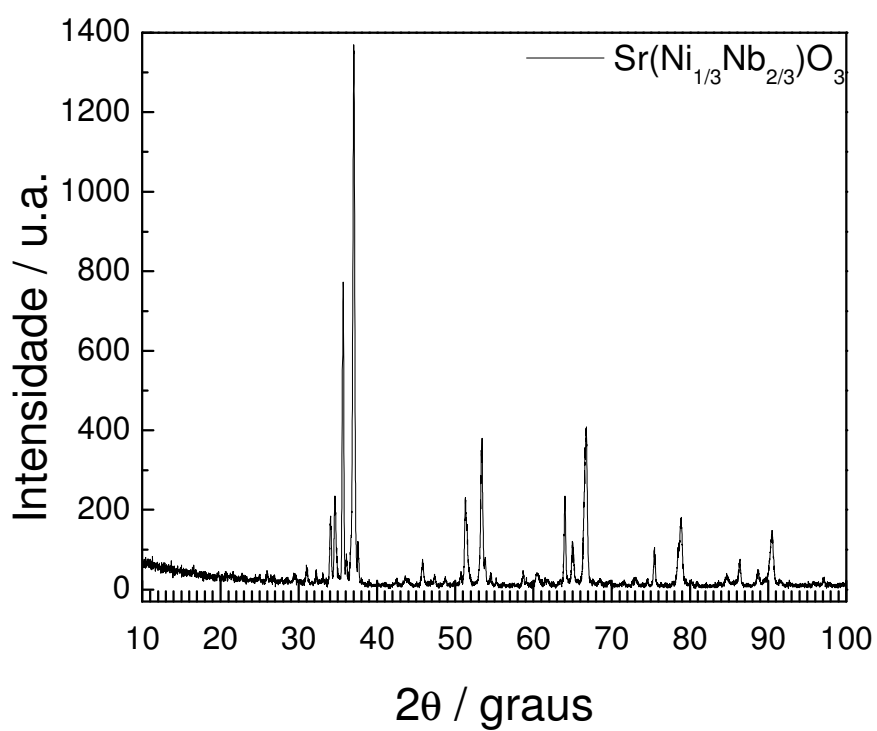


Figura 24 - Difratoograma da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

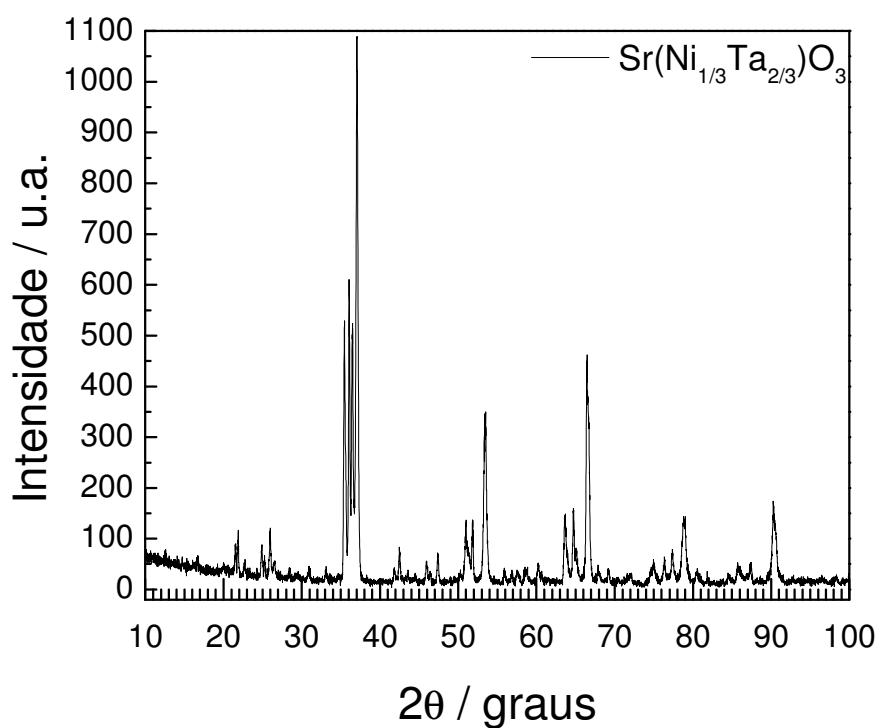


Figura 25 - Difratoograma da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Além disso, há picos extras às fases atribuídos a presença de pirocloros de estequiometria: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com simetria $\text{Cmc}21$ (Ortorrômbica) para amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ com simetria $\text{P}\bar{1}$ (Triclínica) para a amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Os pirocloros são provenientes do processo de síntese mediante a volatilização dos cátions, ocasionando a formação de fases que competem com as perovskitas 1:2 hexagonais. Entretanto, esses efeitos negativos não tiveram presença tão acentuada nessas amostras como podemos avaliar através da grande intensidade dos picos das fases desejadas, provavelmente devido à maior dificuldade de volatilização dos íons de estrôncio em relação aos íons de cálcio.

Nos difratogramas da Figura 26 e da Figura 27 obtivemos picos estreitos, bem localizados e intensos que configuram a formação das fases desejadas, $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Tais difratogramas apresentam background não-linear característico da presença de materiais amorfos. Entretanto, este efeito secundário não é dominante para as referidas amostras, pois não há alargamento excessivo dos picos.

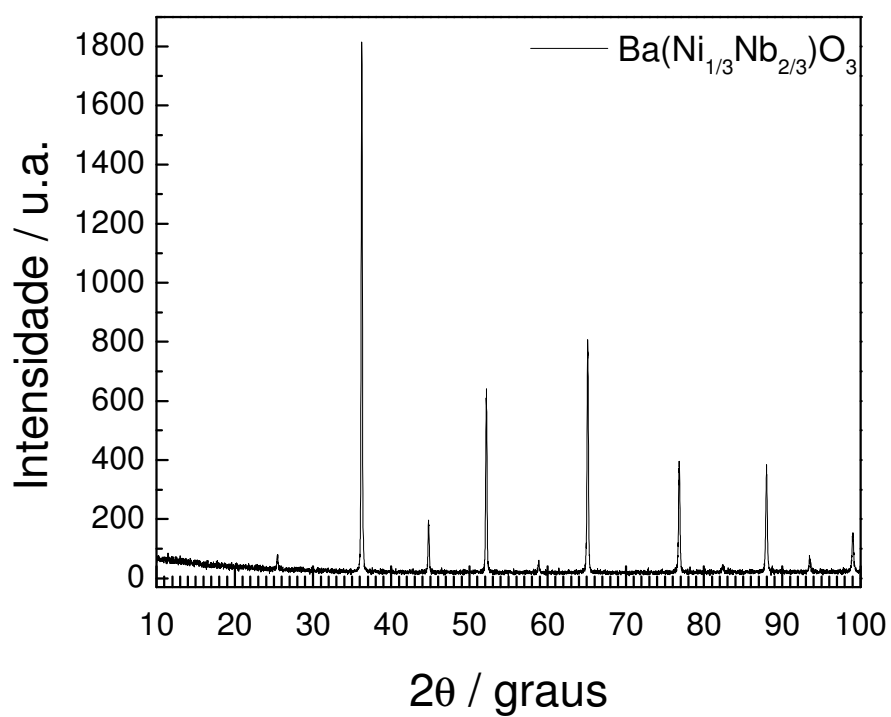


Figura 26 - Difratoograma da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

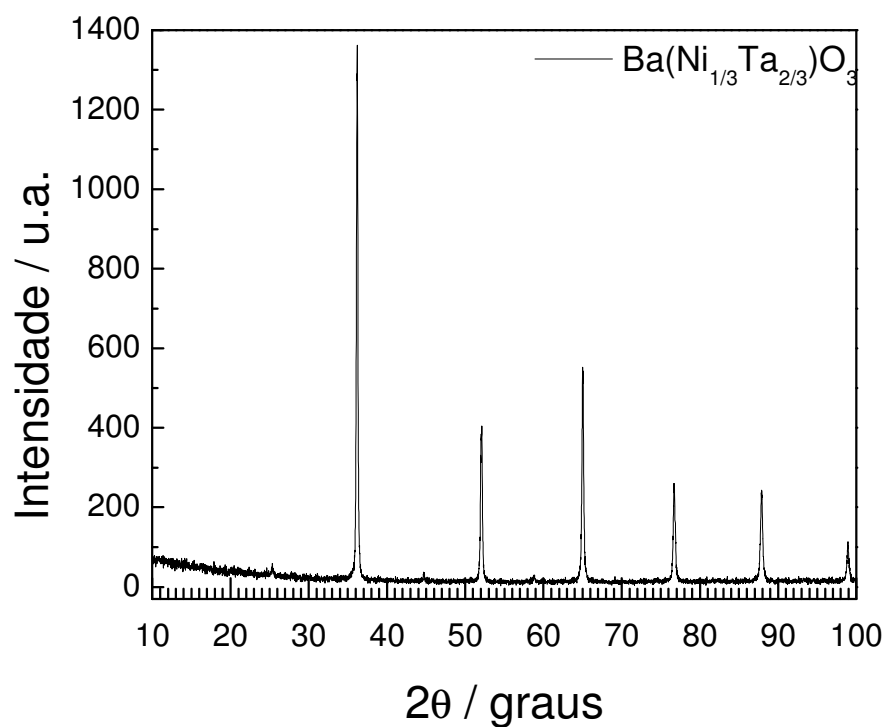


Figura 27 - Difratoograma da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Houve presença de fases extras nas amostras $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$, com $\text{B}'' = \text{Nb}$ ou Ta , tais como a fase das perovskitas cúbicas desordenadas $\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Nb}_{0,666})\text{O}_3$ e $\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Ta}_{0,666})\text{O}_3$, respectivamente. Foram encontradas pelo menos duas subfases na amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: uma de pirocloro ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) e uma perovskita cúbica desordenada ($\text{Sr}(\text{Ni}_{0,333}\text{Nb}_{0,666})\text{O}_3$). Para a amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ foi encontrada uma fase de pirocloro ($\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$). Para as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$, com $\text{B}'' = \text{Nb}$ ou Ta , não foram detectadas as presenças de fases extras.

Após análise qualitativa dos difratogramas, observamos que a rota de síntese adotada para as amostras valeu-se de um número muito grande de ciclos de moagem, ou de outra forma, utilizou-se de um tempo de moagem muito grande para as amostras com cátions menores que o bário. A moagem, mesmo que de baixas energias, com um poder reduzido, 5:1, e por um curto período de tempo, 1 hora, pode interferir determinantemente na síntese de cerâmicas com cátions leves ocasionando graus de amorfização maiores que o aceitável. A fim de analisar quantitativamente os difratogramas obtidos faz-se necessário aplicar o Método de Rietveld para estimar o percentual de presença de cada fase na composição das amostras.

4.2.2 Refinamento Rietveld

A análise qualitativa dos difratogramas revela a presença de subfases. Essas fases indesejadas são devidamente identificadas através de softwares como o X'pert Highscore Plus®. Essa análise é fundamental para os processos de cálculo e ajuste dos difratogramas teóricos, visto que é necessária a identificação das fases para determinação de suas quantidades a partir do refinamento do difratograma observado. Além disso, o Refinamento Rietveld nos permite obter muitas outras informações acerca da composição e morfologia de nossas amostras.

Entretanto, em casos onde ocorre grande amorfização da amostra torna-se inviável e muito problemático o refinamento da estrutura através do Método de Rietveld, visto que o método faz uso de um difratograma idealizado da estrutura a partir de um arquivo fonte e através de cálculos numéricos tenta ajustar o dado experimental ao teórico. Porém, em estruturas amorfizadas os picos difratométricos exibem perfis e intensidades bastante diferentes do ideal para um bom refinamento levando a distorções nos valores do fator de escala, parâmetros de rede, ângulos das ligações atômicas etc, o que leva o cálculo a divergir facilmente.

Com isso em mente, sabemos de antemão que os refinamentos das estruturas do $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ não serão bem modeladas, já que as mesmas foram facilmente identificadas como amorfizadas e possuem fases extras não identificadas. Por outro lado, para as estruturas de estequiometria $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}$,

Ta⁵⁺ podemos realizar o refinamento com tranquilidade. Por motivo de completeza realizaremos o refinamento de todas as estruturas.

Conforme mostram a Figura 28 e Figura 29, respectivamente e como discutido anteriormente através da análise qualitativa do difratograma, o refinamento das estruturas das fases Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ e Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O₃ não obteve um bom ajuste difratométrico. Alguns picos de intensidade considerável nas duas amostras não foram ajustados indicando deslocamento ou não-identificação dos picos. Além disso, os fatores de ajuste (S) ficaram próximos de 2, enquanto que o esperado para amostras policristalinas são valores próximos de 1. Além disso, os valores residuais relativos (R_{wp}) encontrados foram: 36,28% para Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ e 35,05% para Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O₃, ou seja, acima do valor usual para policristais que é de 20%. As proporções de massas obtidas para a amostra de Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ encontram-se na Tabela 2 e para a amostra de Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O₃ encontram-se na Tabela 3 (com os respectivos desvios percentuais entre parêntesis).

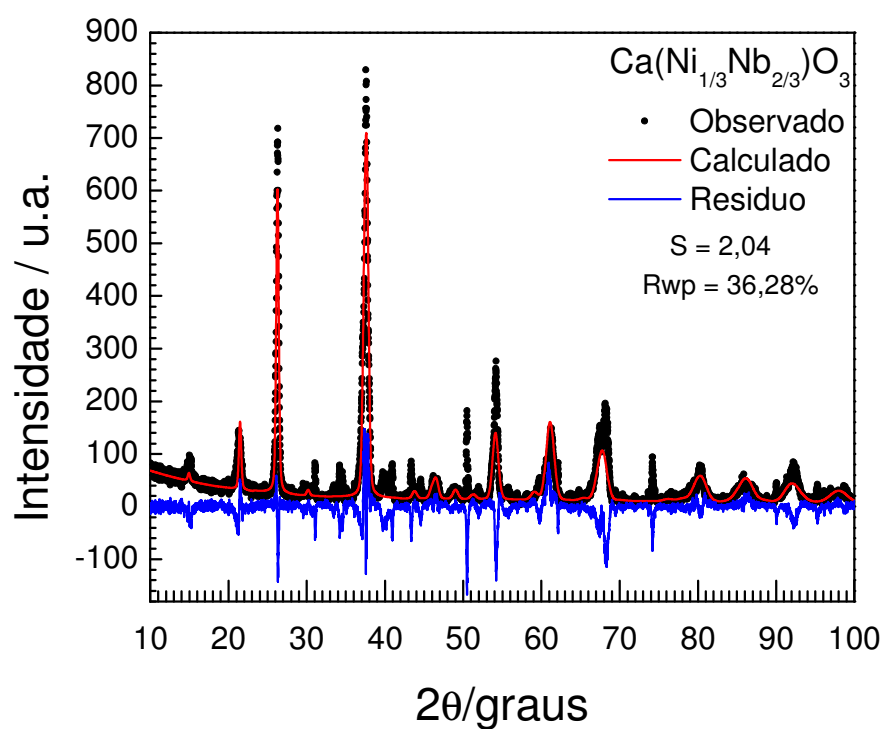


Figura 28 - Refinamento Rietveld da amostra de Ca(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃

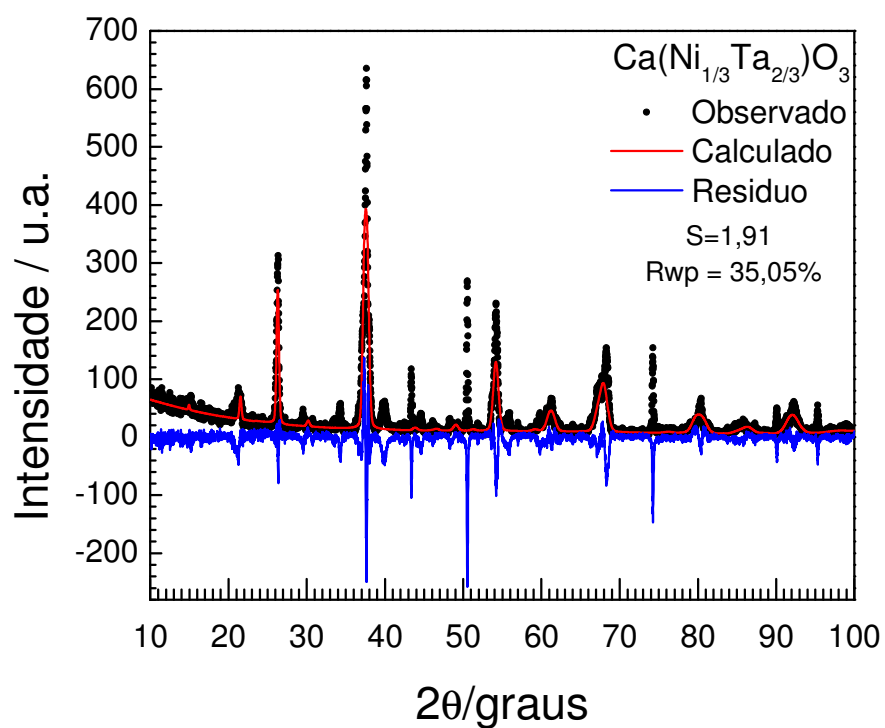


Figura 29 - Refinamento Rietveld da amostra de Ca(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O₃

Tabela 2 - Proporção das massas das fases encontradas na amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Fase	Simetria	Massa	Massa Molar
$\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$ (Trigonal)	19,92% ($\pm 4,06\%$)	12,58% ($\pm 2,54\%$)
$\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Nb}_{0,666})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$ (Cúbica)	80,08% ($\pm 1,65\%$)	87,52% ($\pm 1,63\%$)

Tabela 3 - Proporção das massas das fases encontradas na amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Fase	Simetria	Massa	Massa Molar
$\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$ (Trigonal)	9,35% ($\pm 8,99\%$)	1,75% ($\pm 1,69\%$)
$\text{Ca}(\text{Ni}_{0,333}\text{Ta}_{0,666})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$ (Cúbica)	91,01% ($\pm 2,06\%$)	98,31% ($\pm 2,22\%$)

Os difratogramas teórico e experimental obtida para a amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ encontra-se na Figura 30 e o da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ encontra-se na Figura 31 e revelam a presença de materiais amorfos e subfases. As proporções das massas das fases componentes da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ são mostradas na Tabela 4.

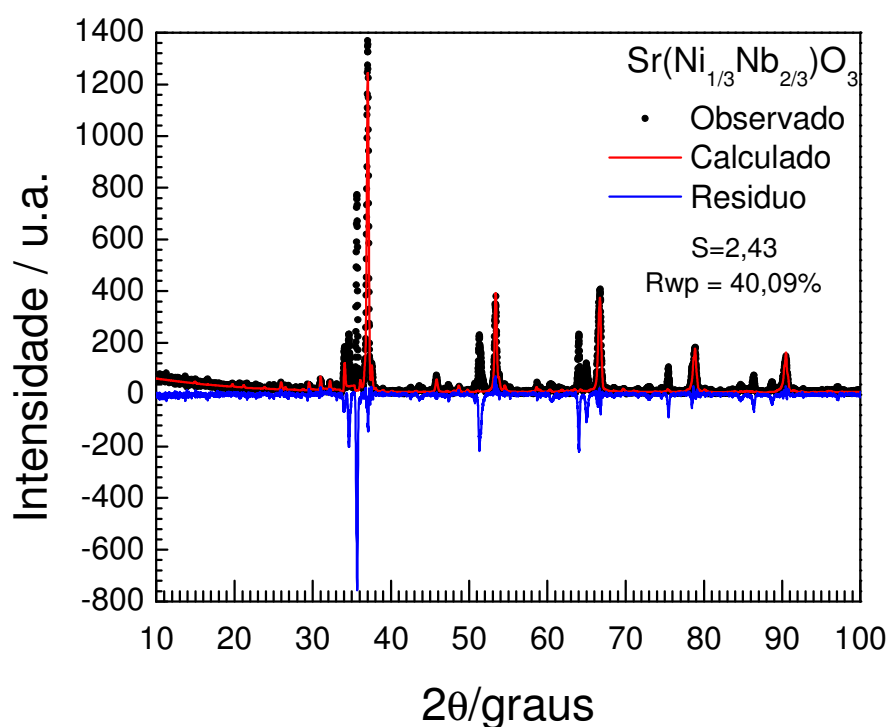


Figura 30 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Tabela 4 - Proporção de massas das fases encontradas na amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Fase	Simetria	Massa	Massa Molar
$\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$ (Trigonal)	15,39% ($\pm 12,26\%$)	4,15% ($\pm 3,31\%$)
$\text{Sr}(\text{Ni}_{0.333}\text{Nb}_{0.666})\text{O}_3$	$Pm\bar{3}m$ (Cúbica)	68,72% ($\pm 4,66\%$)	85,79% ($\pm 5,81\%$)
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$Cmc21$ (Ortorrômica)	19,02% ($\pm 3,51\%$)	10,90% ($\pm 2,01\%$)

Para a amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ foi encontrada uma fase de pirocloro ($\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) que concorre com a fase da perovskita desejada. As proporções de massa calculadas encontram-se na Tabela 5 com os respectivos desvios entre parênteses.

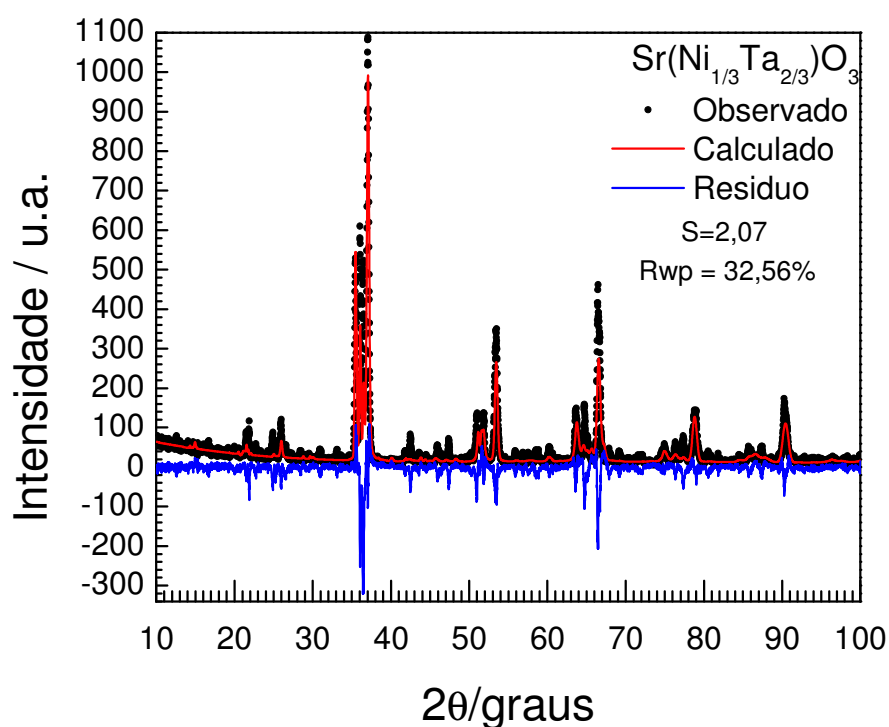


Figura 31 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Tabela 5 - Proporção de massas das fases identificadas na amostra de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Fase	Simetria	Massa	Massa Molar
$\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$ (Trigonal)	48,1% ($\pm 1,23\%$)	38,57% ($\pm 0,99\%$)
$\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	$P\bar{1}$ (Triclínico)	51,87% ($\pm 1,48\%$)	6,43% ($\pm 1,76\%$)

Com isso verificamos a presença significativa de subfases que ocasionam um grau de impureza acima do desejado para caracterizações físicas de suas propriedades. Os fatores de ajuste calculados são próximos de 2, o que não é recomendado para amostras cristalinas, além de valores residuais relativos altos para os dois casos, $R_{wp}=40,90\%$ para $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, e $R_{wp}= 32,56\%$ para $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, refletindo um desvio acima do aceitável em relação aos difratogramas teóricos.

Tais resultados para as perovskitas $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ca}$ ou Sr e $\text{B}'' = \text{Nb}$ ou Ta , nos levam a concluir que ainda há presença de fases não identificadas na etapa de análise qualitativa em razão, muito provavelmente, da sobreposição de difratogramas de outras fases extras, bem como eventuais limitações dos bancos de dados utilizados.

Já as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtiveram refinamentos bastante otimizados, suas estruturas teóricas concordaram em muito com o difratograma observado. Isso se reflete nos fatores de ajuste obtidos: $S=1,19$ e $R_{\text{wp}}=20,03\%$ para $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $S=0,96$ e $R_{\text{wp}}=17,56\%$ para a $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ mostrados na Figura 32 e na Figura 33, respectivamente. As fases obtidas são do grupo espacial $P\bar{3}m1$, com célula unitária hexagonal e ordenamento 1:2. Não foi detectada nenhuma quantidade significativa de impurezas ou fases extras, porém houve certo grau de amorfização devido à baixa intensidade dos picos, mesmo utilizando-se parâmetros de aquisição típicos para refinamento (grandes tempos de aquisição e pequenos passos angulares), além de um background não linear. A estimativa das massas das fases é dada na Tabela 6.

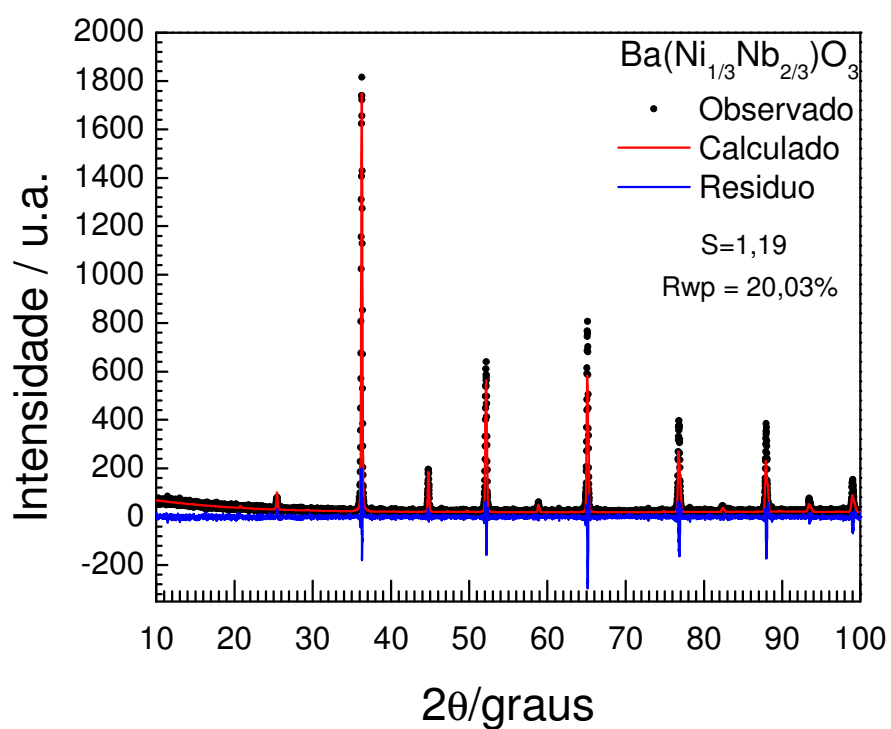


Figura 32 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

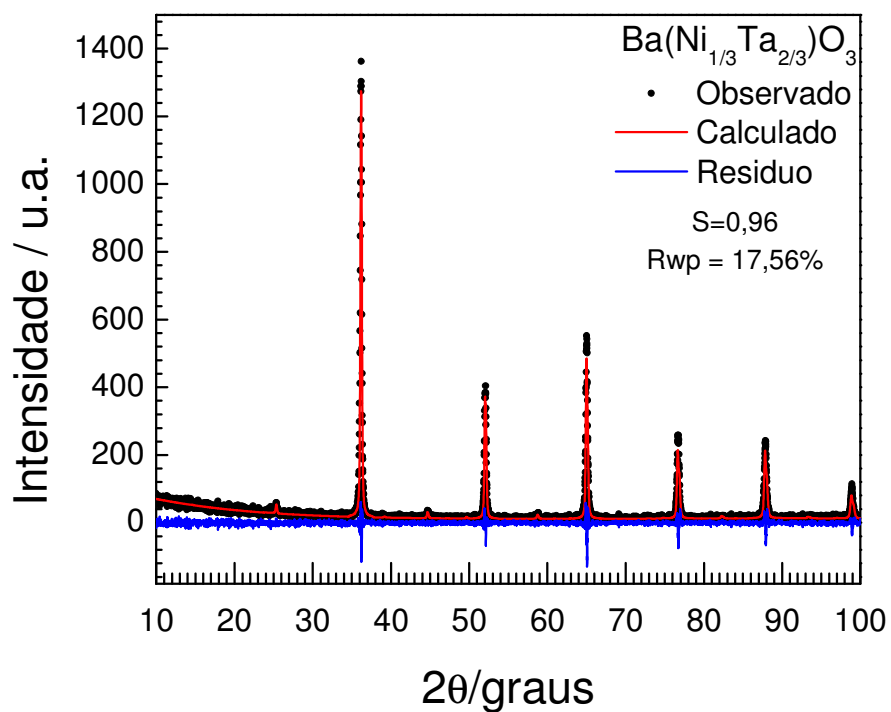


Figura 33 - Refinamento Rietveld da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

Tabela 6 - Proporção de massas das fases identificadas nas amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

Fase	Simetria	Massa
$\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$	>99%
$\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	$P\bar{3}m1$	>99%

Podemos sumarizar os resultados cristalográficos estruturais e parâmetros de qualidade de refinamento obtidos mediante Método de Rietveld, para as fases desejadas, na Tabela 7 os asteriscos indicam os parâmetros não-refinados devido à baixa contagem do difratograma:

Tabela 7 - Detalhamento das estruturas perovskitas das fases desejadas onde: CNN é $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, CNT é $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, SNN é $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, SNT é $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, BNN é $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e BNT é $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

Parâmetros	CNN	CNT	SNN	SNT	BNN	BNT
a	5,56 Å	5,51 Å	5,63 Å	5,60 Å	5,76 Å	5,77 Å
c	6,72 Å	6,98 Å	6,90 Å	6,91 Å	7,07 Å	7,065 Å
α	90,54°	90,20°	89,95°	90,24°	90°	90°
β	89,32°	90,00°	90°	89,53°	90°	90°
γ	120,36°	120,2°	120°	119,86°	120°	120°
Ligação Nb--O	.*	-	.*	-	1,941 Å	-
Ligação Ta--O	-	.*	-	.*	-	2,082 Å
S	2,04	1,91	2,43	2,07	1,19	0,96
R _{wp}	36,28%	35,05%	40,90%	32,56%	20,03%	17,56%
Massa Estimada	19,92%	8,99%	12,26%	48,1%	>99%	>99%

4.3 Espectroscopia Raman

4.3.1 Análise de Teoria de Grupos

Como comentado anteriormente, as amostras investigadas, quando na fase ordenada, cristalizam-se em uma estrutura cristalina trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3), com três fórmulas por célula unitária ($Z=3$), portanto, como há 15 átomos por célula, há 45 graus de liberdade, e observando a distribuição de sítios de Wyckoff, dados na Tabela 8 [25], a análise do grupo fator D_{3d} , em termos das representações irredutíveis, para as estruturas ordenadas 1:2 das perovskitas investigadas é dada na Tabela 9.

Tabela 8 - Coordenadas fracionárias dos átomos ocupando cada um dos sítios cristalográficos nas células unitárias hexagonais das perovskitas complexas investigadas com ordenamento 1:2 e grupo espacial $P\bar{3}m1$.

Átomos	Sítios de Wyckoff	Coordenadas Fracionárias
A1 = Ca1, Sr1 ou Ba1	1a	(0, 0, 0)
A2 = Ca2, Sr2 ou Ba2	2d	(1/3, 2/3, z) com $z \approx 2/3$
B' = Ni ²⁺	1b	(0, 0, 1/2)
B'' = Nb ⁵⁺ ou Ta ⁵⁺	2d	(1/3, 2/3, z) com $z \approx 1/6$
O1	3e	(1/2, 0, 0)
O2	6i	(x, 2x, z) com $x \approx 1/6$ e $z \approx 2/3$

Tabela 9 - A análise do grupo fator D_{3d} , para as perovskitas ordenadas 1:2, em termos das representações irredutíveis para o centro da zona de Brillouin.

Átomos	Sítios de Wyckoff/Simetria	Representações irredutíveis
A1 = Ca1, Sr1 ou Ba1	1a/ D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$
A2 = Ca2, Sr2 ou Ba2	2d/ C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
B' = Ni ²⁺	1b/ D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$

$B'' = \text{Nb}^{5+} \text{ ou } \text{Ta}^{5+}$	$2d/C_{3v}$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
01	$3e/C_{2h}$	$A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u$
02	$6i/C_s$	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$

Dessa forma podemos escrever a distribuição de modos vibracionais conforme a Tabela 10. Logo, concluímos que existem 9 modos Raman ativos para essas estruturas, porém devemos observar até 8 modos no Raman, já que o Witec® corta o modo comumente observado em 100 cm^{-1} devido ao seu filtro Notch.

Tabela 10 – Distribuição de modos vibracionais para as perovskitas ordenadas 1:2

Modos	Representações irreduzíveis
Acústicos (Γ_{ac})	$A_{2u} \oplus E_u$
Silenciosos (Γ_s)	$A_{2g} \oplus 2A_{1u}$
Infravermelho (Γ_{iv})	$7A_{2u} \oplus 9E_u$
Raman (Γ_R)	$4A_{1g} \oplus 5E_g$

4.3.2 Espectros Raman a temperatura ambiente

A Figura 34 mostra os espectros Raman obtidos à temperatura ambiente para as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ sinterizadas à $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ajustes por lorentzianas dos respectivos espectros mostram um total de 8 bandas, em 9 a serem observadas, como mostra a Tabela 11. Comparando os espectros obtidos com os espectros estudados na literatura [39,71-76] podemos afirmar que as perovskitas estão ordenadas, confirmando o resultado obtido por difração de raios X.

Os espectros obtidos para as amostras $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ são semelhantes. As únicas diferenças marcantes são aquelas devido aos

deslocamentos dos modos em 541 cm^{-1} e 774 cm^{-1} para o $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, que são observados em 564 cm^{-1} e 789 cm^{-1} para o $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Isto reflete que, embora o nióbio seja mais leve, o octaedro de TaO_6 tem ligações maiores, conforme os resultados de raios X, mostrados na Tabela 7.

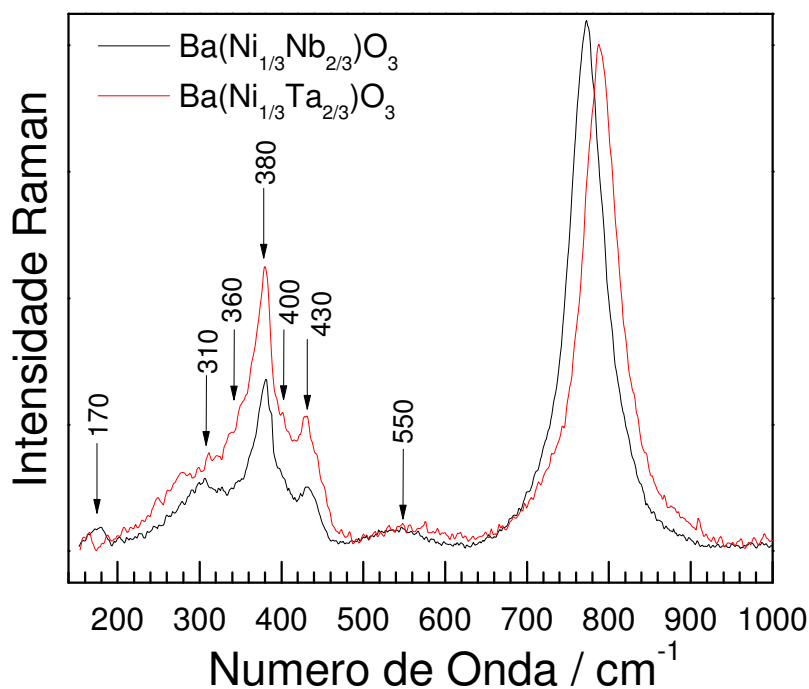


Figura 34 - Espectros Raman para as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtidos à temperatura ambiente.

A classificação dos modos observados pode ser realizada com base em trabalhos da literatura para outras perovskitas [39,71-76], ver Tabela 11. Inicialmente, vamos discutir o modo observado para mais altos números de ondas. Comumente, em perovskitas complexas 1:1 ordenadas, ou seja, perovskitas que se cristalizam em uma estrutura cuja simetria pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, esse modo, em torno de 780 cm^{-1} , é associado ao modo de respiração do octaedro BO_6 . Entretanto, como salienta Siny et al. [71] para perovskitas ordenadas do tipo 1:2,

os autovetores deste modo diferem ligeiramente daqueles de um modo puramente de respiração. Esse fato é melhor observado na Figura 35, a qual mostra esses autovetores.

Tabela 11 - Classificação dos modos observados no espectro Raman das amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ para a temperatura ambiente.

Modos / cm^{-1}		Classificação	Simetria	Referências
$\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$			
175	166	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	$E_g(\text{O})$	[39,71-73,76]
307	316	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	$E_g(\text{B}'')$	[71,73,76]
358	358	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	$A_{1g}(\text{B}'')$	[71,73]
380	380	Bending do octaedro NbO_6 , TaO_6	$E_{2g}(\text{O})$ ou $A_{1g}(\text{O})$	[39,71-76]
404	404	Possivelmente, ativado por defeitos		[75]
434	432	Modo de torção de acordo com Tochi	$E_g(\text{O})$	[71-74,76]
541	564	Estiramento assimétrico do octaedro NbO_6 , TaO_6	$E_g(\text{O})$	[39,72,76]
773	789	Respiração simétrica do octaedro NbO_6 , TaO_6	$A_{1g}(\text{O})$	[39,71-76]

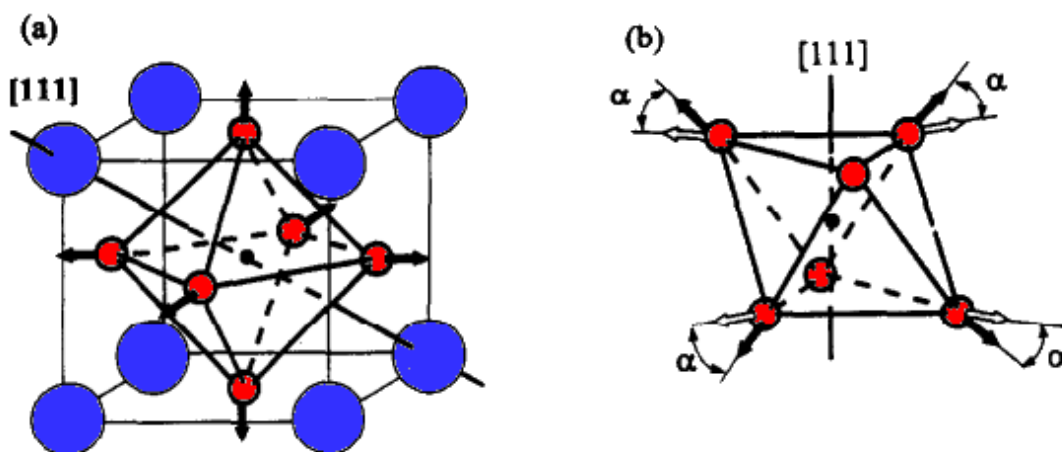


Figura 35 - Comparação entre os modos normais de vibração de respiração do octaedro BO_6 em perovskitas complexas ordenadas com razões: (a) 1:1 (simetria $Fm\bar{3}m$) e (b) 1:2 (simetria $P\bar{3}c1$). Na figura, os círculos azuis indicam íons do tipo A, os círculos vermelhas os íons de oxigênio e o ponto preto o íon B. AS setas pretas indicam modos na simetria cúbica, enquanto as setas brancas indicam modos na simetria trigonal. Adaptado de Siny et al. [71].

Como mostrado, a orientação desses modos difere de um ângulo α , que para o $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, investigado por Siny et al. [71], é da ordem de 55° . Para a simetria cúbica, os autovetores dos modos estão orientados ao longo dos eixos principais do cubo (eixos de ordem quatro). No caso da simetria trigonal, os autovetores estão na direção dos eixos de ordem dois, perpendiculares ao eixo $[111]$ de uma fase cúbica hipotética. Conseqüentemente, octaedros do tipo BO_6 deverão ter modos de respiração em frequências diferentes quando estão em perovskitas do tipo 1:1 ou 1:2, ou seja, o modo de respiração do octaedro TaO_6 observado em nosso material deve diferir ligeiramente daquele observado em perovskitas 1:1, com por exemplo, Ba_2YTao_6 [77].

Os modos em torno de 550 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento assimétrico do octaedro $\text{B}''\text{O}_6$, em analogia realizada ao $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, conforme Moreira et al. [39]. Esses modos foram calculados por Maczka et al. [75] para o

Ba(Gd_{2/3}W_{1/3})O₃ através de dinâmica de rede, mas não foram observados devido à baixa intensidade dos mesmos.

Os modos em torno de 400 cm⁻¹, que causam uma distribuição assimétrica dos modos em 380 cm⁻¹, são atribuídos por Maczka et al. [75] a quebras locais de simetria ou deformações na rede cristalina, o que leva à ativação de alguns modos do espectro do infravermelho no espectro Raman, e não correspondem a nenhum dos modos Raman ativos previstos pela teoria de grupos nos materiais.

De acordo com Siny et al. [71], os modos observados em torno de 170, 310 e 360 cm⁻¹, correspondem a modos ativados pelo ordenamento 1:2, pois são característicos de perovskitas complexas que possuem tal ordenamento. Esses modos característicos se encontram localizados entre os modos em 100 cm⁻¹ e 380 cm⁻¹, que são dois dos modos considerados assinaturas das perovskitas complexas desordenadas com simetria $Fm\bar{3}m$, o outro é o modo em torno de 780 cm⁻¹.

Esses espectros podem ser pensados como contribuições de duas regiões de ordenamentos diferentes: as contribuições de mais alta intensidade emergem do ordenamento parcial 1:1 na sub-rede dos íons B para materiais de ordenamento 1:2, deixando a região desordenada mais rica em íons B' e pura em íons B'' que o resto de sua vizinhança. Isso ocasiona uma distribuição à razão 1:2 nos sítios B para o resto do material e, eventualmente, ordenamentos com razões maiores que essa, por exemplo, 1:3, 1:4 etc., porém com probabilidade muito baixa devido ao próprio aumento da razão de ordenamento, assim essas contribuições tendem a desaparecer para composições mais complexas. A origem desses modos extras é consistente com a divisão dos modos degenerados da fase cúbica desordenada [71].

4.3.3 Espectros Raman em função da temperatura

A Figura 36 mostra a dependência dos espectros Raman para o $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ em função da temperatura. Embora não se espere uma transição de fase devido a mudança de simetria, visto que a fase obtida já é a mais simétrica para uma perovskita complexa ordenada 1:2, mudanças nos espectros de fônons podem claramente ser observadas para o $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

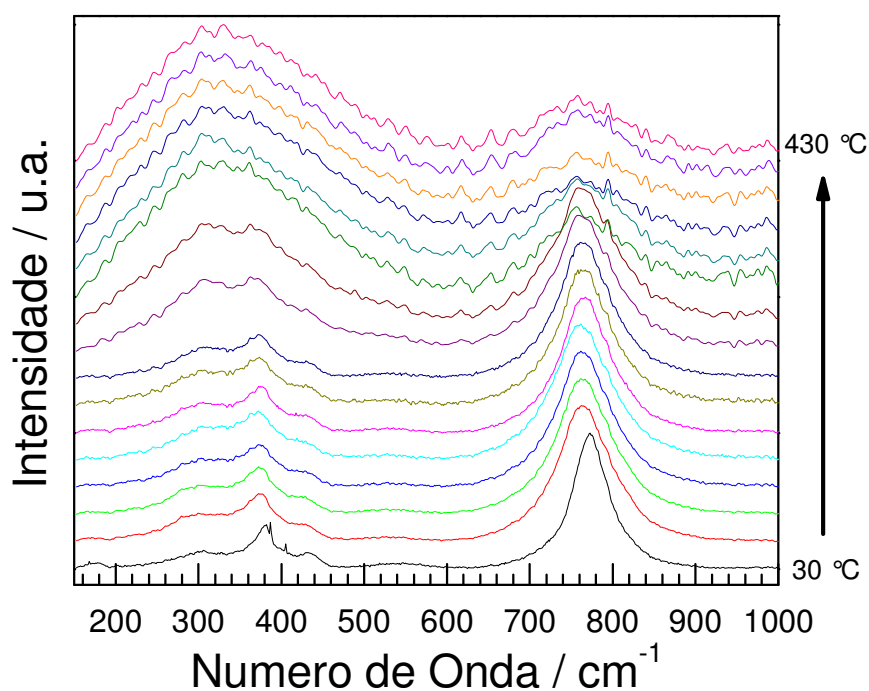


Figura 36 - Espectros Raman em função da temperatura para a amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Assim, observamos que a largura dos fônons aumenta com o aumento da temperatura, sobretudo após 230°C, quando o alargamento das bandas é tal que dificulta o ajuste dos espectros. O comportamento da posição dos modos em

função da temperatura para o $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ é mostrado na Figura 37, até 230°C. Observa-se que não há mudanças significativas na posição.

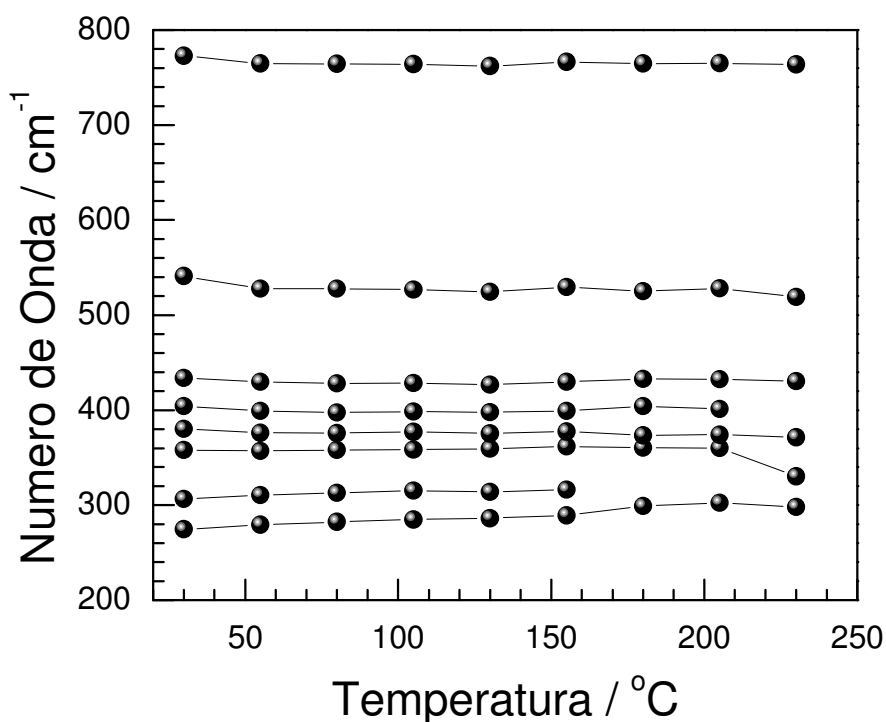


Figura 37 - Espectros Raman para as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtidos à temperatura ambiente.

Outra observação interessante é que os modos de baixa frequência crescem em intensidade em referência ao modo de estiramento quando a temperatura aumenta, sendo maiores que o estiramento para temperaturas superiores a 280°C, mesmo o modo em torno de 300 cm^{-1} torna-se mais intenso que aquele observado em 380 cm^{-1} , como mostra a Figura 38. Um comportamento semelhante a esse foi observado para o $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ por Siny et al. [71] e foi atribuído ao efeito de população de modos de baixa frequência.

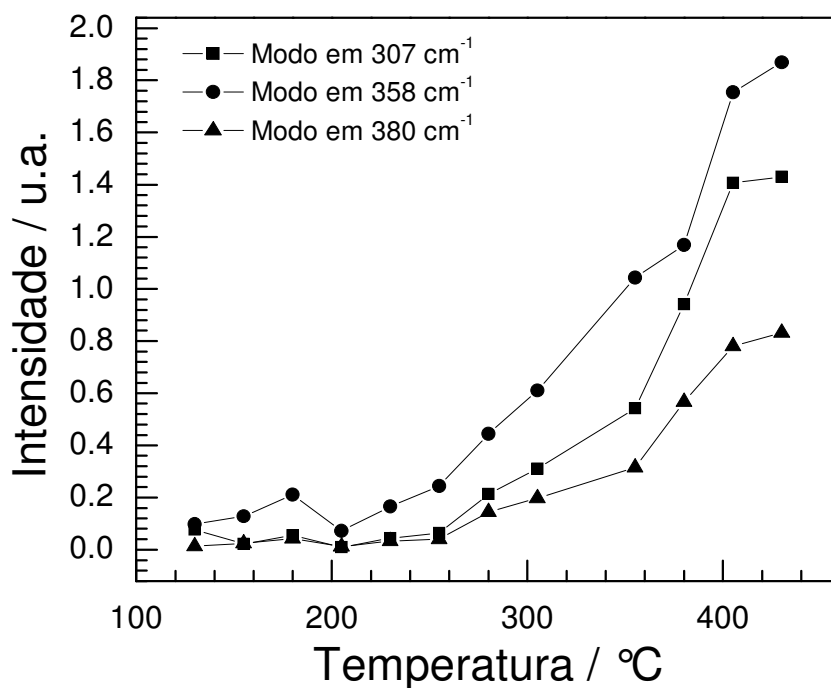


Figura 38 - Evolução das intensidades dos modos observados em 307, 358 e 380 cm⁻¹ com a temperatura.

A dependência dos espectros Raman para o Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O₃ com a temperatura é mostrada na Figura 39. Ao contrário do que observamos para o Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃, não há mudanças nas intensidades Raman dos modos de baixa e alta frequência, logo, a relação entre as intensidades permanece praticamente constante e sem alteração nas posições dos modos no intervalo de temperatura entre 30°C e 430°C.

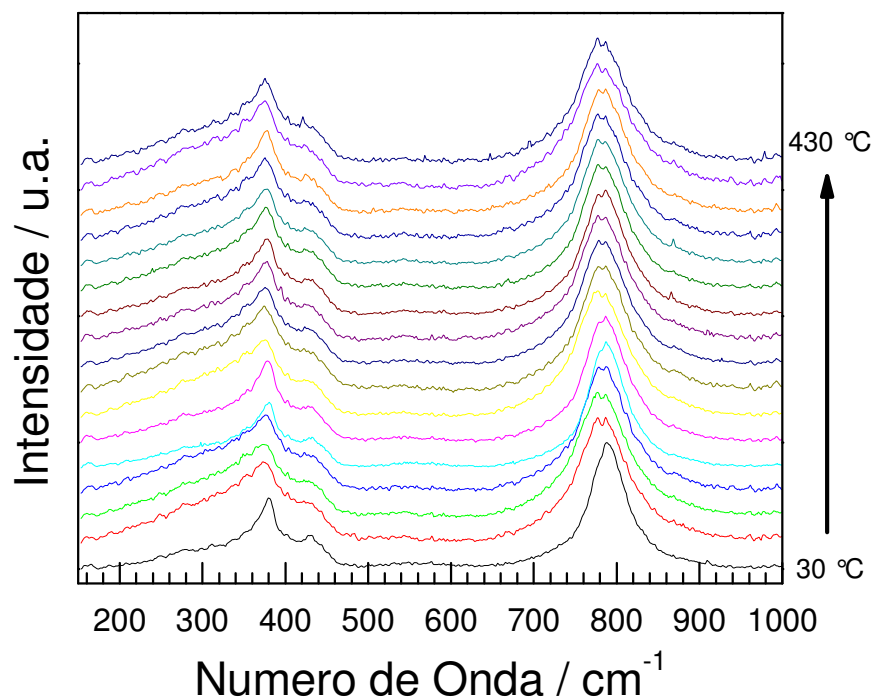


Figura 39 - Espectros Raman em função da temperatura para a amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

4.3.4 Espectros Raman das amostras com fases extras à temperatura ambiente

A Figura 40 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras com fases extras: $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Como podemos observar, esses espectros confirmam os resultados de raios X, apresentando fases extras às aquelas da perovskita ordenada 1:2. Entretanto, os conjuntos de modos característicos dessas fases são observados, como indicam as setas na Figura 40(a), tanto os picos referentes ao ordenamento 1:2, como aqueles característicos da perovskita. É importante salientar que os conjuntos de modos que especificam o ordenamento aparecem deslocados com relação ao cátion A, seguindo uma relação entre as massas desses cátions, como mostra a elipse

hachurada na Figura 40(b). A lista de modos observados para todas as amostras são agora mostrados na Tabela 12. Os modos associados ao estiramento assimétrico também sofrem tal deslocamento. Os modos de estiramento, no entanto, parecem não sofrer modificação significativa quanto sua posição com a mudança dos cátions.

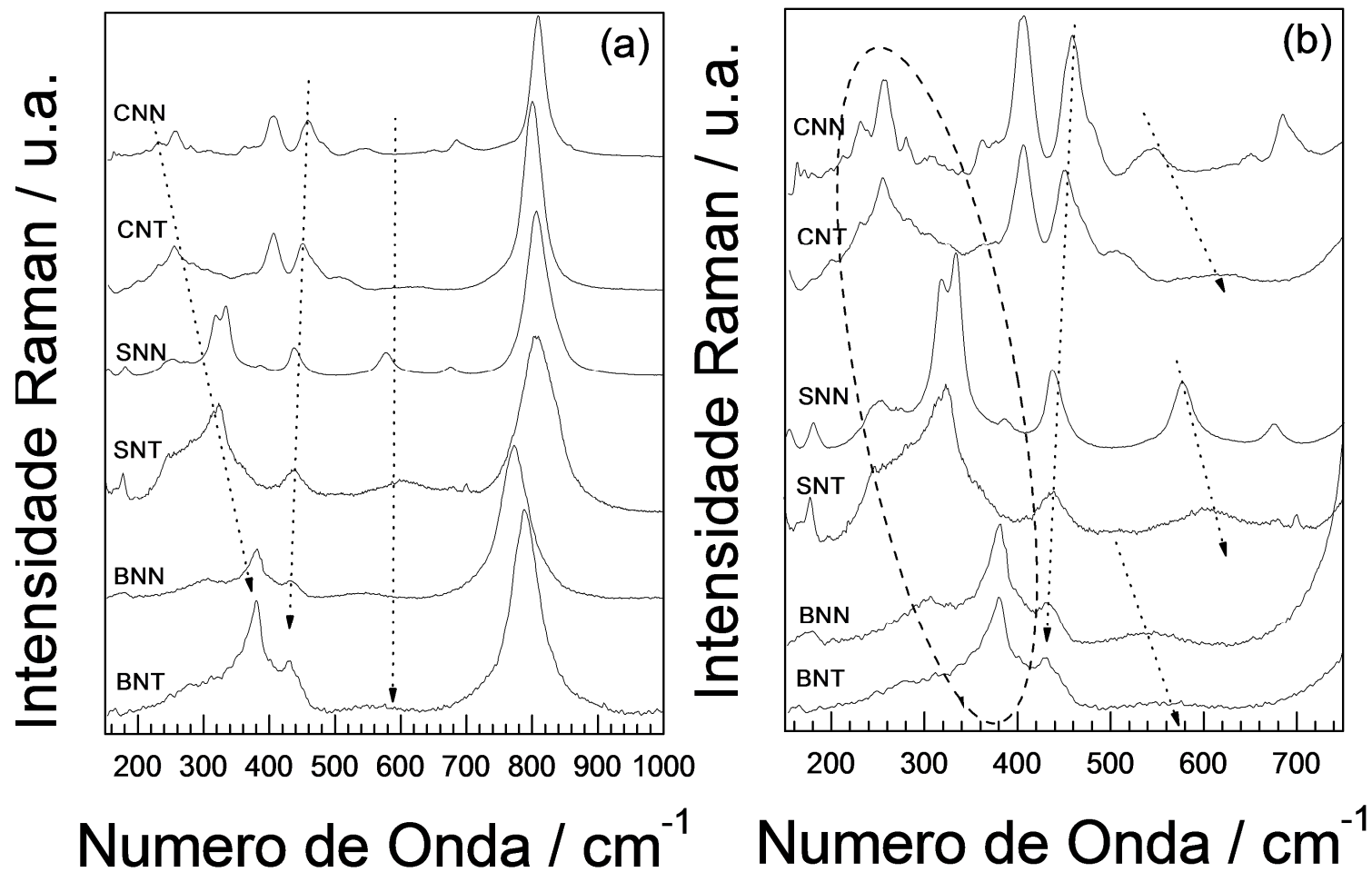


Figura 40 – (a) Espectro Raman à temperatura das amostras de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (CNN), $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (CNT), $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (SNN) e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (SNT). Os espectros das amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BNN) e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BNT) são mostrados também para fins de comparação. (b) Realce da região onde estão contidos os modos característicos do ordenamento 1:2.

Tabela 12 – Modos observados para as amostras com fases extras. Os modos das amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ são mostrados também para fins de comparação, onde: CNN é $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, CNT é $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, SNN é $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, SNT é $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, BNN é $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e BNT é $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

Modos / cm^{-1}						Classificação	Simetria	Referências
BNN	BNT	SNN	SNT	CNN	CNT			
-	-	-	165	163				
175	166	181	177	172	175	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	Eg (O)	[39,71-73,76]
-	-	-	195	196	200	Fases espúrias		
-	-	241	-	-	-			
307	316	254	246	231	230	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	Eg (B'')	[71,73,76]
358	358	298	284	-	-	Modos translacionais ativados pelo ordenamento 1:2	A1g (B'')	[71,73]
380	380	317	322	257	255	Bending do octaedro NbO_6 , TaO_6	E2g (O) ou A1g(O)	[39,71-76]
-	-	334	-	281	280	Fases espúrias		
-	-	355	359	308	314			
-	-	386	384	361	-			
-	-	-	-	375	368			
404	404	-	-			Possivelmente ativado por defeitos		[75]
-	-	-	-	405	406	Fases espúrias		
434	432	439	437	459	450	Modo de torção de acordo com Tochi	Eg (O)	[71-74,76]
-	-	-	-	480	467	Fases espúrias		
-	-	-	498	-	511			
541	564	578	603	544	613	Estiramento assimétrico do octaedro NbO_6 , TaO_6	Eg(O)	[39,72,76]
-	-	-	-	642	-	Fases espúrias		
-	-	674	678	685	-			
-	-	-	699	699	-			
-	-	-	-	750	-			
773	789	808	807	809	800	Respiração simétrica do octaedro NbO_6 , TaO_6	A1g (O)	[39,71-76]

5 Conclusões

Neste trabalho utilizou-se o método cerâmico cuja rota de síntese, com uso de moagem de baixas energias, obedecendo aos seguintes parâmetros: poder de moagem 5:1 e tempo de moagem de 1 hora, produziu perovskitas de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}^{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; e $\text{B}^{5+} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ e pertencentes ao grupo espacial $P\bar{3}m1$. As amostras possuíam aspectos bem diferentes entre si. A amostra de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ obteve um aspecto esverdeado, enquanto que a de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obteve uma coloração amarelada. As amostras de $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ obtiveram cores de um verde escuro e amarelo escuro, respectivamente. Já as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ adquiriram cores acinzentadas muito similares.

A difratometria de raios X revelou certa amorfização devido às baixas intensidades dos picos difratométrico, mesmo com a utilização de longos tempos de aquisição, e ao caráter não-linear da linha de background bem como a presença das fases desejadas pertencentes ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ e de fases extras. O refinamento dos difratogramas através do Método de Rietveld permitiu a obtenção de parâmetros cristalográficos das fases obtidas além de estimar a massa das fases desejadas e das fases extras identificadas para as amostras de estequiometria $A(\text{Ni}_{1/3}\text{B}^{2/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; e $\text{B}^{5+} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$, tornando possível assim a avaliação da qualidade da reação de síntese. A amorfização foi maior que o esperado em todas as amostras, apesar dos parâmetros usados para a moagem de baixas energias serem típicos na literatura. A influência da moagem na rota de

síntese em questão deve ser melhor entendida através da redução do número de moagens realizadas, bem como a variação do tempo de moagem em intervalos menores de tempo a fim de encontrar os valores ótimos para a síntese dessas perovskitas.

Por outro lado, as amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$, obtiveram uma síntese satisfatória com grau de impureza desprezível confirmadas pelos difratogramas e pelos refinamentos realizados que obtiveram parâmetros de ajuste, $S=1,19$ e $S=0,96$, e resíduos, $R_{\text{wp}}=20,03\%$ e $R_{\text{wp}}=17,56\%$, respectivamente, próximos aos valores recomendados para amostras policristalinas, $S \approx 1$ e $R_{\text{wp}} \leq 20\%$. Os parâmetros cristalográficos obtidos confirmam a presença majoritária de perovskitas complexas ordenadas 1:2 pertencentes ao grupo espacial $P\bar{3}m1$, possibilitando a caracterização vibracional das mesmas.

A caracterização vibracional via espectroscopia Raman das amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ permitiu, mediante revisão bibliográfica, a classificação dos modos observados para os espectros à temperatura ambiente, nos dois casos. Os modos característicos do ordenamento 1:2 foram observados em torno de 175 cm^{-1} , 300 cm^{-1} e 360 cm^{-1} , encontrando-se entre dois dos modos (em torno de 100 cm^{-1} e 380 cm^{-1}) considerados assinaturas das perovskitas desordenadas (fase cúbica de simetria $Fm\bar{3}m$) sendo que estas perovskitas desordenadas não foram detectadas pela difratometria de raios X por se tratarem de comportamentos localizados e não-médios da estrutura e, portanto, acessíveis à investigação Raman.

O espectro Raman em função da temperatura da amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ se mostrou praticamente inalterado dentro do intervalo de

temperatura investigado. Já para a amostra de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ocorreram mudanças nas intensidades dos fônons, visto que os modos de baixa frequência crescem em referência ao modo de estiramento quando a temperatura cresce, sendo maiores que o estiramento para temperaturas superiores a 280°C . Esse comportamento foi atribuído ao efeito de população de modos de baixa frequência.

As amostras de $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, que apresentaram fases extras, conforme resultados da difração de raios X, também apresentaram picos referentes à fase perovskita bem como os picos característicos do ordenamento 1:2. Esses picos apareceram deslocados, conforme as substituições no cátion A, obedecendo às relações de massas entre esses cátions

6 Perspectivas

Analisar a influência da moagem de baixa energia na reação de síntese das perovskitas estudadas mediante variação de parâmetros tais como poder, número e tempo de moagem a fim de aperfeiçoar a síntese desses compostos.

Obter uma reação de síntese das fases dessas perovskitas com alto nível de rendimento para obter um produto com bom grau de pureza, bem como tomar rotas alternativas de síntese como, por exemplo, através do método de Pechini.

Obter difratogramas de alta qualidade (picos com intensidade relativa da ordem de 10000 contagens) e empregar o Método de Rietveld para refinar o maior número de parâmetros cristalográficos, obtendo o menor resíduo possível, para determinar dentre outras coisas os planos cristalinos referentes a cada pico bem como os tamanhos dos grãos da amostra.

Realizar medidas de espectroscopia Raman das amostras de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ para baixas temperaturas, além de medidas de infravermelho e espectroscopia de impedância.

Sintetizar novas amostras com estequiometria $\text{A}(\text{Ni}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ com $\text{A} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} ; e $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+} utilizando uma rota de síntese otimizada, permitindo refinamentos com parâmetros mais próximos do recomendado, para investigação espectroscópica de impedância e vibracional com evolução de temperatura.

Referências

1. A. S. Bhalla, R. Y. Guo, and R. Roy, *Materials Research Innovations* 4, 3 (2000).
2. A. Dias *et al.*, *Chemistry of Materials* 18, 214 (2006).
3. H. Sreemoolanadhan, R. Ratheesh, M. T. Sebastian, and P. Mohanan, *Materials Letters* 33, 161 (1997).
4. L. A. Khalam and M. T. Sebastian, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 3, 364 (2006).
5. L. A. Khalam, S. Thomas, and M. T. Sebastian, *Journal of the American Ceramic Society* 90, 2476 (2007).
6. L. A. Khalam *et al.*, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 107, 264 (2004).
7. M. T. Sebastian and K. P. Surendran, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 1791 (2006).
8. T. Takahashi, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39, 5637 (2000).
9. K. P. Surendran and M. T. Sebastian, *Journal of Materials Research* 20, 2919 (2005).
10. H. Wu and P. K. Davies, *Journal of the American Ceramic Society* 89, 2271 (2006).
11. S. B. Desu and H. M. Obryan, *Journal of the American Ceramic Society* 68, 546 (1985).
12. D. A. Sagala and S. Nambu, *Journal of the American Ceramic Society* 75, 2573 (1992).
13. X. F. Long and Z. G. Ye, *Applied Physics Letters* 90, (2007).
14. A. A. Bokov and Z. G. Ye, *Physical Review B* 66, (2002).
15. A. A. Bokov and Z. G. Ye, *Physical Review B* 65, (2002).
16. B. Mihailova *et al.*, *Journal of Physics-Condensed Matter* 14, 1091 (2002).
17. M. Tyunina, J. Levoska, K. Kundzinsh, and V. Zauls, *Physical Review B* 69, (2004).

18. I. N. Lin *et al*, Journal of Applied Physics 102, (2007).
19. A. Veres, S. Marinel, and F. Roulland, Journal of the European Ceramic Society 25, 2759 (2005).
20. A. Munpakdee, J. Tontragoon, K. Siriwitayakorn, and T. Tunkasiri, Journal of Materials Science Letters 22, 1307 (2003).
21. I. N. Lin *et al*, Journal of the European Ceramic Society 23, 2633 (2003).
22. Y. Yamashita *et al*, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 34, 5364 (1995).
23. I. M. Reaney *et al*, Journal of Applied Physics 76, 2086 (1994).
24. A. A. Bokov and Z. G. Ye, Journal of Materials Science 41, 31 (2006).
25. M. W. Lufaso, Chemistry of Materials 16, 2148 (2004).
26. A. Dias, V. S. T. Ciminelli, F. M. Matinaga, and R. L. Moreira, Journal of the European Ceramic Society 21, 2739 (2001).
27. E. L. Colla, I. M. Reaney, and N. Setter, Journal of Applied Physics 74, 3414 (1993).
28. H. Kagata and J. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5463.
29. I. Reaney, E. Colla, and N. Setter, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 3984 (1994).
30. N. Setter *et al*, Ferroelectrics 154, 231 (1994).
31. I. M. Reaney, Ferroelectrics 222, 143 (1999).
32. J. E. F. S. Rodrigues, Universidade Federal do Maranhão, 2010.
33. N. J. Dunning and H. D. Megaw, Trans. Faraday Soc. 42, 705-& (1946).
34. V. M. Goldschmidt, Norske Videnskap (1927).
35. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. Bornell University Press. 1960. Ithaca NY.
36. A. M. Glazer, Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography 31, 756 (1975).
37. A. M. Glazer, Acta Crystallographica Section B-Structural Science B 28, 3384 (1972).
38. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, New York, 1980).

39. R. L. Moreira, F. M. Matinaga, and A. Dias, Applied Physics Letters 78, 428 (2001).
40. A. I. Agranovskaya. Physical-chemical investigation of formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure. Bull.Acad.Sci.USSR Ser.Phys. 24, 1271-1277. 1960.
41. R. Roy, Journal of the American Ceramic Society 37, 581 (1954).
42. F. Galasso and J. Pyle, Journal of Physical Chemistry 67, 1561-& (1963).
43. F. Galasso, J. R. Barrante, and L. Katz, Journal of the American Chemical Society 83, 2830-& (1961).
44. F. Galasso and J. Pyle, Inorganic Chemistry 2, 482-& (1963).
45. F. Galasso and J. Pinto, Nature 207, 70-& (1965).
46. F. S. Galasso. Structure, properties, and preparation of perovskite-type compounds. 1969. Pergamon Press.
47. H. A. Jahn, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences 164, 117 (1938).
48. P. K. Davies *et al*, Annual Review of Materials Research 38, 369 (2008).
49. H. A. Jahn and E. Teller, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 161, 220 (1937).
50. L. E. Smart and E. A. Moore. Solid State Chemistry: an Introduction. 3^a. 2005. Taylor & Francis.
51. J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, and N. F. Dean. Inorganic Materials Synthesis And Fabrication. 1996. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons.
52. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 64, 189 (1986).
53. D. K. Fisler and R. T. Cygan, American Mineralogist 84, 1392 (1999).
54. R. Subramanian, P. E. Denney, J. Singh, and M. Otooni, Journal of Materials Science 33, 3471 (1998).
55. S. Chandra, *Superionic solids: principles and applications* (North-Holland, 1981).
56. W. C. Röntgen, Nature 53, 274 (1896).

57. W. L. Bragg, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 17, 43 (1913).
58. A. S. Araujo, Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002.
59. J. L. Antoniassi, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
60. L. Bleicher and J. M. Sasaki. Introdução à difração de raios X em cristais. 2000. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará.
61. A. Paiva-Santos. Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais. 2003. Araraquara, Universidade Estadual de São Paulo.
62. L. A. Gobbo, Universidade de São Paulo, 2009.
63. H. P. Klug and L. E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 1974. Wiley.
64. E. Post and Bish D.L.. Modern powder diffraction. 1989. Mineralogical Society of America.
65. R. A. Young. The Rietveld Method. 1995. Oxford University Press.
66. G. Turrell and J. Corset. Raman microscopy: developments and applications. 1996. San Diego, California, Elsevier Academic Press.
67. D. A. Long. The Raman Effect : A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. 2011. England, John Wiley & Sons.
68. Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and applications. Schrader, B. 2011. VCH.
69. Raman scattering. 2011. University of Cambridge. 2011.
70. J. L. B. Faria, Universidade Federal do Ceará, 2003.
71. I. G. Siny *et al*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 59, 181 (1998).
72. K. Tochi, N. Takeuchi, and S. Emura, Journal of the American Ceramic Society 72, 158 (1989).

73. C. T. Lee *et al.*, Journal of the American Ceramic Society 90, 483 (2007).
74. S. J. Webb *et al.*, Journal of the American Ceramic Society 85, 1753 (2002).
75. M. Maczka, J. Hanuza, A. F. Fuentes, and Y. Morioka, Journal of Physics-Condensed Matter 2297 (2004).
76. S. Kamba *et al.*, Journal of Physics D-Applied Physics 37, 1980 (2004).
77. I. Gregora *et al.*, Solid State Communications 94, 899 (1995).