Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

João Elias Figueiredo Soares Rodrigues

***Ordenamento e propriedades dielétricas em microondas dos
sistemas $(Ba_{1-x}Sr_x)_3CaNb_2O_9$ e $(Ba_{1-y}La_y)_3Ca_{1+y}Nb_{2-y}O_9$***

São Carlos
2017

João Elias Figueiredo Soares Rodrigues

Ordenamento e propriedades dielétricas em microondas dos sistemas $(Ba_{1-x}Sr_x)_3CaNb_2O_9$ e $(Ba_{1-y}La_y)_3Ca_{1+y}Nb_{2-y}O_9$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues, João Elias Figueiredo Soares
Ordenamento e propriedades dielétricas em
microondas dos sistemas $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CaNb}_2\text{O}_9$ e $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_9$ / João Elias Figueiredo Soares
Rodrigues; orientador Antonio Carlos Hernandez -
versão corrigida -- São Carlos, 2017.
204 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2017.

1. Perovskita complexa. 2. Ordenamento
estrutural. 3. Ressonador dielétrico. I. Hernandez,
Antonio Carlos, orient. II. Título.

À minha família.

Agradecimentos

Um valor fundamental na vida de um sábio é o reconhecimento das pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que este alcançasse um objetivo. Assim, a gratidão é uma experiência indissociável do conhecimento humano, como já preconizava Sir Isaac Newton na sua célebre frase: “Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”. Guardadas as devidas proporções, uma tese de doutorado representa um trabalho impossível de conclusão sem o precioso auxílio de um grande número de pessoas, com participação direta ou indireta.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus pais Aíla Maria e Dorival Oliveira pelo apoio incondicional na minha escolha de estudar física. Agradeço à minha Débora e sua família pelo companheirismo nas batalhas do doutorado e aos meus familiares de uma forma geral.

Ao Professor Hernandes pela orientação, atenção e pelas oportunidades outorgadas ao longo deste trabalho. Agradeço ainda aos técnicos do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, especialmente ao Cássio, Luís e Wagner, e à Érica, pela ajuda nas burocracias.

Aos Professores Pedro de Castro e Paulo Pizani por terem me acolhido inúmeras vezes no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e no Departamento de Física da UFSCar, respectivamente, para missões científicas. Agradeço ainda ao colega Renilton pela ajuda no Raman.

Aos Professores Oscar Piro, Hellmut Eckert e Zucolotto pela qualidade na ministração das disciplinas do doutorado, principalmente pela clareza na exposição dos conteúdos básicos. Expresso também um agradecimento ao Professor Luiz Antônio, por se importar com a minha formação, pelas dicas e discussões sobre: espectroscopia Raman, luminescência e eletrônica.

Aos Professores Eudes e Olivier pela oportunidade do estágio no Département Matériaux et Nanosciences do Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence. Devo agradecer ainda aos membros Marc, Mohamed, Mouaad, Stéphanie e Thomas pelas ajudas.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo pela oportunidade de cursar o doutorado. Expresso meu agradecimento aos Professores Hernandes, Tito e Otávio e aos funcionários Ademir, José Augusto, Ricardo e Sílvio.

Aos amigos e colegas que fiz nesse período, particularmente, Amanda, Anderson, André, Ariadne, Ariane, Carlos, Hércules, Jorge, Lílian, Lorena, Lucas, Luisão, Pará, Paulo, Rafael, Rodney, Sérgio, Thiago, Vitor e Washington, pelos momentos vividos nesses cinco anos.

Aos órgãos: Capes, pela bolsa e estágio (Cofecub: BEX 0270/16-4), CNPq e Fapesp.

*Não chores meu filho;
Não chores, que a vida
É luta renhida:
Viver é lutar.
A vida é combate,
Que os fracos abate,
Que os fortes, os bravos
Só pode exaltar*

Trecho da Canção do Tamoio,
Escrita por Gonçalves Dias.

Resumo

RODRIGUES, J. E. F. S. **Ordenamento e propriedades dielétricas em microondas dos sistemas $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ e $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$** . 2017. 204 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Materiais dielétricos para operação em microondas constituem um ponto importante para usos em sistemas de comunicação móvel/via satélite, incluindo sistemas de monitoramento terrestres, internet/telefonia para celulares, internet das coisas, além do interesse militar para elaboração de radares. Avanços importantes nesse setor tecnológico só foram outorgados, graças ao emprego ostensivo de ressoadores dielétricos (RDs). Esses dispositivos constituem cerâmicas óxidas com baixa perda dielétrica em microondas, com demanda para sua miniaturização. O sistema deverá possuir alta constante dielétrica nesse intervalo e o dispositivo deve ser termicamente estável, ou seja, suas propriedades dielétricas não se alterarão com a temperatura. A busca por materiais de alto desempenho resultou na descoberta das perovskitas ordenadas 1:1 e 1:2, com estequiometria $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ e $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$, respectivamente. Tais sistemas ordenam o sítio B, da perovskita ABO_3 , gerando o empilhamento dos planos cristalinos com B' e B'' , intercalados e na direção $[1\ 1\ 1]_c$. Os resultados da literatura mostram que o ordenamento possui papel fundamental na obtenção de ressoadores de baixa perda dielétrica. Ademais, poucos estudos reportam as propriedades dos sistemas contendo os cátions Ca e Nb, no sítio B. Portanto, essa tese dedicou-se à investigação das propriedades dielétricas do sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ e, posteriormente, a modificação desse com a substituição dos cátions Ba^{2+} por Sr^{2+} e La^{3+} . As amostras foram preparadas pelo método de reação do estado sólido e, posteriormente, caracterizadas pela difração de raios X, espalhamento Raman, espectroscopia de impedância e desempenho em microondas, além de técnicas complementares como análise térmica, densidade por imersão e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados demonstraram a coexistência dos domínios 1:1 e 1:2 no sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, sendo possível manipulá-los mediante condições da sinterização. Microestruturalmente, esses domínios são regiões no cristalito com diferentes ordens catiônicas e, assim, com propriedades cristalográficas e vibracionais diferentes. Pela impedância, notou-se que o ressoador $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ tende a conduzir mais quando possui uma tendência para o domínio 1:1. Tal resultado foi confirmado em microondas, onde a redução da perda dielétrica foi correlacionada à diminuição do domínio 1:1 na estrutura cris-

talina dos ressoadores. Na solução sólida com Sr^{2+} , uma transição da fase trigonal D_{3d}^3 para monoclínica C_{2h}^3 foi detectada nos pós-calcinados, sendo oriunda das inclinações octaédricas do sistema de Glazer $a^0b^-b^-$. As cerâmicas desse sistema foram sinterizadas a 1500 °C por 26 h, cujo resultado ilustrou uma tendência à ordem 1:1 para $x \geq 0,30$. No sistema com La^{3+} , observou-se, além da coexistência, os monodomínios 1:1 e 1:2. O sistema com monodomínios 1:1, BaLaCaNbO_6 ($y = 0,50$), evidenciou uma distorção monoclínica intrínseca. Esta distorção foi associada às inclinações octaédricas do sistema de Glazer $a^0b^-b^-$, reduzindo a simetria da fase cúbica O_h^5 para monoclínica C_{2h}^3 . Por fim, o desempenho como ressoador dielétrico dos sistemas BaLaCaNbO_6 e $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ foi avaliado. O primeiro sistema mostrou os seguintes valores: permissividade relativa $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506$ GHz e coeficiente $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹. O segundo sistema revelou os dados: permissividade $\epsilon_g \sim 43$, $Q_u \times f_R \sim 15.752$ GHz e o coeficiente $\tau_f \sim 278$ ppm.K⁻¹.

Palavras-chave: Perovskita complexa. Ordenamento estrutural. Ressorador dielétrico.

Abstract

RODRIGUES, J. E. F. S. **Structural ordering and microwave dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ and $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$ systems.** 2017. 204 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Dielectric materials for microwave applications play an important role in mobile and satellite communication systems, including terrestrial monitoring, internet/mobile devices, internet of things, as well as the military uses as the radar developments. Advances in this technological field were only possible due to the ostensive use of dielectric resonators (DRs). These devices constitute oxide ceramics with a low dielectric loss in microwave frequency. The system must have high dielectric constant and such a device must be thermally stable. The search for high-performance materials granted the discovery of 1:1 and 1:2 ordered perovskites, with general formula $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ and $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$, respectively. These systems depict the B-site ordering of ABO_3 perovskite, inducing the crystalline planes stacking in the $[1\ 1\ 1]_c$ direction. The literature results showed that the ordering plays an essential role in the low loss ceramics. Moreover, few studies reported the features of the systems containing the Ca and Nb cations at the B-site. Therefore, our work drives the dielectric properties of the $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ system and, then, the modification induced by Ba^{2+} substitution by Sr^{2+} and La^{3+} . The samples were prepared by the conventional solid-state reaction method and probed by X-ray diffraction, Raman scattering, impedance spectroscopy and microwave performance, as well as other techniques such as thermal analysis, density measurement, and electron microscopy. Our findings elucidated the coexistence of 1:1 and 1:2 domains in $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ceramics, being possible to manipulate them by sintering conditions. Such an ordered domain denotes regions in the crystallites with different cationic order and with different crystallographic and vibrational behavior. By the impedance spectroscopy, it was observed that $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ceramics tend to conduct more when they present a tendency towards the 1:1 domains. The earlier result was also confirmed in microwave frequency, in which the dielectric loss decreasing was correlated to the decrease of the 1:1 domain in the crystal structure. In the strontium solid solution, a transition from the D_{3d}^3 trigonal phase to the C_{2h}^3 monoclinic one was noted in powder samples, being derived from octahedral tilting ($a^0b^-b^-$ Glazer system). In the lanthanum system, besides the coexistence, the monodomains 1:1 and 1:2 were observed. Otherwise, the 1:1 monodomain

system, BaLaCaNbO₆ ($y = 0.50$), exhibited an intrinsic monoclinic distortion. This distortion was ascribed to the octahedral tilting ($a^0b^-b^-$ Glazer system), lowering the crystal symmetry from O_h⁵ cubic phase to the C_{2h}³ monoclinic phase. The dielectric resonator performances of the BaLaCaNbO₆ and Ba₃CaNb₂O₉ systems were evaluated. The first system showed the following values: permittivity $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506$ GHz and coefficient $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹. The second system exhibited the data: permittivity $\epsilon_g \sim 43$, $Q_u \times f_R \sim 15.752$ GHz and coefficient $\tau_f \sim 278$ ppm.K⁻¹.

Keywords: Complex perovskite. Structural ordering. Dielectric resonator.

Sumário

Capítulo 1	15
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	15
1.1 Introdução	17
1.2 Objetivos.....	18
1.3 Organização da tese	18
Capítulo 2	19
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Ressonadores dielétricos	21
2.2 Estrutura perovskita.....	27
Capítulo 3	39
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	39
3.1 Ordenamento estrutural	41
3.2 Análise dos modos normais.....	48
Capítulo 4	59
MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1 Preparação das eletrocerâmicas	61
4.2 Difração de raios X de pó	65
4.3 Espectroscopia Raman.....	68
4.4 Espectroscopia de impedância.....	72
4.5 Medidas em microondas	75
4.6 Técnicas complementares.....	77
4.6.1 Análises térmicas	77
4.6.2 Densidade física.....	78
4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura	78

Capítulo 5.....	81
RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 Sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$: otimização e propriedade.....	83
5.1.1 Conclusões parciais.....	110
5.2 Solução sólida $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$: incorporação dos íons Sr^{2+}	111
5.2.1 Conclusões parciais.....	137
5.3 Solução sólida $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$: desordem pelos íons La^{3+}	139
5.3.1 Conclusões parciais.....	159
5.4 Sistema BaLaCaNbO_6 : otimização e propriedade	161
5.4.1 Conclusões parciais.....	174
Capítulo 6.....	177
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	177
6.1 Conclusões finais	179
6.2 Perspectivas.....	181
REFERÊNCIAS	183
ANEXO A	199
ANEXO B.....	203

1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Nas últimas décadas, perovskitas complexas de fórmula $A_2B'B''O_6$ e $A_3B'B''_2O_9$ ($A = Ba, Ca, Sr$; $B' = Mg, Zn, Co, Sr, Ni$; $B'' = Mo, W, Ta, Nb$) têm sido investigadas para aplicações em sistemas de comunicação sem fio, incluindo: transmissões via satélite, radares militares e telefonia móvel. Isso ocorre dada as excelentes propriedades dielétricas em microondas exibidas por alguns exemplares dessa família: $Ba_3ZnTa_2O_9$, $Ba_3ZnNb_2O_9$ e $Ba_3MgTa_2O_9$. Tais eletrocerâmicas usualmente exibem altos valores para o fator de qualidade descarregado (Q_u), tipicamente entre 8000 e 32500 GHz a 9-10 GHz, tornando-os sistemas com alta seletividade para filtros. Outros requerimentos são necessários, tais como: a permissividade relativa maior que ~ 30 e o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) próximo de $0 \pm 20 \text{ ppm.K}^{-1}$, permitindo a miniaturização do componente e garantindo a estabilidade térmica do dispositivo eletrônico. (1) Entretanto, o elevado custo do pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) em relação ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), este possuindo propriedades similares ao primeiro, encarece progressivamente o preço final do dispositivo. (2) Objetivando a resolução de alguns dos entraves anteriores, diversas pesquisas focaram na derivação de excelentes propriedades dielétricas em microondas em perovskitas complexas $A_3B'Nb_2O_9$, dado o relativo baixo custo do precursor de Nb_2O_5 e a sua abundância no planeta (particularmente, no Brasil).

Além dos fatores extrínsecos que afetam as propriedades dielétricas, incluindo a porosidade, distribuição/tamanho de grão e agentes dopantes, fatores intrínsecos podem igualmente influenciar o desempenho dos dispositivos. Em particular, o ordenamento estrutural no sítio B e inclinações octaédricas constituem fatores intrínsecos de maior relevância para a otimização do desempenho em MW. O surgimento de padrões ordenados no sítio B ocorre quando da ocupação parcial desse sítio por dois outros cátions B' e B'' , diferentes entre si em valências e raios. (3) Quanto às inclinações, essas sempre ocorrem quando a coordenação do íon A é alterada e, conseqüentemente, reduzindo a simetria do sistema. A instabilidade estrutural induzida nesse processo se reflete na permissividade e no coeficiente τ_f . O ordenamento, todavia, influencia mais fortemente a perda dielétrica em microondas. Embora uma parcela da comunidade científica tenha migrado para eletrocerâmicas de relativamente baixas temperaturas de sinterização (LTCC, *Low temperature co-fired ceramic*), outro setor importante voltou seus esforços no entendimento da desordem em perovskitas complexas supracitadas. O propósito nesse caso consiste na identificação da desordem no sistema mediante técnicas baseadas no espalhamento inelástico da luz e difração de raios X. Um exemplar ainda pouco investigado das perovskitas complexas é o niobato de bário e cálcio, $Ba_3CaNb_2O_9$, com permissividade $\epsilon_g \sim 47$. Entretanto, poucos estudos foram reportados até agora objetivando o detalhamento de suas proprie-

dades dielétricas em função do ordenamento estrutural. Outro ponto fundamental reside ainda no fato de que a desordem depende da estequiometria no sistema $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$, tornando tal sistema um bom condutor protônico com alta estabilidade química. Quanto às propriedades dielétricas, substituições no sítio A devem alterar a permissividade e o coeficiente τ_f . Isto posto, propomos nessa tese avaliar o desempenho do sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ como ressonador dielétrico, além de investigar a função das substituições catiônicas de Ba^{2+} por Sr^{2+} e La^{3+} , endereçando a sintonia das propriedades (di)elétricas, particularmente a estabilidade térmica via τ_f .

1.2 Objetivos

O propósito dessa tese reside em desenvolver ressoadores dielétricos com desempenho satisfatório para aplicação em microondas, passando pela investigação das propriedades estruturais. O sistema escolhido como objeto de análise é a perovskita complexa $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, com substituições posteriores de Ba^{2+} por Sr^{2+} e La^{3+} , objetivando a sintonização das propriedades dielétricas. Tem-se os sistemas: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ e $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$. Especificamente, as eletrocerâmicas serão preparadas via método de reação no estado sólido e avaliadas pelas técnicas: difração de raios X; espalhamento Raman; espectroscopia de impedância; desempenho em microondas e técnicas complementares. O ponto fundamental é associar suas propriedades dielétricas com os aspectos estruturais outorgados pelas substituições catiônicas.

1.3 Organização da tese

A presente tese encontra-se organizada em seis capítulos e dois anexos. Particularmente, o Capítulo 1 traçou uma breve introdução e delineou os objetivos do trabalho. No Capítulo 2, apresentamos uma breve revisão sobre ressonador dielétrico, detalhando seus mecanismos de funcionamento. Ainda, uma descrição da estrutura perovskita é realizada nesse capítulo, passando pelas estruturas com distorção octaédrica e a notação de A. Glazer. No Capítulo 3, detalhes sobre a ordem/desordem em perovskitas complexas são comentados, além de uma análise dos modos normais das estruturas com ordenamento 1:1 e 1:2, pela dinâmica clássica de rede: o método das matrizes GF. No Capítulo 4, enumeramos os materiais e métodos para preparação e caracterização dos sistemas estudados. No Capítulo 5, mostramos os resultados colhidos nessa tese e as discussões pertinentes, sendo esse dividido em quatro seções para os materiais: $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$; $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$; $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$ e BaLaCaNbO_6 . No Capítulo 6, as conclusões e perspectivas encerram os objetivos desse trabalho e, finalmente, a lista das referências segue ilustrada, seguida de dois anexos A e B (i.e. publicações científicas produzidas).

2

Revisão Bibliográfica

2.1 Ressonadores dielétricos

A tecnologia moderna foi enormemente impulsionada pelo advento de dispositivos baseados em ressonadores dielétricos para, por exemplo, usos em comunicação sem fio, transmissão de sinais via satélite e sistema de posicionamento global (GPS), cujo requerimento consiste na construção de circuitos operando em frequências de microondas. Esses dispositivos possuem características similares às cavidades metálicas, com grande facilidade de acoplamento em microlinhas de transmissão. Outros empregos viáveis constituem a confecção de osciladores/filtros em sistemas de radares e localização dos mísseis na indústria bélica. A vantagem de um ressonador cerâmico, opostamente a uma cavidade metálica, consiste na possível miniaturização do dispositivo, quanto maior o valor da permissividade (ϵ_g). A ampla difusão de ressonadores ocorreu, principalmente, após o melhoramento de suas propriedades (di)elétricas, como consequência das pesquisas desenvolvidas desde a década de 1970 (nos âmbitos acadêmico e industrial). Tais pesquisas culminaram no estabelecimento de três características obrigatórias para um ressonador dielétrico, sendo tais: alta constante dielétrica ($\epsilon_g \geq 30$); baixas perdas dielétricas ($\tan \delta < 10^{-3}$) e baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ($|\tau_f| \leq 20 \text{ ppm.K}^{-1}$). Paralelamente, a miniaturização é dependente dos altos valores da constante dielétrica, além de possibilitar que a energia eletromagnética seja confinada no interior do ressonador. Como consequência, as componentes elétrica e magnética deverão respeitar relações de ortogonalidade e paralelismo quanto ao vetor normal à superfície do ressonador. (4)

Usualmente, os ressonadores dielétricos podem ser produzidos em algumas geometrias, a saber, cilíndrica, tubular, retangular ou esférica. Não obstante, a forma cilíndrica respeitando a relação espessura (H) por diâmetro (D) da ordem de 0,4 é a mais recomendada para minimização dos modos espúrios, permitindo a caracterização apenas do modo fundamental designado por $\text{TE}_{01\delta}$. (5) Os subscritos anteriores designam as coordenadas azimutal e radial do modo transversal eletromagnético (TE) e δ denota o número de meios de comprimento de onda referente à variação axial ($0 < \delta \leq 1$). Conforme citado previamente, uma das limitações históricas do emprego de ressonadores era a falta de materiais atendendo às três exigências supracitadas, sendo o TiO_2 um dos primeiros sistemas de alta permissividade (~ 100), porém elevado coeficiente de variação da frequência de ressonância ($\tau_f \sim 400 \text{ ppm.K}^{-1}$). Um conjunto de sistemas fora desenvolvido por empresas reconhecidas internacionalmente cumprindo, porém, as características estabelecidas, sendo esses $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ e BaTi_4O_9 desenvolvidos pelo Bell Laboratories, além do $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ produzido pela Murata Manufacturing Co. Na década de 1980, ressonadores dielétricos baseados em perovskitas complexas ordenadas ($\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$) tornaram-se visados, dadas às excelentes propriedades (di)elétricas (microon-

das) exibidas por tais cerâmicas. (6,7) Um comparativo entre os valores numéricos da permissividade relativa, o fator de qualidade (Q_u) e o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura é reportado na Tabela 2.1. A busca ininterrupta por sistemas de alto desempenho como ressoador se reflete no total de artigos publicados por ano, vide Figura 2.1 (a). A somatória das publicações entre 1928 até 2017 é da ordem de ~ 8150 títulos. Na Figura 2.1 (b), nota-se a contribuição dos EUA e China com $\sim 40\%$ do número total dos artigos. Historicamente, a pesquisa sobre ressoadores tem sido comandada pelos EUA (Bell Laboratories) e pelo Japão (Murata), derivando-se um amplo conjunto de patentes e dispositivos comerciais.

Tabela 2.1- Exemplos de ressoadores dielétricos amplamente estudados na literatura com os respectivos valores para constante dielétrica (ϵ_g), fator de qualidade (Q_u), coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) e a frequência de ressonância (f_R). Destaque para os ressoadores baseados em perovskitas (1:2).

Sistema	ϵ_g	Q_u	τ_f (ppm.K ⁻¹)	f_R (GHz)	Ref
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	40	8.000	+2	4.0	(8)
BaTi ₄ O ₉	38	2.560	+15	4.0	(9)
(Zr,Sn)TiO ₄	38	7.000	0	7.0	(10)
Ba ₃ ZnTa ₂ O ₉	29	9.800	+1	7.0	(11)
Ba ₃ ZnNb ₂ O ₉	41	9.925	+29	7.6	(12)
Ba ₃ MgTa ₂ O ₉	25	10.200	+5	7.0	(13)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O primeiro trabalho enumerando as propriedades de ressoadores dielétricos é atribuído ao Rayleigh, ano de 1897, deduzindo que um cilindro dielétrico infinito ($H \rightarrow \infty$) poderia atuar como um guia de onda para certas frequências. (14) Em 1939, contudo, Richtmyer demonstrou que materiais dielétricos (com geometrias definidas) poderiam funcionar como ressoadores para oscilações em altas frequências. (15) Posteriormente, detalhes teóricos-experimentais sobre a operação e desempenho dos ressoadores dielétricos foram enumerados por: Schlicke e Okaya. (16,17) Em 1968, Cohn reportou detalhes do uso (configurações e acoplamentos) dos ressoadores como filtro passa-banda. (18) Nesse trabalho, cerâmicas de TiO₂ foram estudadas, concluindo-se que a instabilidade térmica do sistema seria um entrave para futuras aplicações desse material. Logo, a procura por materiais estáveis termicamente tornou-se o objetivo principal das pesquisas em ressoadores na década de 1970, culminando na obtenção dos titanatos: Ba₂Ti₉O₂₀ e BaTi₄O₉. (8,9) No Japão, entretanto, a pesquisa de materiais dielétricos permitiu a descoberta do sistema: (Zr,Sn)TiO₄. (19) A crescente rivalidade entre os países desenvolvidos é justificada pela miniaturização potencialmente possibilitada pelos ressoadores, permitindo a popularização de dispositivos com acoplamento satisfatório entre guias de onda e microlinhas de transmissão. Assim, filtros e osciladores seriam amplamente aplicados no setor militar para sistemas de transmissão/recepção de dados. Factualmente, sabe-se que comunicações via saté-

lite e sem fio representam um aspecto indissociável da tecnologia moderna. (6) Estações rádio base possuem ressoadores dielétricos atuando como filtros e carregando sinais numa frequência em microondas específica, sendo crescente a demanda por sistemas com alto desempenho.

Figura 2.1- (a) Resultado da busca por ano pelo número de artigos indexados na base *Scopus* utilizando as expressões ‘*dielectric* resonator**’; (b) Distribuição percentual dos primeiros doze países que mais contribuem com a pesquisa sobre ressoadores dielétricos. A participação brasileira entre os trinta países que mais publicam nesse tópico se resume a ~ 1% das publicações totais. Consulta realizada no dia 06/04/2017.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Fisicamente, a interface dielétrico-ar é considerada uma parede magnética, valendo assim o princípio da reflexão interna total. (20) Haverá reflexão total das ondas quando o ângulo de incidência- θ_i for maior que o ângulo crítico- θ_c . Esse ângulo é devidamente computado por:

$$\theta_c = \sin^{-1} \left[\frac{1}{\sqrt{\epsilon_g}} \right]. \quad (2.1)$$

Então, o confinamento dos campos elétrico e magnético será satisfatório para elevados valores da permissividade ϵ_g . Fora do dielétrico, a amplitude dos campos decai exponencialmente, tão próximo quanto maior o coeficiente de extinção. A Figura 2.2 (a) denota a configuração espacial das linhas de campo do modo: $\mathbf{TE}_{01\delta}$. Quanto ao índice δ , seu valor será determinado por:

$$\delta = \frac{2H}{\lambda_g}, \quad (2.2)$$

onde, λ_g representa o comprimento de onda guiado. Vale frisar que as propriedades desse modo fundamental devem ser conhecidas para o projeto dos dispositivos finais, isto é, sua estabilidade térmica, o fator de qualidade e a frequência de ressonância ($\mathbf{f_R}$). Interessantemente, essa frequência e a permissividade relativa estão ligadas. Considera-se que ressoadores constituem

materiais paramagnéticos e, portanto, sua permeabilidade magnética vale um. Pode-se deduzir que a ressonância é inversamente proporcional à permissividade (ϵ_g) e ao diâmetro (D), assim:

$$f_R \propto \frac{c}{D\sqrt{\epsilon_g}}, \quad (2.3)$$

onde, c denota a velocidade da luz no vácuo. Conforme exposto, a dependência desta frequência com a temperatura descreve o quanto o ressonador é instável termicamente, para aplicações.

Figura 2.2- (a) Representação ilustrativa do aspecto de um ressonador dielétrico cilíndrico, junto com as linhas de campo do modo TE_{011} e (b) Exemplo de um ressonador cerâmico locado numa linha de transmissão (microondas).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura deve ser descrito em termos de uma derivada de primeira ordem em relação à temperatura, ou seja,

$$\tau_f = \frac{1}{f_R} \frac{\partial f_R}{\partial T} \approx \frac{1}{f_R} \frac{\Delta f_R}{\Delta T}. \quad (2.4)$$

Factualmente, a qualidade da sintonia do modo fundamental é condicionada pelo fator de qualidade do ressonador, sendo tal definido como o recíproco da tangente de perdas. É interessante destacar a diferença entre o fator de qualidade e o fator-Q. No primeiro caso, o termo faz referência direta às perdas dielétricas do material. No segundo caso, a expressão denota a perda de potência, cuja origem pode ser no dielétrico, no condutor, radiação e externa. Então, o fator-Q será a razão entre a energia armazenada no ressonador e a energia dissipada no ciclo T, ou seja,

$$Q_n = 2\pi f_R \frac{E_m}{P_n}, \quad (2.5)$$

onde, Q_n representa o fator-Q associado à potência P_n dissipada por ciclo. O subíndice n denota a origem da perda. Geralmente, os ressonadores dielétricos são acoplados em unidades isola-

das e blindadas visando à redução de perturbações externas (radiação). Entretanto, outros efeitos externos ocorrem no acoplamento entre o campo eletromagnético do ressonador e as sondas condutoras (aquelas que conduzem a excitação em microondas), vide Figura 2.2 (b). Esta configuração mostra um oscilador de alta frequência construído com ressonador cerâmico. Assim, calcula-se o fator de qualidade descarregado (Q_u) e o fator-Q carregado (Q_L) pelas expressões:

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r}, \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_u} + \frac{1}{Q_{ext}}. \quad (2.7)$$

O fator- Q_{ext} é oriundo das perdas no acoplamento e o fator- Q_L é obtido diretamente mediante:

$$Q_L = \frac{f_R}{\Delta f}, \quad (2.8)$$

onde, Δf representa a largura nos pontos de potência -3 dB. Vale destacar que a caracterização da perda costuma ser veiculada pelo produto entre o fator Q_u e a frequência f_R , pois o resultado depende apenas das propriedades intrínsecas da cerâmica. (20) Os mecanismos básicos que descrevem a perda dielétrica e a estabilidade térmica de ressonadores continuam desconhecidos para uma gama de materiais. Obviamente, o domínio de tais mecanismos definirá novas estratégias para obtenção de ressonadores de alto desempenho no setor mundial das eletrocerâmicas.

Como revisado por Sebastian et al, (21) fatores intrínsecos e extrínsecos podem alterar as propriedades dielétricas em microondas de ressonadores cerâmicos. A parte extrínseca inclui porosidade, tamanho médio de grão, dopagem, orientação preferencial etc. Conforme reportado por Penn, (22) a permissividade e a perda dependem da porosidade através das expressões:

$$\epsilon_{exp} = \epsilon_g \left[1 - \frac{3\pi_T (\epsilon_g - 1)}{2\epsilon_g + 1} \right], \quad (2.9)$$

$$\tan \delta = (1 - \pi_T) \tan \delta_0 + A\pi_T \left(\frac{\pi_T}{1 - \pi_T} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2.10)$$

onde, π_T , A , ϵ_g e $\tan \delta_0$ constituem a porosidade total, parâmetro ajustável, permissividade e a perda da amostra totalmente densa, respectivamente. A incorporação dos elementos dopantes tende a modificar, extrinsecamente, as propriedades (di)elétricas, quando da segregação das fases para o contorno de grão ou densificando. Contribuições intrínsecas em ressonadores se manifestam na segundo transições ordem/desordem na estrutura cristalina, defeitos, transições de fase estrutural, domínios ordenados etc. Materiais com estrutura perovskita ABO_3 têm sido amplamente utilizados na síntese de eletrocerâmicas. Nesta estrutura, o cátion A é coordenada por 12 átomos de oxigênio e o cátion B por 6 oxigênios. Na estrutura cúbica ideal, há um em-

pacotamento ideal entre as distâncias A–O e B–O. Porém, a maioria dos exemplares de perovskitas possuem incompatibilidades geométricas, induzindo estruturas distorcidas com baixa simetria. Uma estratégia para controle da distorção consiste na escolha correta dos raios iônicos de A e B. É possível ainda a substituição parcial dos íons A e B por outros exemplares homovalentes, aumentando o leque de estruturas e propriedades. (23) Particularmente, Reaney et al (24) demonstrou a existência de correlações fundamentais entre o coeficiente de variação da permissividade com a temperatura (τ_e) e as distorções na estrutura perovskita. Essas distorções incluem, factualmente, inclinações dos octaedros formados por 6 ligações B–O. Assim, a variação das distâncias A–O e B–O tende a induzir instabilidades que alteram o parâmetro τ_e .

Segundo Davies et al, (25) o surgimento de padrões ordenados entre os cátions heterovalentes no sítio B afeta drasticamente a perda dielétrica em microondas de ressoadores baseados em perovskitas $A(B', B'')O_3$. Estes padrões são consequência do processo de ordenamento entre os sítios de Wyckoff contendo B' e B''. Os padrões ordenados tendem a surgir quanto maior a diferença entre os raios iônicos (Δr_B) e as valências (ΔZ_B) dos cátions no sítio B. Interessante, o principal observável físico deste processo é a transição de fase estrutural e, portanto, o surgimento de picos de difração extras e mudança na distribuição de fônons. Na estrutura cúbica ABO_3 , não são esperados modos com atividade Raman. Todavia, a depender do padrão do ordenamento, deve-se observar modos Raman ativos nos sistemas ordenados. Constata-se, sobretudo, um amplo interesse da comunidade científica nos mecanismos intrínsecos da perda dielétrica em microondas. Uma forma comum de obtenção de informações sobre as contribuições intrínsecas para a permissividade e perda dielétrica consiste na determinação do comportamento dispersivo no infravermelho distante. Ainda, é padrão o uso das relações de Kramers-Krönig e da teoria clássica da dispersão. (26) Os resultados reportando estas análises intrínsecas mostram uma evidente correlação entre desordem estrutural e o aumento da perda dielétrica. O entendimento das características da desordem em perovskitas ordenadas define um ponto básico das pesquisas atuais. Inicialmente, há uma demanda por técnicas rápidas de detecção da desordem. A difração de raios X constitui a técnica mais difundida, onde se avalia o aparecimento da superestrutura ordenada. Contudo, quando os cátions no sítio B possuem o mesmo número de elétrons, há uma dificuldade no detalhamento da desordem. (27) Outras técnicas de caracterização são frequentemente utilizadas, a saber: microscopia eletrônica de transmissão, difração de nêutrons, espectroscopia de Mössbauer, absorção de raios X e espectroscopia Raman. Particularmente, o espalhamento Raman tem mostrado grande versatilidade na detecção da desordem em perovskitas complexas. (28,29) Essa observação torna tal técnica uma grande aliada da caracterização dielétrica de ressoadores, principalmente no estabelecimento das correlações entre os espectros e a perda dielétrica, conforme será detalhado nas próximas seções.

2.2 Estrutura perovskita

Os materiais cristalinos com estrutura do tipo perovskita constituem um grupo importante de compostos inorgânicos, integrando a família dos óxidos ternários e com fórmula geral ABO_3 . Foram poucos os minerais que experimentaram uma profunda mudança no seu significado, desde sua descoberta até os dias de hoje, passando de mera curiosidade mineralógica até material de caráter estratégico do ponto de vista econômico e tecnológico. Esse fato é atestado pelo volume de artigos num ano, chegando a ~ 3.476 em 2013 (pelo SciFinder[®]), frente a menos de ~ 100 artigos entre os anos de 1839 a 1929. (30) A descoberta do mineral perovskita de fórmula química $CaTiO_3$ é atribuída ao mineralogista russo Gustav Rose, após trabalhos realizados numa amostra de escarnito rica em cloreto coletada por August Alexander Kämmerer nas montanhas Urais, atual território russo, propriamente na mina de Akhmatov localizada na região sul. O termo perovskita é uma homenagem, por parte de Kämmerer, ao veterano das guerras napoleônicas Count Lev A. Perovskiy, então Ministro do Interior da Rússia e responsável pela criação da Sociedade Geográfica Russa em 1845. (31) Após o trabalho magistral de Rose, as pesquisas posteriores discutiam as diferenças morfológicas entre os cristais coletados nas Urais e nos Alpes suíços e o caráter biaxial dos mesmos. Interessante, o primeiro trabalho dedicado à síntese do mineral perovskita remonta a: 1851, onde Jacques-Joseph Ebelmen reporta o crescimento do cristal de $CaTiO_3$ pelo método do fluxo, França. A síntese de um composto do tipo perovskita foi registrada somente após 1898, ou seja: um cristal de $NaNbO_3$, por P. J. Holmquist na Suécia. Com o advento da técnica de difração de raios X, muitas estruturas cristalinas foram solucionadas sistematicamente por diversos pesquisadores, graças aos trabalhos pioneiros de von Laue e W. H. Bragg, incluindo o dinamarquês O. Balthasar Bøggild que confirmou a simetria ortorrômbica do $CaTiO_3$ em 1912. Em 1922, o primeiro uso industrial de perovskitas foi incluído numa patente registrada por Victor Moritz Goldschmidt, na Noruega, relativo à aplicação de $CaTiO_3$ como pigmento (i.e. Patent-US1436164). Tempos depois, V. Goldschmidt ficaria conhecido pela fundação da escola de Oslo de cristalografia, com Barth e Zachariasen, além do detalhamento do fator de tolerância (t) para as estruturas perovskitas.

Durante a Segunda Guerra Mundial na década de 1940, o bloqueio nas importações de mica tipo muscovita, de fórmula $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$, impulsionou os estudos em materiais que culminaram na descoberta do ferroelétrico $BaTiO_3$. (32) Tal mica foi utilizada na confecção de capacitores com valores típicos de $\epsilon_g \sim 10$, sendo abundante na Índia e Brasil. Era fundamental, portanto, um substituto com pelo menos $\epsilon_g > 80$. Os primeiros resultados apontando na direção do titanato de bário foram publicados por Wainer e Solomon, no TAM laboratory, em Cleveland. (33) Os artigos mostraram que dentre os titanatos alcalinos-terrosos, o $BaTiO_3$

apresentou os maiores valores para ϵ_g . Resultados semelhantes foram divulgados quase simultaneamente em outras nações, a exemplo da União Soviética por Vul e Goldman, do Japão por Ogawa e Waku, além dos Estados Unidos por A. von Hippel. (32,34) Em 1945, Helen D. Megaw solucionou a estrutura do monocristal de BaTiO_3 na Inglaterra, no Philips Lamps, através da indexação da cela unitária tetragonal C_{4v} ($a = 3,9860 \text{ \AA}$; $c = 4,0263 \text{ \AA}$; $c/a = 1,010$) à temperatura ambiente. (35) O impulso gerado pela descoberta do BaTiO_3 fomentou a procura por perovskitas para usos diversos, levando-se em conta o conceito definido por Goldschmidt, em 1926, para cristaloquímica, que estabelece a tríade composição, estrutura e propriedade. (36) Em Oslo, Goldschmidt sintetizou um grande número de compostos do tipo ABO_3 , a partir dos quais sumarizou os princípios básicos da síntese de materiais, ou seja: [1] os raios iônicos são importantes para a estrutura cristalina; [2] o número de coordenação de um cátion depende da razão entre o raio iônico do cátion e os raios dos ânions circunvizinhos; [3] o poliedro de coordenação segue regras simples definidas por Pauling. (37) As conclusões de Goldschmidt culminaram na incorporação do conceito do fator de tolerância para o arranjo de octaedros e dodecaedros da estrutura perovskita ABX_3 . Nesse arranjo ideal, os cátions B seguem coordenados por seis ânions X, enquanto que a coordenação dos cátions A é igual a doze ânions X. Como a distância A–X é usualmente 40% maior que a distância da ligação B–X, (38) a coordenação do ânion X é igual dois, sendo este circundado por dois cátions B. Assim, o fator de tolerância estima o quão distante do empacotamento “ideal” uma estrutura perovskita, ABX_3 , pode ser “tolerada” pela variação de tamanhos dos raios iônicos, sendo definido pela equação:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A + R_X}{R_B + R_X}, \quad (2.11)$$

tal que, R_A , R_B e R_X representam os raios iônicos dos íons A, B e X, respectivamente, diretamente obtidos da tabela de raios iônicos de Shannon. (39) No livro *Leis da distribuição geoquímica dos elementos*, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Goldschmidt discute que não somente a relação estrutura–propriedade é importante na síntese inteligente de novos materiais, porém a composição deve ser levada em consideração na sintonia de uma arbitrária propriedade física ou química. (40) Atualmente, o fator de tolerância funciona como um critério geométrico para avaliar a cristalização da estrutura do tipo perovskita, (41) ver Figura 2.3.

Nessa ilustração, a estrutura ideal cúbica, ABX_3 , segue representada (a). Factualmente, os cátions A e B estão locados no sítio $1b$ e $1a$, respectivamente, enquanto o ânion X segue na posição especial $3d$. Tal estrutura cúbica pertence ao grupo espacial O_h^1 ($Pm-3m$), com $Z = 1$. Quando do empacotamento ideal, os raios iônicos R_A , R_B e R_X estarão restritos às imposições seguintes: [1] o parâmetro de rede a_p corresponde à soma dos raios: $(R_B + R_X)$ e [2] a diagonal de uma das faces do cubo equivale à soma dos raios: $(R_A + R_X)$, vide parte (b). Haverá, então,

um vínculo entre a diagonal da face e a aresta do cubo (a_P). Quaisquer variações nesse vínculo indicam a perda da simetria cúbica da rede. Nas partes (c-d), as representações centradas nos cátions A seguem ilustradas, onde os octaedros BX_6 estão locados nos vértices da rede cúbica.

Figura 2.3- (a) Ilustração pictórica da cela unitária da perovskita aristotípica O_h^1 , com parâmetro de rede a_P ; (b) Quadro com a dedução do fator de tolerância, considerando átomos à aproximação de Goldschmidt; (c) Visualização da cela aristotípica com o íon A no centro e octaedros (BX_6) vizinhos e (d) sua perspectiva tridimensional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sabe-se, atualmente, todavia, que a expressão originalmente adotada por Goldschmidt representa uma aproximação de ordem zero para a relação entre o comprimento (ou distância) da ligação A–X, d_{A-X} , e o comprimento B–X, d_{B-X} , porque se considera um ponto de contato entre as cascas iônicas e a forma esférica dessas. (36) Além disso, o parâmetro de rede da cela cúbica pode ser calculado utilizando-se a identidade: $a_P = 2d_{B-X}$. A expressão revisitada para o fator de tolerância é definida empregando-se apenas o valor desses parâmetros, como segue:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-X}}{d_{B-X}}, \quad (2.12)$$

podendo-se calcular tais distâncias experimentalmente por difração de raios X ou de nêutrons, ou teoricamente por métodos de primeiros princípios (cálculos *ab initio*), (42) que necessitam de longos tempos de trabalho, geralmente. Um método alternativo para a determinação teórica das distâncias de ligação foi deduzido mediante modelo BVS (ou *bond valence sum*), (43) por M. Lufaso. (44) Nessa abordagem, a valência de um íon (V_i) é determinada a partir das valências individuais das ligações químicas ao redor desse (s_{ij}), sendo essas obtidas pelas equações:

$$V_i = \sum_j s_{ij} , \quad (2.13)$$

$$s_{ij} = \exp \left[\frac{1}{B} (R_{ij} - d_{ij}) \right] , \quad (2.14)$$

onde, d_{ij} é a distância cátion-ânion, R_{ij} e B são parâmetros ditos constantes. Portanto, uma vez dados o estado de oxidação e o número de coordenação dos cátions, as distâncias d_{A-X} e d_{B-X} serão obtidas e o fator de tolerância calculado pela Eq (2.12). O fator de tolerância computado pelo modelo BVS é menor que aquele obtido via Eq (2.11), correspondendo a 63% dos casos. Quando os grupos $A^{1+}B^{2+}X_3$ ($X = \text{Cl}$ e Br) e $A^{1+}B^{5+}O_3$ são investigados, tem-se normalmente o fator de tolerância da Eq (2.11) menor que aquele computado pelo BVS. Na Figura 2.4, uma comparação entre ambos os métodos de determinação do fator de tolerância está representada.

Figura 2.4- Fatores de tolerância das perovskitas ideais ABX_3 determinados via raios iônicos de Shannon (Sh) e pelo método BVS (BV) (*software* SPuDs). A linha sólida representa a condição em que tais fatores se equivalem.

Fonte: Adaptada de MOREIRA; DIAS (38).

Recentemente, Ye et al (45) estabeleceram uma relação linear entre o parâmetro de rede (a_P) da rede cúbica das perovskitas ABX_3 e os raios iônicos (R_A e R_B), eletronegatividades (X_A e X_B) e as valências (Z_A e Z_B) dos cátions A e B. Em 2006, Jiang et al (41) determinaram uma relação empírica entre o parâmetro de rede (a_P), ($R_B + R_X$) e o fator t ao analisar os dados de 132 perovskitas cúbicas. Em 2007, Moreira et al (38) propuseram uma mudança na expressão de L. Jiang após empregar os raios iônicos de A, B e X nas coordenações corretas, especificamente, a coordenação do ânion X igual a 2. Assim, tal relação foi escrita da forma seguinte, sendo $\beta = 0,9109$; $\gamma = 1,1359$ e $\delta = 0,7785$ os parâmetros ajustados numericamente,

$$a_P = 2\beta(R_B + R_X) + \gamma t - \delta. \quad (2.15)$$

No espaço amostral com 132 perovskitas estão inclusos: 77 óxidos; 43 fluoretos; 8 cloretos; 3 brometos e 1 iodeto, (38,41) através do qual reproduzimos os resultados de Moreira et al, conforme Figura 2.5. A relação empírica anterior pode ser utilizada no desenvolvimento de novos substratos para a deposição de filmes finos epitaxiais, onde se deseja uma variação quase nula entre os parâmetros de rede do filme e substrato, evitando finalmente deformações estruturais.

Figura 2.5- (a) Ajuste linear para obtenção do parâmetro β conforme Eq (2.15) (ambos os eixos em Angstroms) e (b) Outro ajuste linear para determinação dos parâmetros γ e δ . Os valores obtidos para cada um dos três parâmetros foram ligeiramente diferentes daqueles obtidos por Moreira. (38) Todavia, o procedimento mostra-se válido.

Fonte: Adaptada de MOREIRA; DIAS (38).

Outra relação empírica atual para determinação dos parâmetros de rede das fases cúbica e ortorrômbica de perovskitas ABO_3 foi deduzida por Verma, (42,46) baseando-se na teoria da ligação iônica dos sólidos. (47) Nessa metodologia, a valência dos átomos é considerada na relação empírica, além dos raios iônicos R_A , R_B e R_O . Na estrutura cúbica, tem-se a expressão:

$$a_i = K(V_A V_B V_O)^S R_{av}, \quad (2.16)$$

onde,

$$R_{av} = \frac{1}{3}(R_A + R_B + R_O) \quad (2.17)$$

e V_A , V_B e V_O denotam as cargas iônicas de A, B e $3 \times O$. Nota-se que o $V_A V_B V_O$ é igual a 30 para $A^{1+}B^{5+}O_3$, 48 para $A^{2+}B^{4+}O_3$ e 54 para $A^{3+}B^{3+}O_3$, definindo, então, três classes de óxidos com estrutura perovskita ABO_3 . Os termos K e S são fatores dependentes do sistema cristalino. Quaisquer dessas relações empíricas anteriores mostram a razão da importância dada por V. M. Goldschmidt à relação entre composição, estrutura e propriedade. Empregando o modelo BVS para a determinação da distância B–X (d_{B-X}), o parâmetro de rede da estrutura cúbica tem, igualmente, seu valor determinado, conforme Figura 2.6 (b). Um passo fundamental para

aplicação de perovskitas na indústria foi dado por Roy na Universidade Estadual da Pensilvânia. Particularmente, Roy obteve uma série de compostos com estrutura perovskita, avaliando o efeito das substituições múltiplas de cátions no mesmo sítio A ou B. (48) Estas substituições levaram a uma extensão do leque de aplicações de sistemas complexos, além de benefícios no desempenho e eficiência das propriedades físicas então conhecidas. (32) Para substituições de dois cátions em cada sítio A e B, a fórmula química do composto complexo assume o formato $(A'_{1-y}A''_y)(B'_{1-x}B''_x)O_3$, onde x e y são os parâmetros da difusão catiônica do sistema. (48,49)

Figura 2.6- (a) Comparação entre os parâmetros de rede determinados via difração de raios X e calculados empiricamente pela Eq (2.15) e (b) Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e aqueles calculados pelo modelo BVS. Os eixos dos gráficos estão em Angstroms e a linha sólida vermelha representa a situação em que os parâmetros calculados se equivalem aos experimentais. Portanto, ambos os métodos são igualmente próximos.

Fonte: Adaptada de MOREIRA; DIAS (38).

A abordagem de Roy possibilitou a descoberta do ferromagnetismo e da magnetoresistência em $La_{1-y}A_yMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) por Jonker e Van Santen, (50,51) no desenvolvimento do piezoelétrico $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ por B. Jaffe, (52) na descoberta do sistema (di)elétrico relaxor $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ por Smolenskiy e Agranovskaya em 1958, (53) para citar exemplos. Uma das limitações detectadas por Roy na estrutura perovskita é a não acomodação de cátions com raios menores ou iguais a $0,6 \text{ Å}$, pois abaixo desse limite há uma tendência para formação dos sítios tetraédricos típicos de estruturas granada e espinélio. Mediante mapas estruturais, Keith e Roy estabeleceram relações entre a estrutura perovskita e outros sistemas cristalinos, dependendo dos raios iônicos de A e B nas substituições iônicas múltiplas em ambos os sítios, (54) algo semelhante aos trabalhos de Goldschmidt sobre as relações entre a estrutura perovskita e ilmenita ($MgTiO_3$ e $FeTiO_3$). Entre os anos de 1950 a 1970, muitos artigos publicaram correlações entre estrutura e propriedade, a exemplo da teoria de Slater para o comportamento die-

létrico do BaTiO_3 a temperaturas próximas da temperatura de Curie, (55) do diagrama de fase da solução sólida $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ e a fixação das regiões paraelétrica, ferroelétrica e antiferroelétrica por Shirane, (56) das transições de fase ferroelétricas da perovskita $\text{K}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ por Triebwasser, (57) ordenamento catiônico no sistema $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$ por F. Galasso, (58) da coexistência do ordenamento magnético/elétrico nas perovskitas por G. Smolenskii, (59) fenômeno atualmente denominado de multiferroicidade, da dispersão dielétrica em zirconatos com estrutura perovskita, (60) das transições de fase de segunda ordem, (61) para citar outros exemplos. Em cada caso, as distorções estruturais mostraram-se fundamentais na atribuição das propriedades físicas das perovskitas analisadas. Contudo, um modelo para descrição dos mecanismos fundamentais dessas distorções representava uma lacuna para os cristalógrafos daquela época.

A partir desses resultados, Helen D. Megaw cunhou uma terminologia para diferenciar perovskitas sem distorção estrutural, ou seja, aquelas perovskitas cúbicas pertencentes ao grupo espacial O_h^1 e perovskitas com distorção, cujo grupo espacial é oriundo da rede cúbica O_h^1 , apenas considerando-se a perda de determinados elementos de simetria. (62) Factualmente, as primeiras foram denominadas de perovskitas aristotípicas e as últimas heptotípicas. Isto posto, as distorções em perovskitas heptotípicas podem ocorrer por três maneiras: (i) inclinação (*tilt*) dos octaedros BX_6 ; (ii) deslocamento do cátion B da posição central do octaedro e (iii) distorções geométricas dos octaedros BX_6 . (63) Distorção geométrica é, geralmente, dependente do deslocamento do cátion B, ocorrendo na presença deste último. É provável, porém, que ocorra uma distorção octaédrica sem que haja um deslocamento catiônico: o sistema KCuF_3 . Neste caso, devido à presença do cátion Cu^{2+} ($3d^9$), o octaedro CuF_6 sofre uma distorção geométrica para produzir uma estrutura tetragonal mediante efeito Jahn-Teller. O deslocamento do cátion B, quando paralelo, produz um eixo unipolar na estrutura ABX_3 , gerando um vínculo na simetria de sítio do íon B. Os únicos grupos pontuais que atestam essa simetria são C_1 , C_2 , C_s , C_{2v} , C_4 , C_{4v} , C_3 , C_{3v} , C_6 , C_{6v} . (63,64) Tal deslocamento é característico de estruturas não centros-simétricas, caso dos sistemas ferroelétricos. Quando o deslocamento é antiparalelo, todavia, a estrutura preserva o centro de inversão do octaedro BX_6 , caso dos sistemas antiferroelétricos. Ainda, os octaedros podem inclinar-se por diferentes ângulos em relação aos eixos ortogonais da rede cúbica, o que gera uma diminuição da fase na estrutura aristotípica, discutido a seguir. Factualmente, a Figura 2.7 representa o deslocamento do cátion B no óxido PbTiO_3 , possuindo cela unitária tetragonal C_{4v}^1 (a). Na parte (b), a inclinação octaédrica é exemplificada, donde se observa a perda da simetria cúbica. Em 1972, A. M. Glazer propôs uma descrição e uma classificação para as inclinações octaédricas em perovskitas ABX_3 , permitindo conectar essas inclinações com a simetria da cela unitária e, portanto, seu grupo espacial. (65) A metodologia reportada por Glazer permitiu a proposição das estruturas modelo de forma rápida para rotinas

de refinamento estrutural pelo método de Rietveld, além de auxiliar no entendimento das transições de fase estrutural. A descrição das inclinações tem como ponto inicial a investigação do efeito da inclinação de um octaedro particular sobre os octaedros adjacentes. Assim, os octaedros vizinhos tendem a inclinar-se, produzindo uma estrutura heptotípica, consulte a parte (b).

Figura 2.7- (a) Representação da cela unitária do PbTiO_3 , destacando-se o eixo polar C_{4v} responsável pelo comportamento ferroelétrico e (b) Esquema do processo de inclinação octaédrica BO_6 em perovskitas simples ABO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O número das estruturas heptotípicas geradas, contudo, é relativamente alto, sendo necessário definirem-se grupos das inclinações com significado real. Para Glazer, um sistema de inclinação possui três componentes relativas às inclinações nos três eixos da cela unitária. Na aproximação de pequenos ângulos ($< 15^\circ$), tais eixos são aqueles pseudocúbicos: $[100]$, $[010]$ e $[001]$. As magnitudes das inclinações são representadas pelas letras: a , b e c (para cada eixo pseudocúbico, respectivamente). Assim, inclinações desiguais nos três eixos possuem a representação abc . A repetição das letras significa magnitudes iguais nas inclinações, a exemplo do sistema aac , com inclinações iguais nos eixos $[100]$ e $[010]$, diferindo no $[001]$. O sentido das inclinações dos octaedros adjacentes, sobre um eixo, pode ser o mesmo (+; em fase), contrário (-; fora de fase) ou nulo (0) do octaedro que gera as inclinações, sendo tais símbolos representados como sobescritos junto às letras a , b e c . Segundo A. M. Glazer, dez sistemas são possíveis, sendo organizados pelo número de inclinações (vide Tabela 2.2). Com base nos sistemas

anteriores, Glazer estabeleceu relações funcionais entre as inclinações octaédricas e a simetria cristalina, além dos parâmetros da cela unitária. Empregando projeções estereográficas, os dez sistemas foram classificados conforme tipo da cela unitária: corpo centrado, uma face centrada, faces centradas e cela primitiva. Detalhes desta dedução serão citados nas linhas seguintes.

Tabela 2.2- Possíveis sistemas de Glazer com unidades assimétricas constituídas de mais de dois octaedros, onde segue designado o tipo da cela unitária: *I* – corpo centrado; *A*, *B* e *C* – centrada numa das faces; *F* – todas as faces centradas e *P* – primitiva. As estruturas obtidas da cela cúbica $O_h^1 (a^0 a^0 a^0)$ são designadas por heptotípicas.

Sistemas de Glazer			
com três inclinações			
$a^+b^+c^+ (I)$	$a^+b^+c^- (P)$	$a^+b^-c^- (A)$	$a^-b^-c^- (F)$
com duas inclinações			
$a^0b^+c^+ (I)$	$a^0b^+c^- (B)$	$a^0b^-c^- (F)$	
com uma inclinação			
$a^0a^0c^+ (C)$	$a^0a^0c^- (F)$		
Nenhuma			
$a^0a^0a^0 (P)$			

Fonte: Adaptada de GLAZER (65).

Os parâmetros da cela são alterados, porque a inclinação numa direção modifica a unidade de repetição, induzindo o dobramento de alguns dos eixos da cela, ver Figura 2.8. Denotando os ângulos de inclinação sobre os eixos pseudocúbicos [100], [010], [001] por α' , β' e γ' , respectivamente, os comprimentos dos novos eixos da cela serão expressos como a seguir:

$$a_t = a_p \cos \beta' \cos \gamma', \quad (2.18)$$

$$b_t = a_p \cos \alpha' \cos \gamma', \quad (2.19)$$

$$c_t = a_p \cos \alpha' \cos \beta', \quad (2.20)$$

onde, a_t , b_t e c_t representam os eixos da subcela pseudocúbica e a_p é o comprimento da aresta da cela aristotípica. Como detalhado na Figura 2.8, o período espacial da unidade assimétrica corresponde a $2a_p$. (63) O rearranjo das equações acima fornece as relações expressas abaixo:

$$\frac{a_t}{b_t} = \frac{\cos \beta'}{\cos \alpha'}, \quad (2.21)$$

$$\frac{b_t}{c_t} = \frac{\cos \gamma'}{\cos \beta'}, \quad (2.22)$$

$$\frac{c_t}{a_t} = \frac{\cos \alpha'}{\cos \gamma'}. \quad (2.23)$$

Factualmente, conhecendo-se os sistemas de inclinação octaédrica, os parâmetros de rede deverão ser correlacionados entre si através das expressões anteriores. Um exemplo: a igualdade entre dois ângulos de inclinação denota que eixos pseudocúbicos coincidentes com tais ângu-

los são iguais. Pela nomenclatura, a repetição das letras representa uma igualdade nas inclinações. Assim, **aaa** quer dizer igualdade dos três ângulos, logo $a_t = b_t = c_t$; **aac** denota igualdade dos ângulos α' e β' , então: $a_t = b_t \neq c_t$; **abc** é o caso dos três ângulos diferentes: $a_t \neq b_t \neq c_t$. Os sobescritos +, - e 0 são úteis para obtenção da simetria de rede cristalina, além dos ângulos da cela unitária. Sistemas com duas inclinações + e uma -, o eixo de maior simetria é normal aos outros eixos. Um exemplo é o sistema **$a^-b^+c^+$** , com eixos pseudocúbicos diferentes e normais entre si. Outro caso é o sistema **$a^-a^-c^+$** , com dois eixos idênticos e não perpendiculares entre si, porém ortogonais ao eixo c_t . A existência de elementos de simetria pode ser deduzida somente observando-se o sentido das inclinações, caso dos sistemas de A. Glazer com uma inclinação nula (0) e outra em fase (+). Portanto, haverá dois planos especulares mutuamente ortogonais na estrutura. Outro exemplo é do sistema de Glazer com apenas uma inclinação no eixo [001]. Esse sistema terá um eixo C_4 e, então, a cela será tetragonal, conforme exemplo da Figura 2.8.

Figura 2.8- Representação esquemática da inclinação octaédrica em relação a um eixo normal ao plano do texto e uma comparação com um sistema com inclinação nula (O_h). Nota-se ainda a duplicação do parâmetro de rede a_P .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A relação entre elementos de simetria e os tipos de sistemas cristalinos é prontamente observada através da execução de tais operações sobre os três vetores da rede real. Para isso, deve-se empregar a representação matricial de cada operação. Um sistema triclinico possui os elementos C_1 e C_i como de maior ordem. Para a cela monoclinica, exige-se um eixo C_2 e/ou um plano de reflexão C_s . Um sistema ortorrômbico possui dois eixos C_2 (ou dois espelhos C_s) separados por um ângulo $\pi/2$. A existência desses implica necessariamente na presença de um terceiro eixo C_2 mutuamente ortogonal aos dois primeiros. O eixo C_4 ou S_4 como de mais alta ordem leva ao sistema tetragonal. Igualmente, o sistema hexagonal possui um eixo C_6 ou C_{3h} ,

como de mais alta ordem e o sistema trigonal tem um eixo C_3 ou C_{3i} de alta ordem. Finalmente, o sistema cúbico é caracterizado por quatro eixos C_3 sobre as diagonais da cela. (66) Com base nas argumentações anteriores, foi possível listar regras para correlação entre os sistemas de inclinação octaédrica e os parâmetros de rede, ou seja: (i) a igualdade de duas ou mais inclinações induz a igualdade dos respectivos eixos pseudocúbicos; (ii) caso haja dois ou mais sobescritos + ou 0 nos sistemas de inclinação, os eixos pseudocúbicos respectivos serão ortogonais; (iii) se existem somente dois sobescritos -, então os dois eixos pseudocúbicos respectivos são não perpendiculares entre si, enquanto que o terceiro eixo é mutuamente ortogonal a ambos; (iv) caso todos sobescritos sejam -, tem-se todos os eixos não perpendiculares entre si. Com base nestas regras, A. M. Glazer determinou os 22 grupos espaciais para cristalização de uma estrutura heptotípica, quando apenas o mecanismo de inclinação dos octaedros BX_6 ocorre no sistema. (67) Essas estruturas seguem listadas na Tabela 2.3, com seus grupos espaciais.

Tabela 2.3- Lista completa dos sistemas de inclinação octaédrica (= 23) deduzidos por A. M. Glazer.

N.º	Notação de Glazer	Tipo de rede	Relação entre os eixos pseudocúbicos	Grupo espacial
Sistemas c/ três inclinações				
1	$a^+b^+c^+$	<i>I</i>	$a_t \neq b_t \neq c_t$	D_{2h}^{25} (#71)
2	$a^+b^+b^+$	<i>I</i>	$a_t \neq b_t = c_t$	D_{2h}^{25} (#71)
3	$a^+a^+a^+$	<i>I</i>	$a_t = b_t = c_t$	T_h^5 (#204)
4	$a^+b^+c^-$	<i>P</i>	$a_t \neq b_t \neq c_t$	D_{2h}^{13} (#59)
5	$a^+a^+c^-$	<i>P</i>	$a_t = b_t \neq c_t$	D_{2h}^{13} (#59)
6	$a^+b^+b^-$	<i>P</i>	$a_t \neq b_t = c_t$	D_{2h}^{13} (#59)
7	$a^+a^+a^-$	<i>P</i>	$a_t = b_t = c_t$	D_{2h}^{13} (#59)
8	$a^+b^+c^-$	<i>A</i>	$a_t \neq b_t \neq c_t; \beta' \neq \pi/2$	C_{2h}^2 (#11)
9	$a^+a^+c^-$	<i>A</i>	$a_t = b_t \neq c_t; \beta' \neq \pi/2$	C_{2h}^2 (#11)
10	$a^+b^+b^-$	<i>A</i>	$a_t \neq b_t = c_t; \beta' \neq \pi/2$	D_{2h}^{16} (#62)
11	$a^+a^+a^-$	<i>A</i>	$a_t = b_t = c_t; \beta' \neq \pi/2$	D_{2h}^{16} (#62)
12	$a^+b^+c^-$	<i>F</i>	$a_t \neq b_t \neq c_t; \alpha' \neq \beta' \neq \gamma' \neq \pi/2$	C_i^1 (#2)
13	$a^+b^+b^-$	<i>F</i>	$a_t \neq b_t = c_t; \alpha' \neq \beta' \neq \gamma' \neq \pi/2$	C_{2h}^6 (#15)
14	$a^+a^+a^-$	<i>F</i>	$a_t = b_t = c_t; \alpha' = \beta' = \gamma' \neq \pi/2$	D_{3d}^6 (#167)
Sistemas c/ duas inclinações				
15	$a^0b^+c^+$	<i>I</i>	$a_t < b_t \neq c_t$	D_{2h}^{25} (#71)
16	$a^0b^+b^+$	<i>I</i>	$a_t < b_t = c_t$	C_4^4 (#78)
17	$a^0b^+c^-$	<i>B</i>	$a_t < b_t \neq c_t$	D_{2h}^{17} (#63)
18	$a^0b^+b^-$	<i>B</i>	$a_t < b_t = c_t$	D_{2h}^{17} (#63)
19	$a^0b^+c^-$	<i>F</i>	$a_t < b_t \neq c_t; \beta' \neq \pi/2$	C_{2h}^3 (#12)
20	$a^0b^+b^-$	<i>F</i>	$a_t < b_t = c_t; \beta' \neq \pi/2$	D_{2h}^{28} (#74)
Sistemas c/ uma inclinação				
21	$a^0a^0c^+$	<i>C</i>	$a_t = b_t < c_t$	D_{4h}^5 (#127)
22	$a^0a^0c^-$	<i>F</i>	$a_t = b_t < c_t$	D_{4h}^{18} (#140)
Nenhuma (aristotípica)				
23	$a^0a^0a^0$	<i>P</i>	$a_t = b_t = c_t$	O_h^1 (#221)

Fonte: Adaptada de GLAZER (65).

Nas décadas seguintes, 80 e 90, o trabalho seminal de A. M. Glazer se consolidou como a principal referência na descrição das inclinações octaédricas em estruturas perovskitas, apesar do estudo realizado independentemente pelo russo K. S. Aleksandrov, com sua notação

similar àquela de Glazer, aplicada ao estudo das transições de fase estrutural, cujos mecanismos consistem em inclinações octaédricas. (68,69) Nessa notação, informações sobre as relações da transição de fase com os modos *soft* (M_3 e R_{25}) podem ser extraídas, diretamente dos símbolos definidos por Aleksandrov. Outrossim, as letras gregas ψ e φ denotam as inclinações + e - (da notação de Glazer) com os subscritos numéricos representando as magnitudes dessas inclinações. Por razões históricas, a notação de Glazer tornou-se padrão na literatura científica de estruturas perovskitas, motivo pelo qual adotamos essa notação ao longo da tese. Contudo, a ausência de um modelo estrutural completo (incluindo as posições cartesianas dos átomos), visando o refinamento estrutural, motivou autores como P. M. Woodward para elaboração das ferramentas para essa finalidade. Em 1996, o *software* POTATO escrito em FORTRAN (*Program Originated To Analyze Tilted Octahedra*) foi a primeira tentativa de sucesso na obtenção da estrutura completa para os sistemas de A. Glazer. Os argumentos de entrada consistiam em: (i) especificar o sistema de Glazer dentre os 23 supracitados; (ii) ângulos de rotação sobre os três eixos e (iii) a distância da ligação B-O. Finalmente, as posições cartesianas de todos os átomos na cela unitária serão geradas como argumentos de saída. Esse *software* fora aplicado exhaustivamente a todos os sistemas de Glazer, revelando que 5 dos 23 sistemas de inclinação octaédrica poderiam apresentar uma distorção geométrica nos octaedros: BO_6 , dificultando a indexação correta da cela unitária. Essas distorções sempre ocorriam quando a conectividade dos octaedros na estrutura cristalina era tida como restrição fundamental no processo de computação. (70) Os cinco sistemas foram $a^+b^+c^-$ (#4), $a^+a^+c^-$ (#5), $a^+b^+b^-$ (#6), $a^+a^+a^-$ (#7), $a^0b^+c^-$ (#17) e $a^0b^+b^-$ (#18). Para os demais sistemas, a respectiva estrutura completa foi determinada e tabelada no Apêndice A da Ref (70). A principal dificuldade do POTATO consistia nos seus argumentos de entrada, muitas vezes indisponíveis para novos sistemas. Esse fato motivou M. Lufaso et al a desenvolver o *software* SPuDs (*Structure Prediction Diagnostic Software*), com a vantagem de fornecer um modelo estrutural completo diretamente dos dados composicionais do sistema. (44) Particularmente, o usuário deve fornecer os íons A e B e, portanto, o *software* determinará o grupo espacial, parâmetro de rede e as posições atômicas. O processo computacional consiste na distorção da estrutura até que um ponto mínimo seja alcançado para o índice de instabilidade global (GII), mantendo os octaedros sem deformação estrutural. O parâmetro GII é dependente da diferença entre a valência nominal $V_{i(\text{ox})}$ e a valência $V_{i(\text{calc.})}$ obtida via método BVS. O *software* SPuDs tem sido amplamente utilizado na previsão de estruturas para rotinas de refinamento pelo método Rietveld, dada a facilidade de operação e rápida computação das propriedades estruturais. Quanto às inclinações, é factível a determinação dos ângulos α' , β' e γ' . Assim, tal *software* possui grande utilidade na análise estrutural de novos sistemas físicos, particularmente perovskitas e, na versão atualizada, pirocloros, espinélios e granadas.

3

Fundamentos Teóricos

3.1 Ordenamento estrutural

Além da importância reconhecida da cristalokuímica para a otimização das propriedades físicas, o fenômeno do ordenamento estrutural possui igualmente uma relevância para, por exemplo, induzir mudanças importantes nas respostas dielétrica, magnética, eletrônica, condutiva de materiais com estrutura perovskita. Particularmente, tal processo ocorre quando substituições parciais nos sítios A e B são realizadas nas perovskitas ABO_3 (ordenamento catiônico) ou da presença do ordenamento aniônico entre os ânions O^{2-} e vacâncias. Como exemplo, vale destacar o sistema supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, possuindo ordem no sítio A entre os íons Ba^{2+} e Y^{3+} na direção c da cela ortorrômbica D_{2h}^1 ($Pmmm$ ou #47), ver representação da Figura 3.1.

Figura 3.1- Representação da cela ortorrômbica D_{2h}^1 do supercondutor YBCO nas perspectivas: (a) plano (0 1 0); (b) plano (1 0 0) e (c) plano (0 0 1). Constata-se a formação de planos ordenados entre Ba e Y (1:1) na direção c_0 da cela unitária. Ainda, há dois tipos de cobre (Cu) na estrutura, diferenciados pela coordenação: CuO_4 e CuO_5 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Importante, a estrutura do supercondutor YBCO tende a empilhar planos atômicos, segundo a regra: $Cu/Ba/Cu/Y/Cu/Ba/Cu/Y$, i.e., com razão 1:1 entre Ba^{2+} e Y^{3+} . O porcentual de vacâncias δ é um fator imprescindível para a obtenção da supercondutividade, maximizando-se quando $\delta \approx 0.23$ ($T_c \sim 91$ K). (71) Independente do sítio A ou B, pode-se classificar o ordenamento estrutural em adimensional (**0D** ou *rock-salt*), uma dimensão (**1D** ou coluna) ou duas dimensões (**2D** ou camada), (72) conforme Figura 3.2. Nesta representação, particularmente,

faz-se uso da razão 1:1 entre os elementos ordenados. O termo *rock-salt* é oriundo da configuração geométrica da estrutura cúbica do NaCl, tal que os octaedros $B'X_6$ e $B''X_6$ estão posicionados nos sítios dos íons Na^+ e Cl^- , na rede cristalina. Basicamente, a ocorrência do processo de ordem catiônica é favorecida quanto mais diferentes forem os íons substituintes, incluindo as diferenças de raio iônico (Δr) e valência (ΔZ). (27) Portanto, pode-se supor que a topologia **0D** é a mais estável eletrostaticamente, porque o octaedro $B'X_6$ segue isolado geometricamente dos demais octaedros $B'X_6$. Localmente, percebe-se que a coordenação dos octaedros $B'X_6$ é igual a 6 outros octaedros $B''X_6$, sendo tal configuração recorrente para os cátions A' e A'' .

Figura 3.2- Esquema didático dos tipos de ordenamento estrutural 1:1 nos sítios A e B, classificados segundo sua topologia, a saber: *rock-salt* (**0D**); coluna (**1D**) e camada (**2D**). A configuração mais comumente detectada denota a *rock-salt* no sítio B, possuindo fórmula geral $A_2B'B''X_6$. Isso ocorre dada sua alta estabilidade eletrostática.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A instabilidade eletrostática é maior para as topologias **1D** e **2D**. Na primeira situação, o octaedro $B'X_6$ reduz sua coordenação para 4 octaedros $B''X_6$, ligando-se também a outros 2 octaedros $B'X_6$. Na situação **2D**, a coordenação de $B'X_6$ cai para 2 octaedros $B''X_6$ e 4 outros octaedros $B'X_6$ (plano da camada). Tal fato explica a razão pela qual grande parte das perovskitas ordenadas são aquelas do tipo **0D**, no sítio B, onde os cátions B' e B'' locam-se segundo o padrão 1:1. Em outros contextos, a nomenclatura das topologias pode ser alterada para indi-

car os planos que contêm cátions B' e B'': $(1\ 1\ 1)_c$ (**0D**); $(1\ 1\ 0)_c$ (**1D**) e $(0\ 0\ 1)_c$ (**2D**). Interessante destacar ainda é que a capacidade de acomodação de íons com valências distintas é maior no sítio B do que no sítio A. A amplitude de ΔZ_B pode ser até igual a 7, enquanto este valor é no máximo igual a 2 para ΔZ_A . Em partes, esta é a argumentação mais aceita para a escassez de exemplos de estruturas com ordenamento no sítio A, em relação ao sítio B. Resumidamente, a Tabela 3.1 enumera alguns exemplos de estruturas ordenadas nos sítios A e B, classificadas pela topologia e grupo espacial aristotípico (ou seja, aqueles sem inclinações octaédricas).

Tabela 3.1- Lista com exemplos de sistemas possuindo as topologias *rock-salt* (**0D**); coluna (**1D**) e camada (**2D**), nos sítios A e B. Para cada exemplo, o grupo espacial aristotípico segue enumerado. A configuração mais estável (*rock-salt*, sítio B) possui grupo espacial *Fm-3m* (O_h^5), referente ao sistema cúbico de face centrada Ba_2MgWO_6 .

Topologia	Grupo espacial aristotípico	Exemplo
Sítio A		
<i>Rock-salt</i> (0D)	<i>Fm-3m</i> (O_h^5 ou #225)	$NaBaLiNiF_6$
Coluna (1D)	<i>P4₂/nmc</i> (D_{4h}^{15} ou #137)	$CaFeTi_2O_6$
Camada (2D)	<i>P4/mmm</i> (D_{4h}^1 ou #123)	$NaLaMgWO_6$
Sítio B		
<i>Rock-salt</i> (0D)	<i>Fm-3m</i> (O_h^5 ou #225)	Ba_2MgWO_6
Coluna (1D)	<i>P4/mmm</i> (D_{4h}^1 ou #123)	$NdSrMn^{3+}Mn^{4+}O_6$
Camada (2D)	<i>P4/mmm</i> (D_{4h}^1 ou #123)	La_2CuSnO_6

Fonte: Adaptada de KING; WOODWARD (72).

Conforme citado previamente, não há dúvidas sobre a importância do ordenamento para as propriedades físicas de materiais baseados em perovskitas complexas. Um exemplo clássico consiste no sistema Pb_2ScTaO_6 , sendo ferroelétrico normal no estado ordenado e relaxor, quando desordenado no sítio B (Sc^{2+} e Ta^{5+}). (73) A junção do ferromagnetismo e do comportamento isolante não é encontrada nas perovskitas simples, apenas em perovskitas ordenadas, como: La_2CoMnO_6 . (74) Aqui, o ordenamento atua somente na mobilidade dos portadores de carga, sendo o sistema mais resistivo quando da ordem 1:1 entre Co^{2+} e Mn^{4+} . Pode-se constatar, na literatura, que o ordenamento possui grande importância na propriedade (di)elétrica das perovskitas, e.g. sistema $Li_{3x}La_{2/3-x}\square_{1/3-2x}TiO_3$, com uma alta condutividade iônica dependente da ordem no sítio A. (75) Quanto ao ordenamento **0D** no sítio B, de maior ocorrência, deve-se destacar que não há apenas estruturas *rock-salt* (1:1), senão outras ordenadas 1:2 e 1:3 com as seguintes estequiometrias: $A_3B'B''_2X_9$ e $A_4B'B''_3X_{12}$, respectivamente. Apesar da semelhança com a topologia **0D**, tais estruturas tendem a formar planos segundo a direção $[1\ 1\ 1]_c$, respeitando as razões: $B'/B''/B'''$ (1:2) e $B'/B''/B'''/B''''$ (1:3). (76) Ambas encontram aplicação como ressoadores dielétricos operando em microondas, sendo os sistemas 1:2 mais difundidos e com desempenhos superiores. Outrossim, o ordenamento 1:2 apresenta uma elevada sensibilidade à mudança na estequiometria $A_3B'B''_2X_9$, diferentemente da ordem 1:1. Neste caso, há

uma estabilidade frente à variação estequiométrica, a exemplo da cerâmica $\text{Pb}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$, esta possuindo estequiometria 1:2 (Mg^{2+} e Ta^{5+}). A explicação mais difundida na literatura elucida que há dois sítios B: um ocupado por Ta e outro pela mistura ($\frac{2}{3}\text{Mg} + \frac{1}{3}\text{Ta}$). Portanto, deve-se considerar a existência de uma desordem no segundo sítio. (77) A Figura 3.3 mostra detalhes da formação dos planos ordenados contendo B' e B'' nos casos 1:1 (a) e 1:2 (b), paralelamente à direção diagonal: $[1\ 1\ 1]_c$. Na estrutura cúbica 1:1, cada octaedro $\text{B}'\text{X}_6$ apresenta 6 outros $\text{B}''\text{X}_6$ como primeiros vizinhos. Simetricamente, cada octaedro $\text{B}''\text{X}_6$ está conectado a outros 6 octaedros $\text{B}'\text{X}_6$, possuindo uma simetria local O_h e com vizinhança totalmente simétrica (c).

Figura 3.3- Representação do empilhamento dos planos cristalográficos contendo os íons B' e B'' nas configurações: (a) ordem 1:1 e (b) ordem 1:2. Consequentemente, as vizinhanças locais dos octaedros $\text{B}'\text{X}_6$ e $\text{B}''\text{X}_6$ serão distintas: (c) simétrica O_h na ordem 1:1 e (d) assimétrica C_{3v} na ordem 1:2. O empilhamento foi no eixo: $[1\ 1\ 1]_c$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, a estrutura 1:2 sofre uma distorção romboédrica como consequência do ordenamento. Tal fato preconiza que a diagonal $[1\ 1\ 1]_c$ do sistema cúbico O_h ¹ é paralela ao eixo c_h do sistema hexagonal que descreve os parâmetros de rede da estrutura trigonal D_{3d} ³. Portanto, a normal dos planos representados na parte (b) é coincidente com a $[0\ 0\ 1]_h$. Há outro ponto importante: os octaedros $\text{B}'\text{X}_6$ e $\text{B}''\text{X}_6$ possuem simetrias locais diferentes (d). Factualmente, cada octaedro $\text{B}'\text{X}_6$ segue coordenado por 6 outros $\text{B}''\text{X}_6$ (D_{3d}). Porém, cada $\text{B}''\text{X}_6$ possui uma coordenação assimétrica, com 3 $\text{B}'\text{X}_6$ e outros 3 $\text{B}''\text{X}_6$ como primeiros vizinhos. Os dois

casos anteriores denotam situações de completa ordem estrutural, onde o parâmetro S_η assume valor 1. É possível, todavia, a ocorrência de desordem parcial nas estruturas 1:1 e 1:2, além da desordem, onde o sítio B será aleatoriamente ocupado pelos íons B' e B'' . A descrição simplificada da desordem considera a existência de defeitos pontuais tipo antisítio no sistema cristalino, onde há uma alternância nas posições especiais dos cátions: B' e B'' , fixando-se o grupo espacial inalterado. (78) No caso 1:1, a estequiométrica $A_2B'B''X_6$ será modificada visando a incorporação da desordem ocupacional: $A_2(B'_\eta B''_{1-\eta})(B''_\eta B'_{1-\eta})X_6$. O coeficiente η representa o fator de ocupação dos cátions B' e B'' , sendo $\eta = 1$, caso ordenado, ou $0.50 < \eta < 1$, quando parcialmente ordenado. Igualmente, na estrutura 1:2, a estequiometria $A_3B'B''_2X_9$ será alterada respeitando a fórmula seguinte: $A_3(B'_{2\eta-1} B''_{2-2\eta})(B''_\eta B'_{1-\eta})_2X_9$. O parâmetro η assumirá os valores $\eta = 1$, caso ordenado, ou $0.67 < \eta < 1$, quando parcialmente ordenado. A obtenção dos parâmetros η pode ser efetuada mediante refinamento Rietveld, ajustando-se os fatores ocupacionais (SOF) dos sítios B' e B'' . Na ordem 1:1, o fator ocupacional de B' no seu sítio habitual ($B'_{B'}$) é η e sua ocupação parcial no sítio B'' ($B'_{B''}$) será $1 - \eta$. Ademais, o SOF(B'') no seu sítio original ($B''_{B''}$) é η e sua ocupação parcial no sítio B' ($B''_{B'}$) será $1 - \eta$. No ordenamento 1:2, o SOF(B'') no seu sítio original $B''_{B''}$ é η e sua ocupação parcial no sítio B' ($B''_{B'}$) será $2 - 2\eta$. Portanto, o fator ocupacional de B' no seu sítio original ($B'_{B'}$) é $2\eta - 1$ e sua ocupação parcial no sítio B'' ($B'_{B''}$) será $1 - \eta$. Segundo Warren, (79) a análise do grau de ordenamento estrutural pode ser efetuada pelo parâmetro S_η , sendo tal dependente dos fatores ocupacionais:

$$S_\eta = B'_{B'} - B'_{B''} = B''_{B''} - B''_{B'} . \quad (3.1)$$

Então, o grau de ordem das estruturas 1:1 e 1:2 poderá ser obtido via fator η , respectivamente:

$$S_\eta^{1:1} = 2\eta - 1 , \quad (3.2)$$

$$S_\eta^{1:2} = 3\eta - 2 . \quad (3.3)$$

O modelo de antisítio possui restrições quanto aos valores aceitáveis de η , considerando-se sua simplificação. Muitos exemplos na literatura reportam perda da simetria local, induzida pela desordem no sítio B. (29) A desordem na estequiometria 1:2 pode ainda modificar o ordenamento de 1:2 para 1:1, caso da cerâmica $Pb_3MgTa_2O_9$. Nesse âmbito, considera-se uma ordem 1:1 entre B'' e $(\frac{2}{3}B' + \frac{1}{3}B'')$. (80) Casos mais complicados de desordem nas perovskitas complexas foram reportados nas últimas décadas, incluindo o aparecimento dos contornos de antifase (APB, *antiphase boundary*) e contornos de Macla (TB, *twin boundary*). As ilustrações dos tipos de desordem estão mostradas nas Figura 3.4 (situação 1:1) e Figura 3.5 (situação 1:2). Nas partes (a), de cada ilustração, tem-se um exemplo de estrutura totalmente ordenada, com as respectivas orientações cristalográficas. Destaca-se ainda as celas unitárias cúbica (1:1) e trigonal (1:2), em cada ilustração. Os defeitos de antisítio seguem representados nas

partes (b), círculos vermelhos. Tais defeitos sempre deverão ocorrer, considerando-se a entropia configuracional do sistema. O observável clássico dos antisítios constitui a diminuição das intensidades dos picos de difração oriundos dos planos ordenados B'/B''. Conforme deduzido por Lu et al, (81) o fator de estrutura F_{100} para o pico $(1\ 0\ 0)_h$ depende linearmente do parâmetro S_η (fase trigonal: 1:2) e, então, sua intensidade será proporcional a $(S_\eta)^2$. Localmente, tem-se uma perturbação no sistema, dada as diferenças de raio iônico e valência dos íons B' e B''.

Figura 3.4- Ilustração esquemática do processo de desordem em perovskitas ordenadas (*rock-salt*, sítio B), onde: (a) estrutura totalmente ordenada 1:1; (b) ocorrência de defeitos pontuais de antisítio (circunferência vermelha) e (c) formação de contornos de antifase com um contorno tipo Macla. Ambos constituem defeitos comuns na rede.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas partes (c), os contornos antifase e Macla estão representados, respectivamente, para as ordens 1:1 e 1:2. Os contornos de antifase podem combinar-se aos de Macla para formação de um conjunto de configurações desordenadas. (82) Minuciosamente, essas estruturas de defeitos são antisítios arranjados numa geometria específica. Ademais, os contornos de antifase separam dois domínios ordenados com orientações distintas para o empilhamento de planos contendo B'/B''. No caso 1:1, um defeito APB separa dois domínios 1:1 através de uma interface totalmente desordenada. No caso 1:2, um defeito APB segrega dois domínios 1:2, através de uma interface com ordem 1:1 e até totalmente desordenada. Muitos resultados na literatura,

obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, revelam a ocorrência dos defeitos APB/TB em diversos exemplos de perovskitas ordenadas. (83–85) Segundo Warren, (79) a intensidade integrada dos picos derivados da superestrutura (ordenamento) independem da ocorrência dos defeitos APB. O observável será possíveis alargamentos nos picos da superestrutura, oriundos da redução do tamanho dos domínios. Sumariamente, tem-se sugerido uma subdivisão para as perovskitas complexas: [1] desordenada; [2] fracamente ordenada; [3] parcialmente ordenada; [4] altamente ordenada com APB e [5] altamente ordenada sem APB. (27) Aqui, as condições de síntese são fundamentais na sintonização entre uma estrutura desordenada e ordenada. (86)

Figura 3.5- (a) Estrutura totalmente ordenada 1:2 no sítio B destacando-se os planos contendo B' e B''; (b) Configuração dos defeitos de antisítio na estrutura 1:2 (circunferência vermelha) e (c) contorno de Macland segregando dois domínios ordenados: APB. Os retângulos nas ilustrações denotam a célula unitária trigonal (D_{3d}^3) da estrutura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto à propriedade dielétrica, sabe-se que a perda dielétrica em microondas depende do amortecimento e da força dos osciladores da teoria clássica da dispersão dielétrica. (87) A desordem modulada por antisítio tende a elevar a perda, dado o aumento do amortecimento das vibrações. (88) Entretanto, os mecanismos de atuação dos defeitos APB/TB na propriedade dielétrica de perovskitas complexas ainda constitui uma lacuna na literatura. Ao longo dessa tese, a análise da desordem será realizada pela difração de raios X e espectroscopia Raman.

3.2 Análise dos modos normais

O ponto inicial para a avaliação do espectro vibracional de um material cristalino arbitrário consiste no conhecimento de sua estrutura, particularmente, seu grupo espacial e respectivas posições especiais dos átomos, pois qualquer vibração pode ser estudada empregando-se a aproximação harmônica, ou seja, quando há uma força restauradora. (89) Interessantemente, os átomos encontram-se ligados por ligações iônicas, covalentes ou metálicas. Pela aproximação harmônica, a modelagem das duas primeiras ligações pode ser pensada similarmente a um sistema acoplado de massas e molas. A situação mais simples consiste em avaliar este sistema numa única dimensão. Neste caso, tem-se N massas ligadas linearmente a N molas, respeitando, todavia, condições periódicas de contorno: $u_{j+N}(t) = u_j(t)$. Assim, a Lagrangiana do sistema será escrita da seguinte forma, onde $u_j(t)$ e $p_j(t)$ denotam a posição e o momento da partícula j :

$$L[u_j, \dot{u}_j] = \frac{m}{2} \sum_{j=1}^N \left[\dot{u}_j^2 - \frac{C}{m} (2u_j^2 - 2u_j u_{j+1}) \right]. \quad (3.4)$$

Aplicando-se a equação de Euler-Lagrange, na Eq (3.4), calcula-se a equação do movimento:

$$m\ddot{u}_j = C(u_{j+1} - u_j) + C(u_{j-1} - u_j). \quad (3.5)$$

No modo de vibração, todas as massas oscilarão com uma mesma frequência. Portanto, a existência de uma solução periódica tipo onda plana será justificada pela simetria da Lagrangiana, frente à mudança de índice: $j \rightarrow j + 1$. Particularmente, tal solução possui a estrutura seguinte:

$$u_j(t) \propto \exp[i(kja_0 - \omega t)], \quad (3.6)$$

onde, k e a_0 denotam o número de onda e o parâmetro de rede, respectivamente. Substituindo-se essa solução na Eq (3.5), obtém-se a frequência angular dependente do número de onda k :

$$\omega_{Ac}^2(k) = \frac{4C}{m} \sin^2\left(\frac{ka_0}{2}\right), \quad (3.7)$$

definindo a primeira zona de Brillouin. (90) Particularmente, a periodicidade da função módulo do seno define um intervalo: $|k| \leq \pi/a_0$, contendo os possíveis valores de $\omega(k)$. Então, a avaliação da dispersão nessa região é suficiente para descrição do sistema periódico. Considerando-se, agora, duas massas diferentes por cela, as equações do movimento seguem logo abaixo:

$$m_1\ddot{u}_j = C(v_j - u_j) + C(v_{j-1} - u_j), \quad (3.8)$$

$$m_2\ddot{v}_j = C(u_{j+1} - v_j) + C(u_j - v_j), \quad (3.9)$$

onde, $v_j(t)$ representa a posição da massa m_2 na j -ésima cela unitária. Substituindo a expressão da Eq (3.6) nas equações anteriores, obtém-se duas soluções para a frequência $\omega(k)$ e, assim, define os ramos acústico (Ac) e óptico (Op), respectivamente ilustrados nas equações a seguir.

O ramo acústico é designado como tal, pois no limite $k \approx 0$ a dispersão torna-se proporcional ao vetor k , logo se anulando em $k = 0$. O ramo óptico não se anula quando $k = 0$, representando um movimento vibracional no qual as massas m_1 e m_2 estão fora de fase. (91) Considerando que essas massas possuem cargas opostas, casos dos cristais iônicos, assim haverá um acoplamento, possivelmente, entre o modo vibracional, $\omega(0)$, e o campo eletromagnético externo.

$$\omega_{Ac}^2(k) = C \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) - C \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \left(\frac{ka_0}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.10)$$

$$\omega_{Op}^2(k) = C \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + C \left[\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \left(\frac{ka_0}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.11)$$

Quando a oscilação do campo eletromagnético for $\omega_{Op}(0)$, determina-se uma excitação eficiente desse modo. As vibrações do ramo óptico são da ordem de 10^{13} Hz, correspondendo ao intervalo espectral no infravermelho. Então, excitações do campo entre o infravermelho e o visível ($\sim 10^{13}$ até 10^{15} Hz) induzirão modos com $k \approx 0$, isto é, em torno do centro da primeira zona de Brillouin. No âmbito cristalino, os limites da primeira zona serão $|k| < 10^8 \text{ cm}^{-1}$, justificando a prerrogativa acima, porque o número de onda típico do intervalo entre o infravermelho e o visível é $\sim 10^4$ - 10^5 cm^{-1} . No caso tridimensional, as assertivas supracitadas ainda serão válidas, com algumas dificuldades adicionais. No caso acústico, têm-se três ramos designados para os graus de liberdade translacionais. No caso óptico, os ramos dependerão da quantidade de átomos por cela. Ainda, a primeira zona de Brillouin assumirá geometrias distintas, dependendo da simetria da cela de Wigner-Seitz. (90) Então, quando um fóton incide sobre um cristal, tem-se a criação ou destruição de um fônon (*quantum* que separa os níveis vibracionais do sistema cristalino). Os modos vibracionais da rede constituem os modos internos (oriundos de grupos moleculares nos sítios especiais) e externos (translação e libração). Sendo as vibrações em torno do equilíbrio, é indispensável a análise do grupo espacial cristalino para descrição da simetria/atividade dos modos normais. A determinação do número de modos, suas respectivas simetrias e regras de seleção (atividades: no Raman e infravermelho) serão conduzidas analogamente ao caso de moléculas livres, excetuando o fato de que a cela unitária não apresenta os movimentos de translação e rotação. (92) Quanto a isto, existem três métodos estabelecidos na comunidade internacional: [1] análise do grupo fator; [2] análise do grupo de sítio molecular e [3] análise do grupo de sítio nuclear. Esta última será empregada aqui na predição dos modos.

Nesse método, deve-se conhecer o grupo espacial do sistema e a respectiva simetria de sítio de cada átomo (núcleo) na cela. Ocorre que cada sítio especial pertence a um dado grupo pontual de ordem inferior ao grupo fator da cela unitária. Então, cada sítio especial contribuirá com modos irreduzivelmente representados, segundo as Tabelas B da Ref. (92) Considerando

que as perovskitas ordenadas 1:1 e 1:2 são os objetos de estudo aqui, uma avaliação pormenorizada da distribuição de modos normais (fônons) no ponto Γ ($k = 0$) da primeira zona de Brillouin será realizada nas linhas seguintes. Para cumprir tal objetivo, dois materiais serão considerados como exemplos das ordens 1:1 e 1:2: Ba_2MgWO_6 e $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$. Vale pontuar ainda que a análise do grupo de sítio nuclear prevê a quantidade, a simetria e a atividade dos modos normais. A determinação exata dos autovalores e autovetores depende do conhecimento exato das ligações químicas atuantes no cristal e, sumariamente, da energia das ligações. Então, uma primeira abordagem será conduzida pela análise do grupo de sítio e, logo, um cálculo clássico, baseado nas matrizes GF, (93) determinará os autovalores/autovetores previstos teoricamente. A Tabela 3.2 lista os sítios especiais, simetrias e as contribuições de fônons para Γ da fase 1:1.

Tabela 3.2- Análise do grupo fator para a estrutura ordenada 1:1 ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$), pertencente ao grupo espacial O_h^5 . *Abreviaturas:* Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: WOODWARD (70).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema cúbico: O_h^5 ; $Fm-3m$; #225; $a^0 a^0 a^0$			
A	8c	T_d	$\mathbf{F}_{1u} \oplus \mathbf{F}_{2g}$
B'	4a	O_h	$\mathbf{F}_{1u}$
B''	4b	O_h	$\mathbf{F}_{1u}$
O	24e	C_{4v}	$\mathbf{A}_{1g} \oplus \mathbf{E}_g \oplus \mathbf{F}_{1g} \oplus 2\mathbf{F}_{1u} \oplus \mathbf{F}_{2g} \oplus \mathbf{F}_{2u}$
Γ_T	$\mathbf{A}_{1g} \oplus \mathbf{E}_g \oplus \mathbf{F}_{1g} \oplus 2\mathbf{F}_{2g} \oplus 5\mathbf{F}_{1u} \oplus \mathbf{F}_{2u}$		
Γ_{Ac}	$\mathbf{F}_{1u}$		
Γ_{Si}	$\mathbf{F}_{1g} \oplus \mathbf{F}_{2u}$		
Γ_{IV}	$4\mathbf{F}_{1u}$		
Γ_R	$\mathbf{A}_{1g} \oplus \mathbf{E}_g \oplus 2\mathbf{F}_{2g}$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se, imediatamente, que os cátions $\text{B}' (= \text{Mg}^{2+})$ e $\text{B}'' (= \text{W}^{6+})$ possuem vizinhança simétrica O_h , vide Figura 3.3 (c), contribuindo apenas com modos com atividade infravermelha ($\mathbf{F}_{1u}$). Modos com atividade Raman são detectados apenas nos sítios dos íons: A ($= \text{Ba}^{2+}$) e O^{2-} , mediante representações irredutíveis: $\mathbf{A}_{1g}$, $\mathbf{E}_g$ e $\mathbf{F}_{2g}$. Tem-se um modo triplamente degenerado $\mathbf{F}_{1u}$, tido como acústico, e dois outros silenciosos ($\Gamma_{Si} = \mathbf{F}_{1g} \oplus \mathbf{F}_{2u}$). Então, uma quantidade total de 4 modos Raman ativos e 4 outros infravermelho são esperados para a estrutura 1:1, cúbica pertencente ao grupo espacial O_h^5 . Na abordagem clássica das matrizes GF, é necessário o estabelecimento das interações de estiramento de curto-alcance, com constantes de força: de valência (K_i) e repulsão (F_i), além das constantes de torção (H_i). Pode-se definir três constantes de valência, para as ligações Ba–O, Mg–O e W–O, e uma constante repulsiva, para a ligação O–O. Deve-se considerar as contribuições originadas nas torções, particularmente as tríades: Ba–O–Mg, Ba–O–W e O–Ba–O. A lista das constantes de força usadas no cálculo do

espectro vibracional do sistema Ba_2MgWO_6 está na Tabela 3.3, sendo os dados experimentais colhidos de Diao et al. (94) A multiplicidade das ligações depende da simetria local. No âmbito octaedral, tem-se a multiplicidade igual a 6. Nas tríades Ba-O-(Mg,W) , a vibração com tal contribuição descreve os movimentos relativos dos íons Ba e B em relação aos ânions O^{2-} . A tríade O-Ba-O descreve mudanças no volume da cavidade BaO_{12} , vide discussão seguinte.

Tabela 3.3- Lista das constantes de força empregadas nos cálculos da dinâmica de rede, separadas por seus tipos: K , F e H . Ademais, especifica-se a ligação (íons envolvidos), multiplicidade, distância em Å e valor da constante de força em N.cm^{-1} . As ligações angulares (do tipo H) foram sempre consideradas pertencentes ao mesmo plano.

Cte.	Ligação	Multipl.	Dist. (Å) / Âng. (°)	Val. da Cte. (N.cm^{-1})
K_1	$\text{Ba}(8c)\text{--O}(24e)$	12	2,868	0,011
K_2	$\text{Mg}(4a)\text{--O}(24e)$	6	2,125	0,404
K_3	$\text{W}(4b)\text{--O}(24e)$	6	1,930	0,722
F_1	$\text{O}(24e)\text{--O}(24e)$	4	2,729	0,415
H_1	$\text{Ba}(8c)\text{--O}(24e)\text{--Mg}(4a)$	4	88,05	0,213
H_2	$\text{Ba}(8c)\text{--O}(24e)\text{--W}(4b)$	4	91,95	0,640
H_3	$\text{O}(24e)\text{--Ba}(8c)\text{--O}(24e)$	12	56,81	1,881

Fonte: Elaborada pelo autor.

No método das matrizes GF, os autovalores e autovetores do sistema são determinados após a diagonalização da matriz GF, mediante resolução da equação secular expressa a seguir:

$$|\text{GF} - E\lambda| = 0, \quad (3.12)$$

onde, G depende da massa dos átomos, F carrega as informações sobre as constantes de força, E é a matriz identidade e λ são os autovalores, isto é, os números de onda dos modos normais:

$$\lambda = (2\pi c\tilde{\nu})^2. \quad (3.13)$$

Tal procedimento permite, obviamente, a determinação das coordenadas normais Q_k , conectadas às coordenadas internas S_i mediante matriz L_{ik} . Então, pode-se definir uma distribuição da energia potencial, sendo essa útil no estudo de quais constantes são mais importantes no modo normal Q_k . Pode-se deduzir que o autovalor de Q_k será derivado através do produto matricial:

$$\lambda_k = \sum_{i,j} F_{ij} L_{ik} L_{jk}, \quad (3.14)$$

definindo, assim, o conceito de distribuição da energia potencial (DEP_{ij}^k) mediante expressão:

$$\text{DEP}_{ij}^k = 100\% \cdot \frac{F_{ij} L_{ik} L_{jk}}{\sum_{i,j} F_{ij} L_{ik} L_{jk}}. \quad (3.15)$$

Isto posto, o parâmetro DEP descreverá a contribuição de cada constante para o modo normal. A Tabela 3.4 resume os modos normais experimentais, além daqueles calculados pela dinâmica de rede clássica. Em princípio, há uma concordância satisfatória entre os valores experimen-

tais e calculados, com desvio porcentual máximo de $\sim 11\%$. O procedimento do ajuste consiste na minimização do desvio $\Delta\tilde{\nu}$ via ajuste automático das constantes de força. Os autovetores obtidos seguem ilustrados na Figura 3.6 (a-h). Particularmente, o modo A_{1g} possui contribuições majoritárias das constantes F_1 e H_3 . Na parte (d), constata-se que os cátions Ba^{2+} seguem fixos e os ânions O^{2-} movem-se, denotando um modo interno dos octaedros. Ainda, detecta-se uma contribuição da ligação W–O (K_3) de $\sim 13\%$, corroborando resultados na literatura sobre a atuação dos octaedros $B''O_6$ nas propriedades dos modos: A_{1g} . (95,96) Nessa representação irredutível, os elementos da simetria O_h são preservados, justificando o aspecto de respiração.

Tabela 3.4- Lista das bandas Raman e infravermelho ($\tilde{\nu}$, expt.), à temperatura ambiente, típicas do espectro do sistema Ba_2MgWO_6 , onde $\tilde{\nu}$ denota a posição em cm^{-1} . Os fônons calculados ($\tilde{\nu}$, calc.) e o desvio em relação aos experimentais seguem também sumarizados, com os valores da distribuição da energia potencial de cada ligação.

$\tilde{\nu}$ (expt.) [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ (calc.) [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [%]	Simetria	DEP $\geq 10\%$
126	125	1	F_{2g}	$H_2(25), H_3(62)$
441	432	2	F_{2g}	$F_1(47), H_2(20), H_3(26)$
538	522	3	E_g	$K_2(16), K_3(28), F_1(16), H_2(12), H_3(24)$
812	776	4	A_{1g}	$K_3(13), F_1(29), H_3(44)$
144	140	3	F_{1u}	$K_3(24), H_2(26), H_3(41)$
284	256	10	F_{1u}	$K_2(37), K_3(13), H_1(17), H_2(21), H_3(11)$
339	359	6	F_{1u}	$K_2(19), H_1(20), H_2(28), H_3(17)$
593	658	11	F_{1u}	$K_2(11), K_3(16), F_1(28), H_3(35)$

Fonte: Elaborada pelo autor.

O modo externo com atividade Raman F_{2g} (em 125 cm^{-1}) ilustra a participação dos cátions Ba^{2+} , vide parte (a), conforme esperado. Porém, a constante H_2 apresenta uma participação expressiva com 25%. Outro modo, com atividade Raman, é o E_g em $\sim 522\text{ cm}^{-1}$, representando um estiramento assimétrico com contribuições relevantes das constantes: K_3 e H_3 . Conforme Ayala et al, (97) as vibrações externas e os modos internos de $B''O_6$ descrevem satisfatoriamente o espectro Raman de perovskitas 1:1, dada a força da ligação W–O. Importante, os modos com atividade infravermelha, nas estruturas aristotípicas, são classificados segundos os intervalos característicos, podendo ser Last, Slater ou Axe. (98) O modo Last denota as vibrações externas, vide parte (e), possuindo baixos números de onda. Como esperado, a contribuição majoritária advém da constante de força H_3 . O importante do modo Last é a sua forte contribuição para o momento de dipolo da cela unitária e, então, afetando a permissividade estática do material. O modo F_{1u} centrado em 658 cm^{-1} denota o modo Axe, representando a torção dos octaedros $(Mg,W)O_6$, vide parte (h). Os modos F_{1u} em ~ 256 e 359 cm^{-1} denotam o deslocamento fora de fase do cátion central em relação aos ânions. Esse modo tende a gerar instabilidades ferroelétricas em sistemas como: $KNbO_3$ e $BaTiO_3$. (55) Em ambos os modos, a cons-

tante K_2 (Mg–O) atua mais fortemente que a K_3 (W–O). Então, pode-se atestar que a reprodução dos modos normais respeitou os resultados já reportados na literatura para outros sistemas isoestruturais ao Ba_2MgWO_6 . Na sequência, uma análise similar será realizada para o material $\text{Ba}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$, sendo um exemplar importante do ordenamento 1:2 em perovskitas complexas.

Figura 3.6- Representação dos autovetores determinados dos modos Raman (a-d) e infravermelho (e-h) ativos do sistema Ba_2MgWO_6 . Constata-se o comportamento totalmente simétrico do modo $A_{1g} \sim 776 \text{ cm}^{-1}$ (d). Vale frisar ainda o modo de Last, $F_{1u} \sim 140 \text{ cm}^{-1}$ (e), com grande contribuição para o momento de dipolo do sistema cúbico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na estrutura trigonal, os cátions B' ($= \text{Mg}^{2+}$) e B'' ($= \text{Nb}^{5+}$) estão locados nas posições especiais $1a$ e $2d$, respectivamente, com simetrias de sítio distintas (ver Tabela 3.5). Observa-se que a posição $1a$ é mais simétrica em relação àquela $2d$, confirmando a ilustração da Figura

3.3 (d). A redução da simetria é responsável pela ocorrência de modos com atividade Raman nessa posição ($\Gamma_{B''} = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u} \oplus E_u$), diferente da posição especial 1a (B') com bandas apenas infravermelho ativas ($\Gamma_{B'} = A_{2u} \oplus E_u$). Outrossim, os íons A2 (= Ba²⁺) e O2 igualmente contribuem com modos Raman ativos na estrutura 1:2, mediante representações irredutíveis A_{1g} e E_g , sendo esta última duplamente degenerada. Para a obtenção dos autovalores(vetores) dos modos vibracionais, as constantes de força resumidas na Tabela 3.6 foram utilizadas aqui.

Tabela 3.5- Análise do grupo fator para a rede ordenada 1:2 ($A_3B'B''_2O_9$), pertencente ao grupo espacial D_{3d}^3 . *Abreviaturas:* Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: HOWARD (99).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema trigonal: D_{3d}^3 ; $P\bar{3}m1$; #164; $a^0a^0a^0$			
A1	1b	D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$
A2	2d	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
B'	1a	D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$
B''	2d	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O1	3f	C_{2h}	$A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u$
O2	6i	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
Γ_T	$4A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 5E_g \oplus 2A_{1u} \oplus 8A_{2u} \oplus 10E_u$		
Γ_{Ac}	$A_{2u} \oplus E_u$		
Γ_{Si}	$A_{2g} \oplus 2A_{1u}$		
Γ_{IV}	$7A_{2u} \oplus 9E_u$		
Γ_R	$4A_{1g} \oplus 5E_g$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma variedade total de oito constantes de valência K_i , três de repulsão F_i e quatorze de torção H_i foi aplicada no cálculo da equação secular, conforme dados estruturais reportados na Ref (100). A estrutura do $Ba_3MgNb_2O_9$ representa um exemplo de alto ordenamento. Os valores experimentais dos modos Raman e infravermelho foram retirados da Ref (101), ver Tabela 3.7. Os valores calculados pelo método GF concordaram razoavelmente com os modos experimentais, exceto três bandas nas posições: 127 (A_{1g}), 105 (E_u) e 141 (E_u) cm^{-1} . Sendo a quantidade de modos alta (25, no total), apenas os autovetores de seis desses seguem representados na Figura 3.7 (a-f). O modo interno A_{1g} em 730 cm^{-1} possui grande influência das constantes de repulsão F_2 e F_3 , além das contribuições das constantes K_3 e H_7 . Importante pontuar que os cátions A2 (= Ba²⁺) e Nb⁵⁺ deslocam-se em movimentos contrários, fixando a simetria da cela unitária. Ademais, o deslocamento dos ânions O2 respeitam todos os elementos de simetria do grupo fator D_{3d} , possuindo aspecto de estiramento simétrico, ver parte (d). Nesse trabalho, tal modo terá papel fundamental na análise da desordem em perovskitas 1:2. Outro modo interno centrado em 393 cm^{-1} (E_g) possui influência direta da constante K_8 , sendo todavia dependente da torção H_1 envolvendo o cátion Mg²⁺, vide parte (c). As bandas externas centradas em ~ 127

(A_{1g}) e $105 (E_g) \text{ cm}^{-1}$ descrevem os deslocamentos da rede, dada a alta influência das constantes de torção H_{10} , envolvendo $A2 (= Ba^{2+})$ e $O2$. Na alta simetria A_{1g} , as vibrações ocorrem ao longo do eixo c_h da cela unitária hexagonal, ver parte (b). Todavia, no modo $E_g \sim 105 \text{ cm}^{-1}$, os íons $A2 (= Ba^{2+})$ e Nb^{5+} vibram ao longo da direção a_h da cela hexagonal. Então, essas bandas podem atuar como um sinalizador da distorção romboédrica, quando do ordenamento da cúbica O_h^5 para a trigonal D_{3d}^3 , através do dobramento do modo $F_{2g} \rightarrow A_{1g} \oplus E_g$. Outros exemplares isoestruturais ao $Ba_3MgNb_2O_9$ não apresentam a degenerescência acidental entre os modos experimentais A_{1g} e $E_g \sim 105 \text{ cm}^{-1}$, tornando a prerrogativa anterior válida para tais materiais.

Tabela 3.6- Lista das constantes de força empregadas nos cálculos da dinâmica de rede, separadas por seus tipos: K , F e H . Ademais, especifica-se a ligação (íons envolvidos), multiplicidade, distância em Å e valor da constante de força em $N.cm^{-1}$. As ligações angulares (do tipo H) foram sempre consideradas pertencentes ao mesmo plano.

Cte.	Ligação	Multip.	Dist. (Å) / Âng. (°)	Val. da Cte. ($N.cm^{-1}$)
K_1	Ba2(2d)–O1(3f)	3	2,883	0,063
K_2	Ba2(2d)–O2(6i)	6	2,888	0,037
K_3	Ba2(2d)–O2(6i)	3	2,922	1,312
K_4	Ba1(1b)–O1(3f)	6	2,888	0,231
K_5	Ba1(1b)–O2(6i)	6	2,871	0,134
K_6	Mg(1a)–O2(6i)	6	2,107	0,060
K_7	Nb(2d)–O1(3f)	3	2,096	0,681
K_8	Nb(2d)–O2(6i)	3	1,931	0,394
F_1	O1(3f)–O1(3f)	4	2,888	0,086
F_2	O2(6i)–O2(6i)	2	2,819	0,606
F_3	O2(6i)–O2(6i)	2	2,956	0,384
H_1	Ba2(2d)–O2(6i)–Mg(1a)	1	87,95	0,669
H_2	Ba2(2d)–O2(6i)–Mg(1a)	2	88,86	0,148
H_3	Ba1(1b)–O2(6i)–Mg(1a)	1	89,42	1,093
H_4	Ba2(2d)–O1(3f)–Nb(2d)	2	88,03	0,878
H_5	Ba2(2d)–O1(3f)–Nb(2d)	2	91,97	0,894
H_6	Ba1(1b)–O1(3f)–Nb(2d)	4	90,00	0,519
H_7	Ba2(2d)–O2(6i)–Nb(2d)	1	88,68	1,821
H_8	Ba2(2d)–O2(6i)–Nb(2d)	2	91,13	0,364
H_9	O1(3f)–Ba2(2d)–O1(3f)	3	60,11	0,370
H_{10}	O1(3f)–Ba2(2d)–O2(6i)	6	58,87	0,413
H_{11}	Mg(1a)–O2(6i)–Nb(2d)	1	176,63	0,041
H_{12}	O2(6i)–Mg(1a)–O2(6i)	6	89,10	0,051
H_{13}	O1(3f)–Nb(2d)–O1(3f)	3	87,08	0,127
H_{14}	O2(6i)–Nb(2d)–O2(6i)	3	93,80	0,064

Fonte: Elaborada pelo autor.

Deve-se ressaltar dois modos infravermelho ativos nas posições $\sim 105 (E_u)$ e $205 (A_{2u}) \text{ cm}^{-1}$. Experimentalmente, tais modos contribuem majoritariamente para a permissividade das perovskitas 1:2. (101,102) Na parte (f), detecta-se que os deslocamentos do modo A_{2u} estão na direção c_h da cela hexagonal, similar ao modo $A_{1g} \sim 127 \text{ cm}^{-1}$. Pode-se supor que essa banda é consequência da distorção romboédrica derivada do ordenamento 1:2. Ademais, o movimento dos cátions no sítio B é sempre oposto àquele de um dos cátions A, no modo E_u , evidenciando

uma semelhança entre tal modo e o modo Last da estrutura cúbica 1:1, vide parte (e). As constantes K_4 , K_5 e H_6 , associadas às ligações Ba–O, são as que majoritariamente contribuem para o modo $E_u \sim 105 \text{ cm}^{-1}$. Há, sobretudo, uma contribuição de algumas constantes envolvendo os cátions Nb^{5+} . Assim, pode-se atestar que tais modos A_{2u} e E_u representam os análogos do modo Last na estrutura 1:2, constituindo um ponto crucial do espectro no infravermelho distante.

Tabela 3.7- Lista das bandas Raman e infravermelho ($\tilde{\nu}$, expt.), à temperatura ambiente, típicas do espectro do sistema $Ba_3MgNb_2O_9$, onde $\tilde{\nu}$ denota a posição (cm^{-1}). Os fônons calculados ($\tilde{\nu}$, calc.) e o desvio em relação aos experimentais seguem também sumarizados, com os valores da distribuição da energia potencial de cada ligação.

$\tilde{\nu}$ (expt.) [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ (calc.) [cm^{-1}]	$\Delta\tilde{\nu}$ [%]	Simetria	DEP $\geq 10\%$
105	127	21	A_{1g}	$K_7(19), H_8(10), H_{10}(19)$
105	105	0	E_g	$H_1(33), H_{10}(12)$
174	164	6	E_g	$K_7(31), H_6(17)$
263	255	3	A_{1g}	$K_3(11), K_7(16), H_4(12), H_5(13), H_7(32)$
299	294	2	E_g	$K_8(23)$
385	393	2	E_g	$K_3(29), K_8(12), F_2(17), F_3(11), H_1(10)$
437	418	4	A_{1g}	$K_3(45), K_8(14), H_1(12)$
551	588	7	E_g	$K_3(29), F_2(18), F_3(12), H_3(10), H_7(20)$
789	730	8	A_{1g}	$K_3(16), F_2(34), F_3(21), H_7(14)$
104	113	9	A_{2u}	$K_5(54), H_6(27)$
149	105	30	E_u	$K_4(11), K_5(16), H_6(16)$
174	141	19	E_u	$K_4(17), K_7(10), H_1(13), H_6(15)$
212	205	3	A_{2u}	$K_8(15), H_7(44)$
223	218	2	E_u	$K_6(10), H_1(19), H_2(14), H_3(20)$
276	295	7	E_u	$K_8(18), H_2(12), H_8(18)$
317	330	4	E_u	$K_1(11), H_4(42), H_5(33)$
333	319	4	A_{2u}	$K_3(30), H_1(11), H_3(41)$
367	379	3	E_u	$K_4(28), H_6(29)$
391	385	2	A_{2u}	$F_1(10), H_4(33), H_5(32), H_{13}(10)$
405	398	2	E_u	$K_3(20), F_2(16), F_3(10)$
431	450	4	A_{2u}	$K_3(27), K_8(11), H_1(23)$
501	508	1	E_u	$K_7(58), H_5(12), H_6(10)$
554	550	1	A_{2u}	$K_7(50), F_1(13)$
610	592	3	E_u	$K_3(28), F_2(18), F_3(11), H_3(12), H_7(20)$
683	735	8	A_{2u}	$K_3(16), F_2(32), F_3(20), H_3(10), H_7(13)$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos anteriormente serão de grande valia na análise e interpretação de espectros Raman coletados nos sistemas investigados nessa tese. Os sistemas detalhados aqui, como já mencionado, abarcam estruturas com ordem no sítio B, nas razões 1:1 e 1:2. Deve-se ressaltar que as estruturas cúbica (O_h^5) e trigonal (D_{3d}^3) representam celas aristotípicas, quando não há traços de inclinação octaédrica. Todavia, os octaedros (B', B'') O_6 podem inclinar-se para aliviar as tensões nas ligações $B'-O$ e $B''-O$, similarmente ao caso das perovskitas simples ABO_3 (O_h^1). O processo de inclinações tende a gerar mais sistemas ordenados, definindo uma engenharia de inclinações para a sintonia de determinada propriedade física. O conjunto dos possíveis sistemas com inclinação derivados das respectivas celas aristotípicas está listado

na Tabela 3.8. A avaliação das inclinações constitui uma tarefa complicada, quando utilizada a difração de raios X, (103) dada a dificuldade de se obter as posições dos ânions O^{2-} na estrutura cristalina, tornando então a técnica de espalhamento Raman uma ferramenta fundamental.

Figura 3.7- Alguns dos autovetores calculados dos fônons Raman (a-d) e infravermelho (e-f) ativos da perovskita $Ba_3MgNb_2O_9$. Constata-se o comportamento totalmente simétrico do modo $A_{1g} \sim 730 \text{ cm}^{-1}$ (d). Vale atestar ainda que os fônons $E_u \sim 105 \text{ cm}^{-1}$ (e) e $A_{2u} \sim 205 \text{ cm}^{-1}$ (f) são os análogos do modo de Last na estrutura ordenada 1:2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como discutido previamente, o espectro Raman das perovskitas complexas possui duas contribuições: [1] modos externos e [2] modos internos das unidades BO_6 . Os modos internos, em geral, são pouco sensíveis à variação da estrutura cristalina. Entretanto, a diminuição

da simetria, como consequência da inclinação octaedral, tende a aumentar o número de modos externos. (104) Quando pertinente, detalhes sobre tal fenomenologia serão discutidos, visando a correta indexação da cela unitária dos sistemas aqui investigados com possíveis inclinações.

Tabela 3.8- Lista dos possíveis grupos espaciais para os sistemas de inclinação nas perovskitas simples 1:1 e 1:2.

N.º	Notação de Glazer	P. Simples	P. Ordenada 1:1	P. Ordenada 1:2
Sistemas c/ três inclinações				
1	$a^+b^+c^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Pnnn</i> (#48)	<i>P</i> -1 (#2)
2	$a^+b^+b^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Pnnn</i> (#48)	
3	$a^+a^+a^+$	<i>Im</i> -3 (#204)	<i>Pn</i> -3 (#201)	<i>P</i> -3 (#147)
4	$a^+b^+c^-$	<i>Pmmn</i> (#59)	<i>P2</i> / <i>c</i> (#13)	
5	$a^+a^+c^-$	<i>P4</i> ₂ / <i>nmc</i> (#137)	<i>P4</i> ₂ / <i>n</i> (#86)	
6	$a^+b^+b^-$	<i>Pmmn</i> (#59)	<i>P2</i> / <i>c</i> (#13)	
7	$a^+a^+a^-$	<i>P4</i> ₂ / <i>nmc</i> (#137)	<i>P4</i> ₂ / <i>n</i> (#86)	
8	$a^+b^+c^-$	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i> (#11)	<i>P</i> -1 (#2)	
9	$a^+a^+c^-$	<i>P2</i> ₁ / <i>m</i> (#11)	<i>P</i> -1 (#2)	
10	$a^+b^+b^-$	<i>Pnma</i> (#62)	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (#14)
11	$a^+a^+a^-$	<i>Pnma</i> (#62)	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i> (#14)	
12	$a^+b^+c^-$	<i>F</i> -1 (#2)	<i>F</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
13	$a^+b^+b^-$	<i>I2/a</i> (#15)	<i>F</i> -1 (#2)	<i>A2/n</i> (#15)
14	$a^+a^+a^-$	<i>R</i> -3 <i>c</i> (#167)	<i>R</i> -3 (#148)	<i>P</i> -3 <i>c</i> 1 (#165)
Sistemas c/ duas inclinações				
15	$a^0b^+c^+$	<i>Immm</i> (#71)	<i>Pnnn</i> (#48)	
16	$a^0b^+b^+$	<i>I4/mmm</i> (#139)	<i>P4</i> ₂ / <i>nnm</i> (#134)	<i>C2/m</i> (#12)
17	$a^0b^+c^-$	<i>Cmcm</i> (#63)	<i>C2/c</i> (#15)	
18	$a^0b^+b^-$	<i>Cmcm</i> (#63)	<i>C2/c</i> (#15)	
19	$a^0b^+c^-$	<i>I2/m</i> (#12)	<i>I</i> -1 (#2)	
20	$a^0b^+b^-$	<i>Imma</i> (#74)	<i>I2/m</i> (#12)	<i>A2/m</i> (#12)
Sistemas c/ uma inclinação				
21	$a^0a^0c^+$	<i>P4/mbm</i> (#127)	<i>P4/mnc</i> (#128)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (#14)
22	$a^0a^0c^-$	<i>I4/mcm</i> (#140)	<i>I4/m</i> (#87)	
Nenhuma (aristotípica)				
23	$a^0a^0a^0$	<i>Pm</i> -3 <i>m</i> (#221)	<i>Fm</i> -3 <i>m</i> (#225)	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (#164)

Fonte: Adaptada de WOODWARD (70); HOWARD (99).

Resumidamente, perovskitas ordenadas igualmente sofrem os efeitos das distorções do tipo inclinação octaédrica. Essas distorções desempenham um papel relevante na sintonização das propriedades físicas. Quando a cavidade dodecaédrica AO₁₂ reduz sua simetria via substituições (homo)heterovalentes, há uma grande probabilidade de ocorrência desse fenômeno em maior ou menor grau. Com base nas estruturas previstas por Woodward e Howard, (70,99) a distribuição de modos pode ser obtida e, posteriormente, comparada com os espectros Raman. Dando continuidade, o capítulo seguinte elucidará os métodos empregados aqui na preparação e caracterização física dos sistemas estudados, explicitando as bases teóricas das técnicas. Ao fim, os resultados e discussões serão conduzidos, tendo em vista como o ordenamento estrutural e transições de fase por inclinação octaédrica afetam as propriedades dielétricas das amostras cerâmicas. Há uma expectativa sobre a reprodução/generalização dos dados já reportados.

4

Materiais e Métodos

4.1 Preparação das eletrocerâmicas

A obtenção de um corpo cerâmico denso envolve três etapas, a saber: a síntese dos pós de partida, compactação e a sinterização. (105) Nessas etapas, um conjunto de métodos e materiais pode definir os detalhes da (micro)estrutura do sistema. O conhecimento e a manipulação dos métodos de controle da (micro)estrutura são importantes para a sintonização das propriedades extrínsecas exibidas pela eletrocerâmica. A síntese dos pós pode ser realizada mediante métodos químicos (sol-gel convencional, protéico, precursor polimérico, coprecipitação e combustão), hidrotermal (assistido ou não por microondas) ou reação no estado sólido. (106) No processo de compactação, têm-se as configurações a frio, onde o molde se encontra à temperatura ambiente, e a quente, onde o molde é colocado num forno resistivo de alta temperatura. Particularmente, a compactação a frio possui duas etapas: prensagem uniaxial e prensagem isostática. Na uniaxial, uma quantidade do pó é conformada num molde cilíndrico. Assim, na isostática, as cerâmicas recém-compactadas serão condicionadas à pressões hidrostáticas. Na sinterização, o corpo cerâmico tende a elevar sua densidade física conforme processo de difusão dos grãos. A sinterização é, finalmente, conduzida num forno elétrico ou por tratamentos não convencionais. (107) Nessa tese, as eletrocerâmicas foram obtidas pela reação convencional no estado sólido, com compactação a frio (uniaxial e isostática) dos pós precursores e sinterização em atmosfera ambiente. Os detalhes do processamento seguem sumarizados abaixo.

Na obtenção dos sistemas $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN} \equiv (\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ e $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN} \equiv (\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$, os precursores da Tabela 4.1 foram homogeneizados, acordando com

e

onde, x assume os valores 0,00; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90 e 1,00, enquanto y será 0,00; 0,02; 0,05, 0,10; 0,30 e 0,50. Uma quantidade de cada precursor fora condicionada numa estufa a 130 °C, por 24 h, antes da aferição das massas numa balança analítica e de precisão (modelo AG285; Mettler Toledo), excetuando o óxido de lantânio, sendo tal tratado termicamente a 950 °C por 12 h num forno elétrico, atmosfera ambiente, com taxas de aquecimento/resfriamento iguais a $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O cálculo estequiométrico das quantidades em massa para cada precursor objetivou a síntese de 20 g (para cada composição). A quantidade em massa para cada reagente foi calculada segundo as reações químicas anteriores. A etapa de preparação dos pós com as fases desejadas pode ser subdividida em três partes, a saber: a mistura dos precursores químicos, cal-

cinação e moagem. O processo de mistura objetiva a homogeneização dos precursores, facilitando a difusão dos componentes na solução sólida. Na síntese convencional, a mistura costuma ser efetuada num meio líquido não interagente (e.g. isopropanol ou propanona), na presença de cilindros (ou esferas) cerâmicos de moagem. Nesse estágio de mistura, o isopropanol empregado fora suficiente para abarcar os precursores químicos e os cilindros de ZrO_2 . O passo seguinte consistiu na mistura do conjunto anterior através de um moinho mecânico (modelo MA-500; Marconi) a ~ 220 rpm por 24 h. Finalmente, os cilindros cerâmicos foram separados da mistura homogeneizada através de uma peneira de aço inoxidável, sendo fundamental a retirada posterior do isopropanol numa estufa a 80°C por 24 h, vide diagrama da Figura 4.1.

Tabela 4.1- Sumário dos precursores químicos empregados nesse trabalho e as informações respectivas sobre a fórmula molecular, pureza, fabricante, massa molecular e ponto de fusão. *Abreviaturas:* M. M., massa molecular; P. F., ponto de fusão.

Precursor químico	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante	M. M. (g.mol^{-1})	P. F. ($^\circ\text{C}$)
Carbonato de bário	BaCO_3	99,80	Alfa Aesar	197,3362	811
Óxido de lantânio	La_2O_3	99,99	Alfa Aesar	325,8092	2.315
Carbonato de cálcio	CaCO_3	99,95	Alfa Aesar	100,0872	825
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	99,90	Alfa Aesar	265,8098	1.520
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	99,90	Sigma-Aldrich	147,6292	1.497

Fonte: Elaborada pelo autor.

O passo seguinte consistiu na calcinação dos pós recém-misturados num forno elétrico em atmosfera ambiente, cujas taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de 1300°C fora escolhida, seguindo resultados previamente reportados na literatura. (108,109) Os pós recém-misturados foram condicionados nos cadinho-navículas de alumina (alta pureza), tampados devidamente, e tratados termicamente num forno resistivo de MoSi_2 (CM Furnances; 1710-L). Após isso, os pós recém-calcinados foram submetidos à etapa de moagem, focando na redução e homogeneização do tamanho das partículas. A moagem é devidamente efetuada mediante emprego de cilindros cerâmicos imersos em isopropanol por 24 h num moinho mecânico. A quantidade em massa desse é aproximadamente 80% da massa do pó recém-calcinado. Por fim, os cilindros foram separados da mistura recém-moída, sendo necessária a evaporação do isopropanol numa estufa a 80°C por 24 h. Os pós recém-moídos encontram-se preparados para a etapa de compactação. Nessa etapa, é imperativo o uso de um ligante orgânico durante a conformação das cerâmicas a verde. Emprega-se, rotineiramente, o poli(álcool vinílico), PVA, na conformação do pó-calcinado, cuja principal desvantagem reside na imprecisão da relação em massa entre o pó e a quantidade do ligante. O PVA necessita ser diluído em água destilada e, assim, dispersado junto ao pó-calcinado através de um conta-gotas, onde se origina, normalmente, a imprecisão referida. Um paliativo consiste na troca do

PVA pelo poli(vinil butiral), PVB. Uma quantidade em massa dessa resina ($\sim 3\%$ em massa) foi diluída em propanona à temperatura ambiente e misturada ao pó, conforme Figura 4.2 (b).

Figura 4.1- Representação esquemática da etapa de mistura dos precursores químicos para obtenção das soluções sólidas, onde: (a) secagem pré-aferição da massa do precursor a 130°C por 24 h; (b) cilindros de ZrO_2 ; (c) condicionamento dos precursores num frasco de polietileno; (d) preparação da mistura com isopropanol; (e) processo de mistura por 24 h num moinho mecânico a ~ 220 rpm; (f) aspecto final da homogeneização; (g) retirada dos cilindros cerâmicos com uma peneira e (h) pó recém-misturado apto para a etapa de calcinação em cadinhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.2 (c-e), três etapas da diluição e mistura (PVB e pó-calcinado) seguem representadas, a saber: a mistura com aspecto líquido, com aspecto pastoso (após a evaporação parcial da propanona) e, finalmente, com aspecto de pó. A evaporação da propanona pode ser conduzida mediante agitação da mistura com uma espátula. Na conformação do pó, aplicou-se uma pressão de $14,7 \text{ MPa}$, i.e. $\sim 150 \text{ kgf.cm}^{-2}$, no molde por 2 min através de uma prensa uniaxial (f). O aspecto final das pastilhas segue ilustrado na Figura 4.2 (g). Ademais, é necessário compactar tais pastilhas isostaticamente a 300 MPa , i.e. $\sim 3060 \text{ kgf.cm}^{-2}$, por 30 min. Particularmente, a pressão é transmitida hidrostáticamente a um óleo de máquina, sendo imperativo a imersão das pastilhas num látex (h), cuja função é evitar o contato óleo-pastilhas. No presente caso, preservativos masculinos não lubrificados foram utilizados após vácuo de $\sim 600 \text{ mmHg}$, numa bomba a vácuo (modelo TE-058; Tecnal). Detalhes da prensa isostática podem ser visualizados na Figura 4.2 (i). Após a etapa de compactação, os corpos cerâmicos a verde (recém-

compactados) foram submetidos a etapa de sinterização. Nesse processo, o corpo a verde tende a aumentar sua densificação e o tamanho médio de grão. Estes mecanismos são fundamentais para as propriedades físicas extrínsecas das cerâmicas, conforme discutido anteriormente.

Figura 4.2- Representação esquemática da etapa de compactação dos pós-calcinados, na qual: (a) molde metálico para corpos cerâmicos de ~ 7 mm de diâmetro; (b) diluição do PVB em propanona; (c) aspecto líquido da mistura PVB com pó-calcinado; (d) aspecto pastoso da mistura; (e) aspecto final de pó; (f) prensagem uniaxial a 14,7 MPa; (g) pastilhas recém-compactadas uniaxialmente; (h) látex para evitar o contato entre as pastilhas e o óleo de máquina na câmara da prensa isostática; (i) prensagem isostática a 300 MPa durante 30 min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os materiais investigados no presente trabalho apresentam o fenômeno do ordenamento estrutural, sendo o grau de ordem dependente do tratamento térmico, nas etapas de calcinação e sinterização. Assim, foi obrigatória a realização de um estudo primário pela otimização estrutural e física das cerâmicas. Diversos ensaios foram realizados nesse trabalho, alterando-se a temperatura de sinterização e o tempo de sinterização, visando a preparação de cerâmicas com densidade relativa superior a 90%. Finalmente, as cerâmicas recém-sinterizadas foram devidamente polidas para as diversas caracterizações físicas. Tal processo é obrigatório quando se deseja avaliar as propriedades do volume do material, evitando-se contaminações superficiais oriundas do processo de sinterização. Nas próximas seções, um nível introdutório sobre cada técnica utilizada ao longo da presente tese será devidamente observado, mantendo-se as exigências teóricas básicas para o correto entendimento e interpretação dos resultados obtidos.

4.2 Difração de raios X de pó

Historicamente, a técnica de difração de raios X constitui uma ferramenta fundamental na caracterização de sólidos, com arranjo periódico dos átomos na estrutura. A fenomenologia básica da técnica consiste no espalhamento elástico entre os raios X e matéria, ou seja, quando os fótons incidentes não perdem energia no espalhamento, dito de Thompson. (79) Descoberto em 1895 pelo físico W. Röntgen, o raio X é uma onda eletromagnética cujos comprimentos de onda variam entre $\sim 0,1$ até $100 \text{ \AA}$. Como as distâncias típicas entre átomos numa estrutura cristalina podem variar entre 1 até $50 \text{ \AA}$, a radiação X pode ser empregada na análise da estrutura, simetria e distribuição atômica de sólidos cristalinos, via fenômeno da difração. Conventionalmente, os raios X são gerados em tubo evacuado constituído por filamentos termiônicos que emitem elétrons ao serem aquecidos. Tais elétrons são acelerados através de um potencial elétrico ($\sim \text{kV}$) na direção de um ânodo (e.g. Cu, Mo, Cr, Co, W, Ni ou Fe), retirando elétrons das camadas mais internas dos átomos do alvo metálico. A vacância, assim formada, será preenchida por um elétron da camada externa, liberando um fóton de raios X. A Figura 4.3 ilustra um esquema da fonte tubular (a) e o espectro de emissão de raios X (b), colhido após a janela.

Figura 4.3- (a) Representação do tubo de raios X empregado nos difratômetros tradicionais e (b) espectro de saída na janela de berílio (Be). A radiação branca é proveniente da desaceleração dos elétrons emitidos pelo filamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na parte (a), a fonte encontrada nos difratômetros atuais emprega um resfriamento contínuo, evitando possivelmente a fusão do ânodo ou a ruptura do tubo. Pode-se ter ainda a rotação do ânodo visando o aumento da sua área de exposição e, assim, reduzindo o aquecimento. O ganho fundamental dessa configuração consiste no aumento da corrente do sistema e permitindo um ganho de intensidade. Na parte (b), o espectro de emissão ilustra uma radiação bran-

ca (ou *Bremsstrahlung*: radiação de desaceleração), além dos picos atribuídos às transições de níveis atômicos de energia K_α e K_β . Empregando-se filtros atuando pelo princípio da absorção ou monocromadores atuando pela difração, as radiações branca e K_β serão subtraídas, visando o uso de uma radiação monocromática K_α de alta intensidade. A Figura 4.4 (a) denota a configuração Bragg-Brentano θ - θ , para investigação de materiais policristalinos, como na parte (b).

Figura 4.4- (a) Configuração simétrica Bragg-Brentano θ - θ para difração de raios de X de pó; (b) Representação dos cristalitos pertencentes a uma partícula/grão e (c) Planos cristalográficos (d_{hkl}) e a derivação da lei de Bragg.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os materiais policristalinos podem ser pós ou filmes depositados num substrato, sendo tais constituídos de grãos em escala micro ou nanométrico. Cada grão contém, no mínimo, um cristalito, como na parte (b). Portanto, o tamanho médio de cristalino é sempre menor ou igual ao tamanho de grão, porque um grão pode conter vários cristalitos. (110) A geometria Bragg-Brentano opera no modo reflexão, sendo o porta-amostra estático durante a medida quando da configuração θ - θ . Nesse caso, a fonte e o detector movem-se circularmente em torno da amostra, ver parte (a). Elementos ópticos são utilizadas na saída da fonte e na entrada do detector, a exemplo das fendas divergente, anti-espalhamento e Soller. Quanto aos detectores, esses serão classificados conforme tecnologia de detecção (Geiger-Müller, contador proporcional, cintilador ou CCD) e dimensão (pontual, linha ou área). Na parte (c), uma representação pictórica da disposição dos átomos num arranjo periódico, destacando-se a formação de planos igualmente

espaçados por d_{hkl} , pode ser visualizada. No espalhamento elástico, os ângulos de incidência e de espalhamento serão iguais a θ . As ondas espalhadas ao longo dos planos abaixo da superfície se somarão, mediante interferência construtiva, se a variação de percurso entre dois planos subjacentes for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Esta abordagem heurística foi inicialmente formulada por W. H. Bragg e W. L. Bragg, ano 1913, isto é:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (4.3)$$

denotando a ocorrência de um pico de difração em $2\theta_{hkl}$. Essa equação permite a determinação das distâncias interplanares a partir do ângulo de difração. Ademais, tais distâncias podem ser calculadas para qualquer sistema cristalino, sendo dependentes dos respectivos parâmetros de rede. (66) Como exemplos, as equações para d_{hkl} nas celas cúbica e hexagonal seguem abaixo:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.5)$$

O processamento dos resultados colhidos pelo detector gera um padrão de difração, no qual cada pico traduz a condição de interferência construtiva para uma distância d_{hkl} arbitrária. A intensidade integrada desse pico depende, por sua vez, do fator de estrutura: F_{hkl} . Tal coeficiente denota o somatório das ondas espalhadas pelos N átomos da cela unitária, (66) ou seja:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right], \quad (4.6)$$

onde, f_j e (x_j, y_j, z_j) são o fator de espalhamento e a coordenada fracionária do j -ésimo átomo na cela unitária, respectivamente. Isto posto, a intensidade será determinada pela relação adiante:

$$I_{hkl} \propto F_{\mu} F_{LP} M_{hkl} |F_{hkl}|^2. \quad (4.7)$$

Importante, essa intensidade depende dos fatores de absorção F_{μ} e de Lorentz-polarização F_{LP} , além da multiplicidade dos planos M_{hkl} . O alargamento dos picos de difração (i.e. perfis) possui relação direta com o tamanho de cristalito D_c e com a microdeformação ϵ , atribuída à variação não uniforme dos parâmetros de rede Δd_{hkl} . Tem-se, finalmente, a largura β expressa por:

$$\beta = \beta_D + \beta_{\epsilon} = \frac{K\lambda}{D_c \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta. \quad (4.8)$$

Quando oportuno, as análises supracitadas serão colocadas em pauta nessa tese. Outrossim, os equipamentos utilizados foram dois difratômetros-Rigaku: [1] Rotaflex RU-200B, equipado com um monocromador de grafite e ânodo de Cu rotatório, operando com 50 kV e 100 mA no filamento e geometria Bragg-Brentano θ - 2θ ; [2] Ultima IV, operacional com 40 kV e 30 mA e equipado com monocromador de grafite. Neste caso, a geometria Bragg-Brentano θ - θ foi uti-

lizada, ânodo de Cu resfriado por circuito de água, cintilador como detector e filtro de Ni para retirada da radiação K_{β} . Na medida, o intervalo 2θ foi entre 10 até 100°, com passos angulares de 0,02° e varredura contínua de 1 ou 2°.min⁻¹. Em alguns casos, o modo varredura por passos foi aplicado, mantendo-se o detector aberto até ~ 1 s em cada $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$. Os difratogramas foram estudados, consultando-se as bases: ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os parâmetros de rede foram obtidos mediante *software* CellCalc, cujo arquivo de entrada foi composto pelos índices hkl e seus centros $2\theta_{hkl}$.

4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é oriunda dos estudos pioneiros do físico C. V. Raman, sobre o espalhamento inelástico da luz em 1928: o efeito Smekal-Raman. (111) Após avaliar o espalhamento da luz em materiais, Raman confirmou as previsões teóricas do físico A. Smekal, no qual ficou evidente que uma fração pequena da componente espalhada possui frequência diferente da radiação incidente. Quando da incidência de luz monocromática sobre a matéria, uma porção significativa dos fótons sofre espalhamento Rayleigh, mantendo suas energias constantes. Contudo, outra parcela da luz espalha com frequências: $\omega_0 \pm \omega_v$. A parte inelástica guarda estreita relação com os níveis vibracionais do material e, nos cristais, com os fônons no centro da primeira zona de Brillouin. A Figura 4.5 traz os tipos de espalhamento da luz, comparando com a absorção no infravermelho e a fluorescência. No Rayleigh, um fóton incidente promove a elevação da nuvem eletrônica do grupo molecular para um nível virtual, tendo esse um curto tempo de vida ($\sim 10^{-14}$ s). Então, haverá um decaimento para o nível fundamental (i.e. *ground state*), com a liberação de um fóton ω_0 em qualquer direção e, portanto, conservando a energia no espalhamento. No caso Raman, dois caminhos ocorrem: o sistema deixa o nível fundamental e, então, retorna para um nível vibracional após curto período no nível virtual; o sistema, já no nível vibracional, retorna ao nível fundamental após popular o nível virtual. Nesses processos, a interação da radiação incidente, ω_0 , e a matéria será do tipo espalhamento inelástico. No primeiro, a radiação espalhada terá energia $\omega_0 - \omega_v$: a componente Stokes. Na situação seguinte, a radiação espalhada possuirá energia $\omega_0 + \omega_v$: a componente anti-Stokes. Evidentemente, a ocorrência da componente anti-Stokes é mais rara, pois esta destrói um fônon já existente na rede cristalina. Algumas diferenças devem ser frisadas entre o espalhamento Raman e outros processos, isto é: absorção no infravermelho (IV) e fluorescência. Na absorção IV, fótons com energia entre 10^2 até 10^4 cm⁻¹ excitam os níveis vibracionais através da absorção, sem posterior reemissão. Na fluorescência, uma luz de alta energia ($\sim$ ultravioleta) excita um elétron para nível eletrônico. Após a relaxação térmica, tem-se o retorno do elétron para o nível fundamen-

tal. A perda de energia é suficiente para que a emissão seja em menor frequência e, usualmente, na região do visível. Este processo é a base da construção de LEDs de cor branca. Portanto, a natureza da atividade Raman é diferente das anteriores, porque se trata de um espalhamento.

Figura 4.5- Diagrama de níveis de energia mostrando a mecânica da absorção no infravermelho (IV), fluorescência, espalhamento elástico (Rayleigh; ω_0) e espalhamento Raman inelástico: Stokes ($= \omega_0 - \omega_v$) e anti-Stokes ($= \omega_0 + \omega_v$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um ponto interessante é que as espectroscopias Raman e infravermelho versam acerca dos níveis vibracionais do material, com frequências ω_v entre 10^2 até 10^4 cm^{-1} . O espalhamento inelástico da luz visível é aplicado na análise dos modos Raman, enquanto que a própria luz no infravermelho é a fonte do processo de absorção na espectroscopia IV. (112) Esta absorção no infravermelho tem a mesma frequência vibracional ω_v do dipolo elétrico μ . Em analogia ao oscilador harmônico do tipo forçado, a ressonância (i.e. absorção) ocorrerá quando a oscilação do campo externo for igual a frequência natural. O momento μ_{mn} da transição será obtido por:

$$\mu_{mn} = \langle m | \mu | n \rangle \approx \mu_0 \langle m | n \rangle + \left(\frac{d\mu}{dQ} \right)_0 \langle m | Q | n \rangle. \quad (4.9)$$

No caso Raman, a atividade está conectada ao momento de dipolo induzido pela luz incidente. Quando da incidência de luz, o sistema polariza-se proporcionalmente ao campo externo. Outrossim, a quantidade que mensura a capacidade de polarização do dielétrico é o tensor polarizabilidade α_{ij} . A polarizabilidade varia conforme a oscilação da coordenada normal Q , portanto oscilando com a frequência ω_v . Assim, pode-se investigar o acoplamento do campo elétrico externo com a polarizabilidade mediante relação constitutiva: $P_i = \alpha_{ij} E_j$. Tal abordagem clássica

ca possui dois aspectos importantes: (a) detalhar os tipos de espalhamento (elástico e inelástico) e (b) explicitar a regra de seleção para a ocorrência do espalhamento Raman. Inicialmente, sejam as seguintes expressões para a coordenada Q oscilante e a expansão da polarizabilidade:

$$Q = Q_0 \cos(\omega_v t), \quad (4.10)$$

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q. \quad (4.11)$$

Portanto, substituindo a Eq (4.10) na (4.11) e, posteriormente, na relação constitutiva anterior:

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_v t) \right] E_0 \cos(\omega_0 t). \quad (4.12)$$

Após substituição trigonométrica, pode-se deduzir que a Eq (4.12) será reescrita como abaixo:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_0 - \omega_v) t] + \cos[(\omega_0 + \omega_v) t] \}. \quad (4.13)$$

Nota-se três parcelas para a polarização: a primeira com oscilação igual a ω_0 , correspondendo ao espalhamento elástico; as restantes constituem os espalhamentos Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Fica claro que a condição para o espalhamento inelástico depende da derivação da polarizabilidade em relação à coordenada normal. Ainda, define-se o momento α_{mn} da transição entre os estados vibracionais m e n , corroborando a avaliação clássica anterior. Portanto,

$$\alpha_{mn} = \langle m | \alpha | n \rangle \approx \alpha_0 \langle m | n \rangle + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \langle m | Q | n \rangle. \quad (4.14)$$

As atividades Raman e infravermelha estão condicionadas à mudança: da polarizabilidade α_{ij} e do momento de dipolo μ_i , respectivamente. Outrossim, as funções de onda representadas na notação de Dirac devem possuir paridades distintas ($\Delta E_{mn} = \pm \hbar\omega$). Dos estudos anteriores, ficou evidente que o uso de uma fonte de excitação monocromática é fundamental para o espalhamento Raman, a exemplo da luz gerada por um *laser*. Vale pontuar que a introdução da luz *laser* foi um divisor de águas no espalhamento Raman, sendo essa uma das muitas contribuições do físico Sérgio Porto para a técnica. (113) A vantagem do *laser* inclui sua alta coerência, permitindo a determinação precisa dos modos Raman ativos. A Figura 4.6 mostra uma representação moderna da montagem dispersiva de um microscópio Raman. O sistema consiste de um microscópio para focar o feixe, cujo diâmetro depende da abertura numérica (NA) da objetiva e do comprimento de onda do *laser*: $\sim 0,61\lambda/NA$. Uma câmera devidamente conectada ao computador permite a correta obtenção do foco, além de fornecer imagens das amostras. Outrossim, os fótons espalhados são coletados na configuração de retroespalhamento e, posteriormente, a componente Rayleigh é subtraída por um filtro. Nos sistemas antigos, esta etapa é realizada por um conjunto fendas e grades (filtro sintonizável). A componente inelástica segue

para o espectrômetro, onde apenas o espalhamento Stokes será analisado. A dispersão da luz é realizada mediante grades de difração de até $2000 \text{ linhas.mm}^{-1}$ e, posteriormente, analisada no detector CCD (i.e. *charge-coupled device*). Os sistemas modernos possuem duas ou mais grades (600 , 1200 e $1800 \text{ linhas.mm}^{-1}$) que podem ser modificadas, visando a elevação da resolução espectral. A seleção da grade, a temperatura da CCD e outras configurações são efetuadas via *software* dedicado. Por fim, o resfriamento da CCD é possibilitado mediante efeito Peltier.

Figura 4.6- Representação simplificada de um microscópio Raman dispersivo com um *laser* como fonte de excitação espectral. O filtro Rayleigh subtrai a componente elástica da luz espalhada que segue para o espectrômetro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nessa tese, três espectrômetros foram utilizados em diferentes épocas: [1] Jobin-Yvon T64000, sendo tal um monocromador triplo: com estágio duplo subtrativo (filtro sintonizável) e um espectrógrafo com grades de $1800 \text{ linhas.mm}^{-1}$. Como detector, utilizou-se um dispositivo CCD resfriado a N_2 líquido. A excitação dos espectros foi realizado por um *laser* Coherent modelo INNOVA 70C Spectrum em $\lambda = 488 \text{ nm}$. Tal fonte contém um tubo com uma mistura de íons de argônio e criptônio, fornecendo algumas linhas entre: ~ 350 até 800 nm ; [2] Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR Evolution, com filtros *notch* e passa-banda para retirada da componente Rayleigh, além da grade de $600 \text{ linhas.mm}^{-1}$ e detector CCD com pastilha Peltier. Como excitação, um *laser* de Nd:YAG, com dobrador de frequência ($\lambda = 532 \text{ nm}$), fora utilizado; [3] WITec *alpha* 300, com filtros passa-banda e espectrômetro WITec UHTS 300 possuindo grades de 600 e $1800 \text{ linhas.mm}^{-1}$. Ademais, tal espectrômetro possui um detector CCD resfriado com pastilhas Peltier a $\sim 203 \text{ K}$. Duas fontes de excitação espectral estão disponibilizadas: (a)

um *laser* de He-Ne operando a $\lambda = 633$ nm e (b) um *laser* de íons Ar^+ ($\lambda = 514$ nm). Durante a coleta dos espectros, um tempo de aquisição e um número de acumulações devem ser escolhidos, conforme intensidade/qualidade desejada. Assim, os espectros coletados foram corrigidos do efeito térmico e, posteriormente, ajustados com funções Lorentzianas mediante expressões:

$$S_0(\tilde{\nu}) = \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right) \right] S(\tilde{\nu}), \quad (4.15)$$

$$S_0(\tilde{\nu}) = s_{bg} + \sum_{j=1}^N \frac{I_j \gamma_j^2}{\gamma_j^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_j)^2}, \quad (4.16)$$

onde, $S_0(\tilde{\nu})$ e $S(\tilde{\nu})$ denotam os espectros reduzido (mediante correção térmica) e experimental, respectivamente. Os parâmetros da Lorentziana constituem a intensidade I_j , largura γ_j e centro $\tilde{\nu}_j$. Finalmente, ajusta-se uma função do background (s_{bg}) e a somatória das bandas detectadas.

4.4 Espectroscopia de impedância

Atualmente, a técnica de espectroscopia de impedância representa uma importante ferramenta de investigação das propriedades dielétricas e condutivas de diversos materiais, revelando as contribuições para a resposta dielétrica oriundas de fontes distintas, a saber: a matriz vítrea em vidros, grãos e contornos em eletrocerâmicas e *bulk* em cristais. Tal técnica pode ser empregada na caracterização de materiais para usos em física e química. A obtenção de dados pode ser conduzida pelas formas: transiente ou domínio da frequência. No transiente, as grandezas elétricas são determinadas em função do tempo de exposição a um campo elétrico constante. No domínio da frequência, tais grandezas são colhidas em termos da frequência de oscilação do campo elétrico externo. Em eletrônica, os sinais geralmente operam no regime linear, requisitando baixas intensidades para: a tensão e corrente. Esse fato permite que o dispositivo funcione corroborando a Lei de Ohm: caso um potencial constante seja aplicado nos terminais de um resistor arbitrário, uma corrente proporcional a esse percorrerá o circuito. No âmbito do potencial senoidal, tem-se uma corrente elétrica, possivelmente defasada em relação ao potencial aplicado. Diz-se que um circuito arbitrário possui duas classes de perdas, isto é, a dissipação térmica e a defasagem (ϕ). Importante, o elemento resistivo $\mathbf{R}$ transforma a energia elétrica em calor, enquanto a defasagem da corrente traduz as reatâncias $\mathbf{X}$: capacitivas e indutivas. Os elementos reativos atuam alterando a fase da corrente em relação à tensão. Assim, a impedância, num circuito senoidal, é definida por um número complexo, caracterizando o comportamento da corrente elétrica quando uma tensão alternada (ϕ) é estabelecida. Portanto, entende-se que a impedância ($\mathbf{Z}$) é uma grandeza de estado, necessitando dos elementos perturbati-

vos ($\sim$ baixa intensidade) para sua determinação. Vale salientar que a defasagem é dependente da frequência ω de oscilação do potencial. Logo, a impedância pode ser descrita como abaixo:

$$Z(\omega) = \frac{\varphi}{I} = R + iX. \quad (4.17)$$

O mote da análise de sistemas mediante espectroscopia de impedância consiste na modelagem com elementos passivos ideais ou, em alguns casos, variações desses. Tais elementos passivos incluem resistores, capacitores e indutores, (114) ver ilustração esquemática na Figura 4.7 (a).

Figura 4.7- (a) Circuito **RC** paralelo e seu gráfico de Cole-Cole; (b) Esquema de uma eletrocerâmica e seu gráfico de Cole-Cole; (c) Forno para medida em alta temperatura e (d) Impedancímetro Solartron 1260 com interface.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na parte (a), nota-se uma típica associação em paralelo entre um resistor **R** e um capacitor **C**. Tal sistema, usualmente, caracteriza o comportamento (di)elétrico de vários materiais, incluindo monocristais e eletrocerâmicas. (115) Fisicamente, essa configuração expressa uma relaxação condutiva no material, caso do dielétrico não ideal, oriunda nos defeitos condutivos no sistema. Isto é, além da corrente de deslocamento, tem-se uma corrente de portadores carregados. Essa relaxação possui um tempo característico τ que delimita a resposta do portador ao campo senoidal aplicado: $\tau = RC$. Quando obtido o espectro, nota-se um semicírculo centrado nas coordenadas $(R/2;0)$ no plano complexo $Re(Z)$ vs. $Im(Z)$. Portanto, ajuste da curva tem-se

os valores da resistência e capacitância (pelo tempo de relaxação). Nas eletrocerâmicas, a resposta elétrica contém mais elementos, ver parte (b): grão, contornos de grão e eletrodos. Cada uma dessas pode ser modelada via circuito $\mathbf{R}/\mathbf{C}$ para determinação dos parâmetros característicos. A impedância total de uma eletrocerâmica pode ser calculada conforme equação abaixo:

$$Z(\omega) = \sum_j \frac{R_j}{1 + i\omega\tau_j}. \quad (4.18)$$

Segundo MacDonald, (116) o capacitor $\mathbf{C}$ pode ser substituído pelo elemento de fase constante (CPE), visando a descrição do achatamento do semicírculo de impedância. Portanto, tem-se

$$Z(\omega) = \sum_j \frac{R_j}{1 + (i\omega\tau_j)^\alpha}. \quad (4.19)$$

A modificação outorgada pelo CPE objetiva a descrição da dispersão da condutividade observada em sistemas reais, particularmente: $\sigma' \sim \omega^\alpha$. O tempo de relaxação, aqui, representa o valor mais provável no âmbito de uma distribuição de tempos. O parâmetro α abrange valores entre 0 até 1. Ainda, a impedância do CPE guarda estreita semelhança com a do capacitor:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(i\omega)^\alpha Q}, \quad (4.20)$$

onde, Q denota a pseudo-capacitância. Portanto, a espectroscopia acessa as propriedades relaxativas das diferentes contribuições para a resposta elétrica de um sistema. Uma vez obtido os valores da resistência e capacitância, pode-se construir modelos microscópicos que descrevem o comportamento dielétrico detectado, caso do modelo *Brick-Layer* para eletrocerâmicas. Outrossim, os espectros podem ser avaliados em função da temperatura. Nesse caso, altas temperaturas ativam processos condutivos no material, dada a formação de defeitos. Determinando-se a energia desse processo, pode-se inferir sobre sua natureza mediante gráfico de Arrhenius:

$$\ln(\sigma'T) \propto -\frac{E_\sigma}{k_B T}, \quad (4.21)$$

onde, a energia E_σ advém do coeficiente angular da reta quando a ordenada e abscissa forem $\ln(\sigma'T)$ e T^{-1} , respectivamente. Nessa tese, os espectros de impedância foram investigados em função da temperatura, utilizando-se um forno tubular, ver Figura 4.7 (c). Então, um capacitor de placas paralelas foi construído com deposições de tinta coloidal de platina, necessitando-se de um tratamento térmico prévio a 700 °C por 1 h para a cristalização da platina. Os espectros de impedância foram coletados durante o resfriamento controlado do forno, com patamar isotérmico de 20 a 30 min. Um termopar tipo K foi colocado o mais próximo da cerâmica quanto possível. Na parte (d), um ilustração da estação de coleta dos espectros de impedância é mostrada, sendo subdivida em três partes: 1) impedancímetro Solartron 1260; 2) interface dielétrica

ca 1296 e 3) computador com o *software* SMarT e barramento GPIB (IEEE-488). Importante pontuar que o impedancímetro é um analisador da resposta em frequência, coletando a magnitude da impedância (ϕ_0/I_0) e a fase entre tensão e corrente (ϕ). Ademais, a interface aumenta a sensibilidade do analisador quando materiais de baixa condutividade e perda forem estudados.

4.5 Medidas em microondas

Conforme abordado anteriormente, avaliar o desempenho em microondas de ressoadores dielétricos denota determinar sua permissividade, ϵ_g , fator de qualidade (Q_u) e o coeficiente de temperatura (τ_f). De início, a permissividade deve ser determinada mediante ressonância do modo transversal $TE_{01\delta}$. Esse modo possui simetria cilíndrica, dada a geometria do ressoador dielétrico, e sua excitação é alcançada quando a amostra é colocada entre placas paralelas metálicas (idealmente infinitas). Mediante sonda magnética, a radiação em microondas deverá ser conduzida ao sistema. Na prática, entretanto, uma caixa-teste cilíndrica revestida com ouro foi utilizada como ambiente de excitação/detecção do modo, ver Figura 4.8 (b). A ressonância é alcançada quando ambas as placas (base e êmbolo) tocam o ressoador. A sonda L1 carrega o sinal em microondas, enquanto a segunda sonda age como uma antena coletora da radiação no interior na caixa. Tanto a geração quanto a recepção do sinal em MW's foram conduzidas por um analisador vetorial de rede (AVR), medindo a amplitude/fase do sinal recebido, vide Figura 4.8 (a). Usualmente, esse analisador encontra grande uso na avaliação dos parâmetros-S em sistemas lineares incluindo filtros e amplificadores. Como as placas metálicas tocam o ressoador, a componente H_z do campo se anula na superfície metálica e, portanto, $\delta = 1$. A obtenção da permissividade é feita, sabendo-se as dimensões da cerâmica e a frequência de ressonância:

$$u_R \frac{J_0(u_R)}{J_1(u_R)} + v_\infty \frac{K_0(v_\infty)}{K_1(v_\infty)} = 0, \quad (4.22)$$

onde,

$$u_R = \frac{D}{2} \left[\left(\frac{2\pi f_R}{c} \right)^2 \epsilon_g - \left(\frac{\pi}{H} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.23)$$

$$v_\infty = \frac{D}{2} \left[\left(\frac{\pi}{H} \right)^2 - \left(\frac{2\pi f_R}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.24)$$

As expressões anteriores são calculadas diretamente das equações de campo, considerando-se as condições de contorno da parte (b). (20) Importante, J_0 e J_1 constituem as funções de Bessel de ordem 0 e 1 e K_0 e K_1 denotam as funções de Bessel modificadas de ordem 0 e 1. Portanto, as frequências f_R foram determinadas entre cinco até dez vezes para cada ressoador, definindo

uma estatística para a permissividade. A solução numérica da Eq (4.22) foi realizada mediante rotina no pacote *Mathematica*. O termo ϵ_g pode ser resolvido para primeiras raízes (u_{R1} e $v_{\infty 1}$):

$$\epsilon_g = 1 + \left(\frac{c}{\pi D f_{R1}} \right)^2 (u_{R1}^2 + v_{\infty 1}^2), \quad (4.25)$$

facilitando o cálculo da permissividade a partir da frequência de ressonância, conforme acima.

Figura 4.8- (a) Analisador vetorial de rede (AVR; Agilent N5230-C); (b) Ressonância do modo TE_{011} ; (c) Configuração do modo TE_{018} ; (d) Câmara climática para aquisição do τ_f e (e) Gráfico para derivação do coeficiente τ_f .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na parte (c), um diagrama da montagem para as medidas do fator- Q_L segue mostrado. Aqui, o ressoador encontra-se isolado do contato metálico através de uma placa de poliestireno (transparente às microondas) na base e o êmbolo retraído na parte superior. Outrossim, as sondas foram reposicionadas o mais distante possível do ressoador dielétrico. Essas alterações visam minimizar as perdas por condução nos contatos metálicos. Ainda assim, detecta-se uma perda externa nos acoplamentos das sondas L1 e L2. Visando-se a caracterização dos parâmetros de acoplamento, uma calibração prévia do sistema foi conduzida, seguindo-se os protocolos estabelecidos no manual do AVR. Na sequência, os parâmetros posição e largura do modo foram obtidos para determinação do fator- Q_L , além da perda de inserção (PI) para o cálculo da

parâmetro de espalhamento S_{21} . O procedimento é necessário, dada a montagem experimental utilizada, onde o sinal é acoplado na linha de transmissão (eletrocerâmica como guia) e detectado pela sonda L2. Da teoria de circuitos, o parâmetro de espalhamento S_{21} é calculado da PI:

$$|S_{21}| = 10^{PI/20}. \quad (4.26)$$

A referência da PI é descrita em decibel (dB). O coeficiente de acoplamento das sondas é avaliado pelos parâmetros β_1 (L1) e β_2 (L2), sendo considerados iguais dada sua montagem simétrica ($\beta_1 \approx \beta_2 = \beta$). O coeficiente β será computado, finalmente, mediante parâmetro S_{21} , isto é,

$$\beta_1 + \beta_2 \approx 2\beta = \frac{|S_{21}|}{1 - |S_{21}|}. \quad (4.27)$$

O fator- Q_{ext} foi devidamente estimado a partir do coeficiente de acoplamento 2β , vide abaixo:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{Q_u}{2\beta}, \quad (4.28)$$

e, portanto,

$$Q_u = (1 + 2\beta) Q_L. \quad (4.29)$$

A estabilidade térmica da ressonância do modo $\mathbf{TE}_{011}$ define um dos pontos importantes no projeto dos dispositivos. Idealmente, o ressoador deve ser insensível à variação da temperatura. Visando avaliar tal parâmetro, a caixa-teste contendo o ressoador fora condicionada numa câmara climática com umidade e temperatura controladas, ver Figura 4.8 (d). Para coleta da temperatura, um termopar tipo K foi posicionado o mais próximo da amostra. Finalmente, a frequência do modo $\mathbf{TE}_{011}$ foi determinada no intervalo de temperatura entre 0 até 50 °C, com passos de ~ 10 °C. Uma vez determinada a ressonância a 0 °C (f_0) configura-se um gráfico $\Delta f/f_0$ versus T, conforme Figura 4.8 (e). Então, a inclinação dessa curva denotará o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f), i.e., coeficiente angular:

$$\tau_f = \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{\Delta f}{f_0} \right). \quad (4.30)$$

Novamente, a coleta foi realizada durante o resfriamento do sistema, com patamares isotérmicos entre 20 e 30 min. Os procedimentos acima foram feitos para os ressoadores investigados.

4.6 Técnicas complementares

4.6.1 Análises térmicas

As análises térmicas constituem um conjunto de técnicas analíticas para a investigação das transformações sofridas pelos materiais em termos da variação da temperatura, sendo destaques: 1) perda de massa TG; 2) análise térmica diferencial ATD e 3) calorimetria explorató-

ria diferencial CED. Nessa tese, essas técnicas foram utilizadas no estudo das transformações sofridas pela mistura dos precursores, objetivando a definição dos intervalos para tratamentos térmicos da mistura e, assim, obtenção da fase desejada. O sistema utilizado foi STA 409C da Netzsch, realizando medidas simultâneas: TG-ATD ou TG-CED. Detalhes da coleta: 1) massa da amostra igual a ~ 30 mg; 2) amostra referência foi a alumina e 3) atmosfera de ar sintético.

4.6.2 Densidade física

A medida da densificação em eletrocerâmicas constitui uma das primeiras caracterizações físicas a ser realizada nas amostras recém-obtidas. Pelo método simples, a massa é aferida e, assim, dividida pelo seu volume. Contudo, em materiais porosos, o mais recomendável é o método de imersão regido pelo princípio de Arquimedes. Para tanto, quatro variáveis devem ser conhecidas: 1) massa seca M_S ; 2) massa úmida M_U ; 3) massa imersa M_I e 4) densidade ρ_L do líquido. Com essas variáveis, o valor da densidade da amostra é diretamente calculada por:

$$\rho_B = \frac{M_S}{M_U - M_I} \rho_L. \quad (4.31)$$

Após a medida da massa M_S , as cerâmicas foram imersas em água destilada a 80 °C por 3 h e, então, mantidas à temperatura ambiente por 24 h. A massa M_U será obtida secando-se a amostra superficialmente com papel toalha. Finalmente, a massa imersa é aferida mediante cesta de metal montada na balança analítica (Mettler Toledo; AG285). Durante o processo, a temperatura do líquido (água destilada) é monitorada para correspondência com a densidade. Outrossim, o percentual de poros abertos π_A pode ser estimado diretamente das massas supracitadas:

$$\pi_A = 100\% \cdot \frac{M_U - M_S}{M_U - M_I}, \quad (4.32)$$

sendo a porosidade total $\pi_T = \pi_A + \pi_F$ (poro fechado: π_F). Nota-se que a densidade relativa, $\rho\%$, é calculada após a relação da densidade física ρ_B com a densidade teórica ρ_T (i.e. $\rho\% = \rho_B / \rho_T$).

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

Para a avaliação da microestrutura dos pós e das cerâmicas, um microscópio eletrônico de varredura FEI (modelo Inspect F-50), equipado com um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG), foi utilizada nessa tese. No caso do pó, uma porção desse fora dispersa em propanona e, então, depositada sobre substrato de Si. Nas cerâmicas, os grãos foram devidamente revelados após ataque térmico a ~ 50 °C abaixo da temperatura de sinterização. Antes, porém, uma das superfícies foi lapidada com lixas (600 a 2000) e polida (Al_2O_3). As cerâmicas tratadas foram ainda recobertas com platina antes da coleta das imagens. A contagem de tamanhos

de partícula e grão foi realizada manualmente com auxílio do *software* ImageJ, considerando-se o diâmetro de Feret como o diâmetro estimado, com sua distribuição regida via log-normal. Uma quantidade total de até 500 grãos foi empregada para o levantamento dessa distribuição.

5

Resultados e Discussão

5.1 Sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$: otimização e propriedade

A Figura 5.1 ilustra os resultados da termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) para a mistura seca por 24 h a 80 °C dos precursores químicos BaCO_3 , CaCO_3 e Nb_2O_5 . Tal experimento foi conduzido mediante uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, varrendo um intervalo de temperatura entre 25 e 1325 °C. Nota-se que o perfil exibe duas regiões de perda localizadas nos intervalos 300–450 °C e 600–1000 °C. A região de baixa temperatura está relacionada à decomposição de resíduos orgânicos, oriundos do processo de homogeneização de precursores químicos em isopropanol, (117,118) dado o pico exotérmico no perfil de ATD em $\sim 325\text{ }^\circ\text{C}$ e contribuindo com uma perda de massa de $\sim 0,5\%$ até 450 °C. A segunda região contabiliza uma perda de massa de $\sim 18,3\%$ pertinente à decomposição dos carbonatos e sucessiva liberação do CO_2 . Esse valor é compatível com a porcentagem teórica de dióxido de carbono ($\sim 18,4\%$) na mistura estequiométrica de BaCO_3 , CaCO_3 e Nb_2O_5 para formação do composto $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ (BCN). Um pico endotérmico em $\sim 823\text{ }^\circ\text{C}$, no perfil de ATD, é consequência da transição estrutural do BaCO_3 , da fase ortorrômbica (fase α) $\rightarrow$ trigonal (fase β). (119) A formação da fase cristalina ligada ao BCN é manifestada mediante um pico exotérmico em $\sim 985\text{ }^\circ\text{C}$. O perfil de perda de massa tende a se estabilizar em 81,6% até 1325 °C.

Figura 5.1- Perfis de perda de massa (TG) e análise térmica diferencial (ATD) da mistura seca a 80 °C por 24 h. Os números de 1 a 4 destacam a ocorrência dos seguintes eventos térmicos: (1) decomposição de resíduos orgânicos; (2) início da perda associada à decomposição dos carbonatos e liberação do CO_2 ; (3) temperatura de transição de fase do BaCO_3 e (4) temperatura de formação do composto BCN (temperatura entre ~ 985 até 1325 °C).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ademais, a temperatura de tratamento térmico tem papel relevante no processo de ordenamento estrutural em perovskitas complexas, induzindo sucessivas transições de fase na estrutura cristalina do sistema em estudo. (78,81) No perfil de ATD, tal fenômeno é manifes-

tado mediante a ocorrência de uma queda a partir do pico exotérmico em $\sim 985^\circ\text{C}$. Em geral, altas temperaturas de tratamento são necessárias no processo de ordenamento estrutural de perovskitas complexas, particularmente de fórmula $\text{Ba}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$. (120) Nesse sentido, a temperatura de 1300°C foi escolhida para o processo de calcinação da mistura seca dos precursores químicos BaCO_3 , CaCO_3 e Nb_2O_5 . A seguir, o pó-calcinado resultante foi caracterizado pelas seguintes técnicas físicas: difração de raios X de pó; espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura. O padrão de difração de raio X da amostra BCN tratada termicamente a 1300°C durante 2 h pode ser visualizado na Figura 5.2, na qual segue ainda ilustrado o padrão de difração referente à mistura seca dos precursores químicos. De fato, constata-se a formação de uma fase cristalina no pó-calcinado a 1300°C , dada a existência de picos de difração bem resolvidos e distintos daqueles ocorridos no padrão da mistura seca. Conforme esperado, as fases cristalinas dos precursores foram identificadas (indexadas), segundo as seguintes fichas ICDD: 05-0378 (BaCO_3), 47-1743 (CaCO_3) e 80-2493 (Nb_2O_5). Por outro lado, a distribuição de picos de difração do pó foi mais condizente com a ficha: ICDD#49-0425, referente ao sistema $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ com simetria cúbica pertencente ao grupo espacial O_h^5 . A partir do detalhe da Figura 5.2, pode-se perceber a ocorrência de dois picos de baixa intensidade no intervalo (2θ) $18\text{--}22^\circ$, sendo atribuídos à supercelula cúbica 1:1 (ordenada). (118,121)

Figura 5.2- Padrões de difração de raios X da composição BCN tratada a 1300°C por 2 h e da mistura seca dos precursores químicos (♦) BaCO_3 , (♦) CaCO_3 e (♦) Nb_2O_5 . Os picos de baixa intensidade localizados na região 2θ $18\text{--}22^\circ$, referentes à supercelula ordenada 1:1, seguem ilustrados no detalhe.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme supracitado, a estrutura cristalina de perovskitas complexas de fórmula geral $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$ é fortemente cambiável pela temperatura de tratamento térmico, sendo o ordenamento no sítio B o parâmetro de ordem da transição estrutural. (86,118) Dependendo do grau desse ordenamento, três sistemas cristalinos são aptos para a caracterização completa da

estrutura de tais óxidos complexos. (122) No estado de completa desordem, isto é, quando da aleatoriedade ocupacional dos íons B'^{2+} e B''^{5+} no sítio B, a cela cúbica pertencente ao grupo espacial O_h^1 ($Pm-3m$ ou #221) é a mais adequada na indexação da estrutura do BCN. Por outro lado, na situação de completa ordem, os cátions B'^{2+} e B''^{5+} estarão arranjados alternadamente na forma $/B'/B''/B''/B'/B''/B''/$ ao longo da diagonal da rede cúbica. Por conseguinte, uma distorção romboédrica nessa direção acarretará numa transição estrutural da fase cúbica O_h^1 para a fase trigonal D_{3d}^3 ($P-3m1$ ou #164). (123) Na Figura 5.3 (a-d), um diagrama da cela unitária D_{3d}^3 pode ser visualizada, na qual se destacam os planos: $(0\ 0\ 1)_h$ (b); $(1\ 0\ 0)_h$ (c) e $(1\ 1\ 0)_h$ (d). Nesta representação, nota-se que os cátions B'^{2+} estão situados nos vértices da cela hexagonal, ao passo que os íons B''^{5+} estão localizados no sítio $2d$, com simetria C_{3v} , da cela D_{3d}^3 . Tal configuração é a responsável pela disposição alternada 1:2 entre os íons B' e B'' ou, mais especificamente, entre os planos cristalinos constituídos por tais íons, ver Figura 5.3 (b).

Figura 5.3- Representação pictórica da rede trigonal pertencente ao grupo espacial D_{3d}^3 ($P-3m1$ ou #164) referente à perovskita ordenada $Ba_3B'B''_2X_9$, nas seguintes perspectivas: (a) tridimensional; (b) plano $(0\ 0\ 1)_h$; (c) plano $(1\ 0\ 0)_h$ e (d) $(1\ 1\ 0)_h$. A legenda indicativa do tipo de átomo pode ser consultada no detalhe. Dados cristalográficos retirados de HOWARD; STOKES (99).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Da Figura 5.3 (c-d), confirma-se que o empilhamento dos planos constituídos por B'^{2+} e B''^{5+} dá-se na direção paralela ao eixo c_h . (83) Na prática, o conhecimento das propriedades desse empilhamento é fundamental para a correta descrição da estrutura cristalina de perovskitas complexas e ordenadas 1:2. No entanto, uma desordem parcial na estrutura trigonal D_{3d}

pode se manifestar em decorrência de tratamentos térmicos, modificando a distribuição iônica de 1:2 para 1:1 entre B'' e $(\frac{2}{3}B' + \frac{1}{3}B'')$. Isto posto, a estrutura cúbica O_h^5 ($Fm-3m$ ou #225) torna-se a mais apropriada na descrição do sistema: $Ba_3B'B''_2O_9$. (124) Nota-se que uma desordem ocupacional é recorrente no sítio $4a$ entre os íons B'^{2+} e B''^{5+} . A disposição geométrica dessa estrutura segue ilustrada na Figura 5.4. Na parte (a), uma perovskita simples ABX_3 pode ser observada, onde se destaca o parâmetro de rede a_P da cela cúbica O_h^1 . Na parte (b), o ordenamento 1:1 entre B'/B'' e B'' pode ser constatado mediante a formação de uma supercela cúbica, com parâmetro de rede a_F equivalente ao dobro daquele do caso simples a_P . Sendo a rede cúbica isotrópica, conclui-se que as direções de empilhamento dos octaedros $(B',B'')X_6$ e $B''X_6$ correspondem aos eixos cartesianos (x , y e z): a estrutura *rock-salt* (ou sal de rocha).

Figura 5.4- Representação pictórica das seguintes estruturas: (a) rede cúbica simples pertencente ao grupo espacial O_h^1 ($Pm-3m$) e (b) rede cúbica ordenada pertencente ao grupo espacial O_h^5 ($Fm-3m$). No diagrama, constata-se que o parâmetro a_F é igual a $2a_P$. A legenda indicativa do tipo de átomo pode ser consultada no detalhe. Dados cristalográficos retirados de WOODWARD (70).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vale destacar que a desordem ocupacional no sítio $4a$ é induzida pelo balanço das cargas da fórmula $A_3B'B''_2X_9$. Porém, uma ocupação unitária é esperada para os sítios $4a$ (B') e $4b$ (B'') quando da estequiometria $A_2B'B''X_6$. (94) Particularmente, o ordenamento estrutural desempenha um papel fundamental nas propriedades, físicas e químicas, das perovskitas 1:1 e 1:2, justificando assim a importância do tema. (27,125,126) Nas últimas décadas, a espectroscopia Raman tem sido empregada com sucesso no estudo de transições ordem e desordem em

perovskitas complexas, porque esta técnica apresenta uma sensibilidade local à quebra de simetria. (92,124,127) O fundamental dessa ferramenta consiste ainda na possibilidade de previsão das bandas experimentais, mediante métodos da teoria de grupos e, portanto, apresentando grande dependência na estrutura cristalina dos sistemas sob investigação. (92) Isto posto, o espectro Raman à temperatura ambiente da composição BCN segue mostrado na Figura 5.5. De pronto, onze bandas foram identificadas e suas respectivas posições obtidas após um processo de ajuste espectral. De acordo com a previsão da análise do grupo fator, (92) onde os graus de liberdade do sistema BCN estão irreduzivelmente representados pelo grupo fator D_{3d} , 9 modos Raman ($4A_{1g} \oplus 5E_g$) e 16 outros infravermelho ($7A_{2u} \oplus 9E_u$) ativos devem ocorrer no espectro vibracional do BCN, quando do ordenamento 1:2. Não obstante, 4 modos Raman ($A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$) e 4 outros infravermelho ($4F_{1u}$) ativos são previstos, quando considerada a ordem 1:1. Em princípio, portanto, poder-se-ia concluir que o espectro da Figura 5.5 é compatível com a previsão para a estrutura trigonal D_{3d} , contrariando resultado anterior da difração de raios X. De fato, as bandas centradas em ~ 106 e 774 cm^{-1} destoam daquelas reportadas na literatura para a composição BCN com ordenamento 1:2, (108,128) conforme tratado a seguir.

Figura 5.5- Espectro Raman à temperatura ambiente da composição BCN tratada a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h no intervalo de 50 a 950 cm^{-1} . Um modo de baixa intensidade em torno de 610 cm^{-1} segue ilustrado no detalhe.

Abreviatura: INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao longo da tese, as propriedades desses modos serão investigadas em termos de parâmetros da sinterização em atmosfera ambiente (e.g. temperatura e tempo), além da incorporação de íons substituintes na estrutura cristalina do $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, visando uma relação entre tais bandas e as propriedades físicas exibidas pelo material em estudo. Antes, porém, características físicas (e.g. densidade, porosidade e tamanho médio de grão) serão estudadas em função das condições utilizadas na obtenção de cerâmicas de BCN. A Figura 5.6 exibe uma ima-

gem ampliada registrada por um microscópio eletrônica de varredura do pó de BCN tratado a 1300 °C por 2 h. Nota-se a ocorrência de partículas aproximadamente elipsoidais, cujos tamanhos variam entre 80 e 410 nm. Porém, tais partículas encontram-se fortemente aglomeradas e com sinais de pré-sinterização, formando estruturas de até 1 µm de diâmetro médio. Com base na contagem estatística, um valor de 160 nm foi obtido para o tamanho médio de partículas do pó moído de BCN calcinado a 1300 °C, após ajuste da distribuição por um perfil log-normal.

Figura 5.6- Micrografia do pó moído de BCN tratado a 1300 °C por 2 h, registrada por um microscópio eletrônico de varredura, onde se constatou a ocorrência de partículas de até 200 nm formando um aglomerado. Ainda, a distribuição de tamanho de partícula do pó de BCN, ajustada por uma curva log-normal, pode ser visualizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vale ressaltar que as propriedades morfológicas do pó moído de BCN foram compatíveis com resultados reportados na literatura, (129,130) nos quais pós nanométricos com elevado grau de aglomeração foram produzidos para o sistema isoestrutural $\text{Ba}_3\text{MgB}''_2\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ e Ta), não afetando, porém, a sinterabilidade das cerâmicas à verde. Na sequência, o pó de BCN tratado a 1300 °C foi compactado a frio ($D \sim 7 \text{ mm} \times H \sim 2 \text{ mm}$) e, posteriormente, sinterizado em atmosfera ambiente. De início, o patamar foi mantido constante e igual a 2 h, va-

riando-se apenas a temperatura de sinterização de 1400 a 1590 °C. A Figura 5.7 ilustra uma evolução da microestrutura das cerâmicas de BCN em função da temperatura de sinterização. Constata-se uma redução da porosidade (área escura) e, simultaneamente, uma elevação do tamanho de grão (área clara), como consequência do aumento da temperatura de sinterização. A obtenção de cerâmicas densas ($> 90\%$) ocorreu a partir de 1550 °C, onde se registrou um percentual de poros abertos igual a 0,1% e uma densidade relativa de 97%. O comportamento geral da curva de densidade relativa concorda com resultados prévios da literatura, (130,131) nos quais amostras densas foram obtidas empregando-se temperaturas superiores a ~ 1500 °C.

Figura 5.7- Imagens da superfície polida, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de BCN sinterizadas por 2 h a 1400 °C (a), 1450 °C (b), 1500 °C (c), 1550 °C (d) e 1590 °C (e) em atmosfera ambiente. O comportamento da densidade relativa e do percentual de poros abertos em função da temperatura de sinterização segue igualmente ilustrado. Um ponto a ser frisado é a inobservância de fase líquida nas micrografias.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um fato importante é que nenhum sinal de fase líquida entre grãos foi identificado nas micrografias das cerâmicas de BCN. Além disso, a porosidade observada nas cerâmicas sinterizadas a 1550 °C e 1590 °C foi da ordem de 2,8%, sendo possivelmente atribuída à formação de poros fechados nos estágios iniciais da sinterização. Tal conclusão advém do fato de que o percentual desses poros se manteve constante (2 a 3%) durante os experimentos com variação da temperatura de sinterização. Do ponto de vista estrutural, alterações são esperadas na estrutura cristalina do sistema BCN, uma vez que as condições de sinterização normalmente indu-

zem transições ordem/desordem no sítio B das perovskitas complexas. (28,78,132) Assim, os padrões de difração de raios X das cerâmicas de BCN sinterizadas a diferentes temperaturas por 2 h podem ser visualizados na Figura 5.8. De início, constata-se uma similaridade entre os mesmos, indicando não haver mudança na estrutura cristalina das cerâmicas. Similarmente ao pó de BCN, a indexação dos picos de difração foi conduzida de acordo com as informações da ficha ICDD#49-0425, referente à cela cúbica O_h^5 . Na região 2θ em $\sim 30,2^\circ$, nota-se que o pico principal $(2\ 2\ 0)_c$ não apresenta sinais de desdobramentos, mantendo seu perfil constante conforme alterada a temperatura de sinterização. O pico $(6\ 4\ 2)_c$ em $\sim 87^\circ$ igualmente se manteve inalterado, a menos de desvios na sua posição angular. Porém, variações de intensidade foram observadas no intervalo 2θ 18-22°, referente aos picos $(1\ 1\ 1)_c$ e $(2\ 0\ 0)_c$. Em especial, a intensidade relativa do pico $(1\ 1\ 1)_c$ em $\sim 18,3^\circ$ aumenta em função da temperatura de sinterização.

Figura 5.8- Padrões de difração de raios X das cerâmicas de BCN sinterizadas por 2 h a várias temperaturas entre 1400 e 1590 °C. Constata-se que os picos $(2\ 2\ 0)_c$ em $\sim 30,2^\circ$ e $(6\ 4\ 2)_c$ em $\sim 87^\circ$ não demonstram sinais de desdobramentos. Porém, a intensidade relativa do pico $(1\ 1\ 1)_c$, associado à superestrutura 1:1, cresce com o aumento da temperatura de sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O ordenamento 1:1 de planos cristalográficos constituídos pelos cátions B' e B'' , devidamente empilhados na direção $[1\ 1\ 1]_c$, tende a produzir reflexões $(h\ k\ l)$ extras no padrão de difração, onde os índices de Miller são designados como números ímpares. Assim sendo, a ocorrência dos picos $(1\ 1\ 1)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$ em $\sim 35,5^\circ$ nos padrões da Figura 5.8 atestam a formação de uma supercela cúbica O_h^5 nas cerâmicas de BCN sinterizadas a diferentes temperaturas. Portanto, deve-se notar um total de 4 modos Raman ativos nos espectros Raman à temperatura ambiente de tais cerâmicas. Visando confirmar esta hipótese, medidas de espalhamento

Raman foram realizadas, cujos espectros seguem ilustrados na Figura 5.9. Visualmente, constata-se que a variação da temperatura de sinterização altera o número e a intensidade dos modos Raman das cerâmicas de BCN. De fato, o espectro da amostra sinterizada a 1400 °C apresenta um total de 11 modos, enquanto apenas 5 bandas foram detectadas no espectro da amostra sinterizada a 1590 °C. Conclui-se, portanto, que a elevação da temperatura de sinterização reduz a quantidade de bandas nos espectros Raman das cerâmicas de BCN. Vale frisar ainda que as intensidades dos modos situados nos intervalos 65-115 e 725-875 cm^{-1} variam de forma aparentemente proporcional. Particularmente, os modos em ~ 106 e 763 cm^{-1} elevam suas respectivas intensidades de forma simultânea, sugerindo uma possível correlação entre ambos.

Figura 5.9- Espectros Raman coletados à temperatura ambiente, reduzidos e normalizados, das amostras de BCN sinterizadas por 2 h a 1400 °C (a), 1450 °C (b), 1500 °C (c), 1550 °C (d) e 1590 °C (e). Na região 725-875 cm^{-1} , uma decomposição foi conduzida visando a obtenção de parâmetros, tais como: posição ($\tilde{\nu}$) e largura (γ). Constata-se que os picos em ~ 106 e 763 cm^{-1} aumentam suas respectivas intensidades proporcionalmente. No detalhe, uma banda alargada de baixa intensidade em torno de 550 cm^{-1} pode ser visualizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os 11 modos detectados no espectro Raman da cerâmica sinterizada a 1400 °C preco-
nizam a existência de uma distorção romboédrica, uma vez que 9 modos Raman ($4A_{1g} \oplus 5E_g$)
ativos são previstos para a estrutura trigonal D_{3d} do BCN. Nesse sentido, pode-se concluir que
o aumento da temperatura de sinterização tende a reduzir esta distorção romboédrica, porque
apenas 5 modos foram observados no espectro da cerâmica sinterizada a 1590 °C. Logo, espe-
ra-se observar um aumento da intensidade das reflexões características da fase cúbica 1:1 com
a elevação da temperatura sinterização. Em particular, a razão entre as intensidades dos picos
(1 1 1)_c e (2 2 0)_c pode ser utilizada na avaliação qualitativa do ordenamento estrutural 1:1 das

cerâmicas de BCN. A Figura 5.10 ilustra a dependência das razões $(1\ 1\ 1)/(2\ 2\ 0)$ e $\Psi_{1:2}$ com a temperatura de sinterização. A razão $\Psi_{1:2}$ foi utilizada por Rodrigues et al (109) para estimar o grau do ordenamento 1:2 dos sistemas $\text{Ba}_3\text{B}'\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{B}' = \text{Ca}$ e Zn). Esse quociente demanda a determinação das intensidades Raman das bandas situadas no intervalo 725 e 875 cm^{-1} , sendo obtido pela expressão: $\Psi_{1:2} = I_{819}/(I_{763} + I_{819})$. Se $\Psi_{1:2}$ é igual a 1, tem-se um ordenamento 1:2. Caso $\Psi_{1:2}$ se aproxime de 0, considera-se um aumento progressivo da fase cúbica 1:1. Consta-se que a razão $(1\ 1\ 1)/(2\ 2\ 0)$ se eleva de $\sim 0,011$ até $0,023$, com o aumento da temperatura de sinterização. Ao mesmo tempo, a razão $\Psi_{1:2}$ decresce de $\sim 0,68$ para $0,40$. Ambos os resultados anteriores atestam a formação de uma ordem 1:1 nas cerâmicas de BCN sinterizadas em temperaturas superiores a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se intuir que há uma estreita relação entre as razões supracitadas, corroborando a poder da espectroscopia Raman na análise do ordenamento estrutural 1:1 e 1:2 em perovskitas complexas, (28) fato citado em vários pontos desse trabalho.

Figura 5.10- Comportamento das razões $(1\ 1\ 1)/(2\ 2\ 0)$ e $\Psi_{1:2}$ em função da temperatura utilizada na sinterização das cerâmicas de BCN. O decréscimo da razão $\Psi_{1:2}$ denota a formação de uma estrutura cúbica O_h com ordenamento 1:1, correspondendo à elevação gradual da intensidade do pico $(1\ 1\ 1)_c$ nos padrões de difração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, a temperatura de sinterização tem papel fundamental na obtenção de cerâmicas densas de BCN a partir de $1550\text{ }^\circ\text{C}$, sendo tais predominantemente cúbicas com ordem 1:1 no sítio B. Assim, a obtenção de cerâmicas densas de BCN com ordenamento 1:2 torna-se um desafio, tendo em vista a demanda por tal ordem para aplicações em microondas. (6,125) Para tal fim, ensaios de sinterização foram conduzidos em atmosfera ambiente apenas variando-se o patamar entre 2 e 32 h a $1500\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 5.11 ilustra uma evolução da microestrutura das cerâmicas de BCN em termos do tempo de sinterização (a partir de 8 h). Conforme esperado, o tempo atua no crescimento de grãos e na densificação das cerâmicas. Em particular, patama-

res acima de 20 h mostram-se apropriados para a obtenção de amostras densas ($> 90\%$). Nota-se ainda que a cerâmica sinterizada por 32 h possui densidade relativa igual a $92 \pm 1\%$, embora apresente um percentual de poros abertos de $\sim 0\%$. Tal observação aponta para a produção de poros fechados na microestrutura das cerâmicas de BCN. Verifica-se ainda que determinados grãos apresentam hábitos de crescimento, caso das cerâmicas sinterizadas a partir de 14 h. A quebra da simetria cúbica pode ser a razão desta detecção. Importante observar que as micrografias não elucidam quaisquer evidências de fase líquida nas cerâmicas densas (de BCN).

Figura 5.11- Imagens da superfície polida, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de BCN sinterizadas a 1500 °C por 8 h (a), 14 h (b), 20 h (c), 26 h (d) e 32 h (e) em atmosfera ambiente. O comportamento da densidade relativa e do percentual de poros abertos em função do tempo de sinterização segue igualmente ilustrado. Um ponto a ser frisado é o crescimento anisotrópico de alguns grãos a partir de 14 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Visando avaliar o papel do tempo de sinterização nas propriedades estruturais das cerâmicas de BCN, padrões de difração de raios X foram obtidos à temperatura ambiente, conforme ilustrados na Figura 5.12. Não há evidências sobre a produção de fases secundárias nas amostras. A distribuição de picos de difração da cerâmica sinterizada por 32 h foi condizente com a ficha ICSD#162758, referente ao sistema $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ com simetria trigonal pertencente ao grupo espacial D_{3d}^3 com três fórmulas por cela ($Z = 3$). (128,133) Particularmente, os picos de baixa intensidade em torno de: $\sim 12.1^\circ$ (0 0 1), 17.2° (1 0 0), 24.3° (0 0 2), 32.6° (1 1 1), 35.1° (2 0 0), 39.2° (1 1 2) e 41.1° (1 0 3) (2 θ) são característicos da distorção romboédrica.

ca e próprios da superestrutura 1:2, seguindo à regra $(2h + k + l) \neq 3n$. (134) Os parâmetros de rede da estrutura trigonal foram obtidos, sendo $a_h = 5,9014(7) \text{ \AA}$ e $c_h = 7,277(1) \text{ \AA}$, fornecendo uma densidade teórica de $\sim 5,915 \text{ g.cm}^{-3}$. Não se detectou, todavia, estes picos nos padrões de difração das cerâmicas BCN sinterizadas por 2, 8 e 14 h. Conforme discutido anteriormente, a indexação do padrão de difração da amostra sinterizada a 1500°C por 2 h foi conduzida de acordo com as informações da ficha ICDD#49-0425 (referente à ordem 1:1). Destaca-se ainda a ocorrência de desdobramentos em torno de $\sim 30,2^\circ$ e $87,1^\circ$ (2θ). O pico principal $(2\ 2\ 0)_c$ desdobrou-se nos picos $(0\ 1\ 2)_h$ e $(1\ 1\ 0)_h$ da fase trigonal a partir de 20 h. Ademais, a reflexão $(1\ 1\ 1)_c$ em $\sim 18,3^\circ$ (2θ) não foi detectada nos padrões de difração das amostras sinterizadas por 20, 26 e 32 h. Esses fenômenos foram atribuídos à variação gradual do ordenamento estrutural no sítio B de 1:1 (cúbico) para 1:2 (trigonal), atestando a importância do patamar de sinterização na preparação de perovskitas ordenadas 1:2 para aplicação em microondas (RDs).

Figura 5.12- Padrões de difração de raios X das cerâmicas de BCN sinterizadas a 1500°C por diferentes tempos entre 2 e 32 h. As reflexões de baixa intensidade características da superestrutura D_{3d} (1:2) foram identificadas pelo símbolo $\blacklozenge$. O pico principal em torno de $\sim 30,2^\circ$ desdobrou-se nos picos $(0\ 1\ 2)_h$ e $(1\ 1\ 0)_h$ da fase trigonal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base no resultado anterior, pode-se prever que a quantidade de bandas no espectro Raman da cerâmica de BCN sinterizada por 32 h será próxima dos 9 modos ($4A_{1g} \oplus 5E_g$) calculados pela teoria de grupos para a estrutura trigonal D_{3d} . Para testar esta hipótese, espectros Raman das amostras de BCN sinterizadas entre 2 e 32 h foram obtidos à temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 5.13. Constata-se que os espectros Raman das cerâmicas de BCN são sensíveis à variação do patamar. Essencialmente, as intensidades Raman dos mo-

dos centrados em ~ 106 e 761 cm^{-1} decrescem com o aumento do tempo. Ademais, as bandas pertencentes ao intervalo $200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ igualmente tornam-se mais definidas. Visualmente, o espectro da cerâmica sinterizada por 2 h exibe um conjunto de 5 bandas nas regiões ~ 90 , 300, 550, 750 e 820 cm^{-1} , enquanto 11 modos foram detectados no espectro da cerâmica sinterizada por 32 h. Tais observações experimentais corroboram os resultados da difração de raios X, atestando a ocorrência de uma transição da ordem 1:1 (cúbica) para a ordem 1:2 (trigonal) nas cerâmicas de BCN sinterizadas por diferentes tempos. Da Tabela 5.1, 9 das 11 bandas da cerâmica sinterizada por 32 h estão de acordo com as previsões teóricas obtidas para a estrutura trigonal otimizada do BCN e determinadas pela teoria do funcional da densidade (TFD). (135)

Figura 5.13- Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente, reduzidos e normalizados, das cerâmicas de BCN sinterizadas a 1500 °C por 2 h (a), 8 h (b), 14 h (c), 20 h (d), 26 h (e) e 32 h (f). Na região $725\text{--}875\text{ cm}^{-1}$, uma decomposição foi conduzida visando a obtenção de parâmetros, tais como: posição ($\tilde{\nu}$) e largura (γ). No detalhe, o modo $E_g(5)$ centrado em $\sim 609\text{ cm}^{-1}$ pode ser visualizado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As bandas Raman da estrutura trigonal do BCN fazem referência às vibrações externas dos íons Ba^{2+} contra os ânions O^{2-} (86 e 90 cm^{-1}). Os modos centrados em 413 e 818 cm^{-1} são denominados de internos e denotam as vibrações de estiramento e respiração dos octaedros de oxigênio NbO_6 , respectivamente. Um terceiro modo interno em 355 cm^{-1} é referente às vibrações de respiração com torção dos octaedros NbO_6 . No mais, os modos restantes centrados em ~ 134 , 248 , 282 e 609 cm^{-1} são próprios da estrutura trigonal 1:2 com ordem de longo alcance, restando dois modos de baixa intensidade não previstos pela TFD (106 e 761 cm^{-1}), igualmente recorrentes nos espectros Raman das cerâmicas de BCN sinterizadas a várias temperaturas e no pó-calcinado. Pode-se concluir, portanto, que tais modos extras estão associados aos pro-

cessos de desordem da estrutura 1:2, ou mais especificamente, ao ordenamento 1:1. Conforme mencionado anteriormente, o aumento da temperatura de sinterização tende a reduzir a distorção romboédrica nas cerâmicas de BCN. Contrariamente, tal distorção tende a se elevar com o aumento do patamar de sinterização. A Figura 5.14 ilustra a dependência das razões $(1\ 1\ 1)/(2\ 2\ 0)$ e $\Psi_{1:2}$ com o patamar. Vale salientar que a reflexão $(1\ 1\ 1)_c$ não foi detectada nos padrões de difração das cerâmicas sinterizadas entre 20 e 32 h, anulando suas respectivas proporções.

Tabela 5.1- Lista dos modos Raman experimentais ($\tilde{\nu}$, expt.), à temperatura ambiente, recorrentes no espectro da cerâmica de BCN sinterizada por 32 h a 1500 °C, onde $\tilde{\nu}$ e γ representam a posição e a largura, respectivamente. Os fônons calculados ($\tilde{\nu}$, calc.) através da TFD na Ref (135) seguem igualmente sumarizados.

N.º	$\tilde{\nu}$ (expt.) [cm ⁻¹]	γ (expt.) [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ (calc.) [cm ⁻¹]	Simetria
1	86	2,1 ± 0,1	59	E _g (1)
2	90	1,8 ± 0,1	60	A _{1g} (1)
3	106	3,0 ± 0,9	-	domínio 1:1
4	134	4,0 ± 0,2	62	E _g (2)
5	248	5,0 ± 0,3	241	A _{1g} (2)
6	282	5,5 ± 0,1	251	E _g (3)
7	355	4,2 ± 0,1	306	E _g (4)
8	413	7,5 ± 0,2	357	A _{1g} (3)
9	609	15,6 ± 2,3	659	E _g (5)
10	761	14,4 ± 1,6	-	domínio 1:1
11	818	10,9 ± 0,1	828	A _{1g} (4)

Fonte: Elaborada pelo autor.

De pronto, nota-se que a razão $(1\ 1\ 1)/(2\ 2\ 0)$ diminui gradativamente entre 2 e 14 h de ~ 0,012 até 0,009, anulando-se, posteriormente, para tempos acima de 20 h. Nesta condição, a razão $\Psi_{1:2}$ atinge um patamar de saturação em torno de ~ 0,96. Tais resultados indicam que as amostras de BCN sinterizadas por 20, 26 e 32 h possuem uma elevada distorção romboédrica, indicando um alto grau de ordenamento 1:2 no sítio B. Conclui-se, portanto, que as intensidades dos modos extras em ~ 106 e 761 cm⁻¹ funcionam como guias para avaliação do grau/tipo de ordenamento estrutural na estrutura do BCN. Sabe-se que a desordem nos sítios A ou B de perovskitas tende a quebrar a simetria cristalina local e, por conseguinte, modos extras devem aparecer no espectro Raman. (29,136) Essa desordem reduz os elementos de simetria, resultando numa transição de uma fase com alta para uma de baixa simetria. (127) No sistema trigonal 1:2, há pelo menos dois modelos e uma hipótese que explicam a origem dos modos supracitados. O primeiro modelo sugere a coexistência dos domínios 1:1 e 1:2 na estrutura cristalina de perovskitas A₃B'B''₂O₉. A prerrogativa dessa abordagem consiste em supor que os octaedros NbO₆ possuem vizinhanças com diferentes simetrias locais, a depender do ordenamento estrutural. (124) O segundo modelo aborda a formação de defeitos de antisítio na estru-

tura trigonal D_{3d} . (28) No caso do BCN, considera-se que os íons Ca^{2+} (1b) e Nb^{5+} (2d) troquem parcialmente suas posições especiais (Wyckoff), induzindo um aumento da distribuição de fônons no ponto Γ , porque os cátions Ca^{2+} no sítio 2d contribuem com $\Gamma_{\text{Ca}[2d]} = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u} \oplus E_u$, enquanto que o cátion Nb^{5+} no sítio 1b fornece $\Gamma_{\text{Nb}[1b]} = A_{2u} \oplus E_u$ (135). A hipótese levantada para dar conta da quantidade elevada dos picos no espectro Raman de perovskitas $\text{Ba}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$ considera a existência de defeitos estruturais que induzem a perda da simetria de inversão, tornando, ativos no Raman, os modos ativos somente no IV (ou fônons polar). (86)

Figura 5.14- Comportamento das razões $(111)/(220)$ e $\Psi_{1:2}$ em função do patamar utilizado na sinterização das cerâmicas de BCN. O aumento da razão $\Psi_{1:2}$ denota a formação de uma estrutura trigonal D_{3d}^3 com ordenamento 1:2, correspondendo à diminuição gradual da intensidade do pico $(111)_c$ nos padrões de difração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas últimas décadas, porém, o modelo da coexistência de domínios tornou-se apropriado na descrição estrutural de perovskitas complexas, após resultados por microscopia eletrônica de transmissão revelarem a real disposição geométrica de domínios 1:2 e seus respectivos contornos desordenados. De início, a abordagem de domínios foi aplicada por Du et al (137) na explicação da próton condutividade no sistema: $\text{A}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}$ e Sr). Basicamente, o efeito condutor dá-se por percolação, sendo a distribuição de cargas elétricas dependente do tipo de domínio. A variação estequiométrica dos elementos Ca e Nb é a responsável pela variação em volume desses domínios. Apenas recentemente o efeito desses domínios nas propriedades dielétricas em microondas foi avaliado em perovskitas 1:2. (84) No entanto, os mecanismos de aumento das perdas dielétricas ainda carece de tratamento físico. Objetivando o esclarecimento do papel do ordenamento estrutural nas propriedades das cerâmicas de BCN, realizou-se medidas elétricas por espectroscopia de impedância em alta temperatura na amostra sinterizada a 1590 °C por 2 h (1:1) e naquela tratada a 1500 °C por 32 h (1:2), uma vez que

estas representam os casos extremos de ordenamento 1:1 e 1:2, respectivamente. A Figura 5.15 ilustra o gráfico de Nyquist para a impedância elétrica da BCN 1:1 e 1:2 coletado a 723 K. A impedância foi convertida em resistividade (ρ) para fins comparativos do comportamento elétrico de ambas as cerâmicas. Nota-se o aparecimento de apenas um arco de resistividade levemente achatado, consequência dos processos condutivos apenas do grão cerâmico. A modelagem da resposta elétrica das cerâmicas de BCN foi conduzida através do circuito ilustrado na Figura 5.16, sendo CPE o elemento de fase constante estabelecido na Ref (116). Os espectros foram coletados entre ~ 673 e 835 K, passos de 25 K, e no intervalo de $0,5$ Hz até 10^6 Hz.

Figura 5.15- Gráfico de Nyquist (ou Cole-Cole) a 723 K para a resistividade complexa (ρ , $\Omega\cdot\text{mm}$) das cerâmicas de BCN sinterizadas em duas condições distintas, a saber, 1590°C por 2 h (1:1) e 1500°C por 32 h (1:2). A seta azul indica a frequência na qual a parte imaginária da resistividade assume um valor mínimo, para cada espectro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse modelo discreto, o resistor R_s simula possíveis resistências atribuídas à configuração experimental englobando o porta-amstras e os eletrodos das amostras. A segunda resistência R_g descreve a resistência total associada aos grãos cerâmicos. A propriedade capacitiva dos grãos é modelada pela capacitância C_g . Tal abordagem foi empregada com relativo sucesso por Almond et al na análise da condutividade iônica dos condutores dispersivos. (138) Em geral, a dispersão em frequência da condutividade e, por conseguinte da permissividade, é um fenômeno recorrente em sistemas dielétricos, sendo matematicamente modelado pela unidade CPE. Um ponto a ser destacado é que possíveis contribuições de contornos de grão não foram devidamente identificadas. É provável que tais contribuições atuem em condições de mais alta temperatura (> 835 K). Por ora, pode-se afirmar que a resistividade ρ da amostra BCN (1:1) é menor que da BCN com ordenamento 1:2, evidenciando que a ordem estrutural altera o pro-

cesso condutivo do sistema BCN. A condutividade dc dos grãos, estimada a partir de $\mathbf{R}_g$, varia de 5×10^{-9} a $35 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{mm})^{-1}$ quando o ordenamento varia de 1:2 para 1:1, respectivamente, a 723 K. A partir do valor da capacitância $\mathbf{C}_g$, a permissividade relativa das amostras foram calculadas, valendo ~ 54 (1:1) e 40 (1:2) no patamar a 723 K. Por conseguinte, o valor da frequência de relaxação foi alterado nas duas situações anteriores, conforme destacado na Figura 5.15. De forma geral, tanto a frequência de relaxação ($\mathbf{f}_m$) quanto a resistência $\mathbf{R}_g$ são grandezas termicamente ativadas, sendo descritas pela lei de Arrhenius, conforme discutido a seguir.

Figura 5.16- Modelo de circuito equivalente utilizado na descrição do comportamento elétrico em frequência das cerâmicas de BCN com ordenamento 1:1 e 1:2. O resistor $\mathbf{R}_s$ descreve a resistência da configuração experimental, enquanto o resistor $\mathbf{R}_g$ está associado à resistência dos grãos cerâmicos. O elemento CPE é responsável pela dispersão em frequência da condutividade elétrica e, por conseguinte, da permissividade relativa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A modelagem de um sistema dispersivo através do elemento CPE vem sendo considerada, principalmente após o trabalho de Jonscher sobre a universalidade da resposta dielétrica dos materiais. (139) Do ponto de vista microscópico, a dispersão dielétrica é uma consequência direta da interação entre espécies condutoras e a matriz do sistema. (140) Na Figura 5.16, o circuito representado fornece as seguintes funções para a condutividade (σ') e permissividade de relativa (ϵ'):

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^\alpha, \quad (5.1)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_g + B\omega^{\alpha-1}, \quad (5.2)$$

tal que, ω representa a frequência angular de oscilação do campo elétrico externo, σ_0 denota a condutividade dos grãos no regime $\omega \rightarrow 0$ (dc), ϵ_g equivale a permissividade relativa na saturação em alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$). A partir dos valores da condutividade e da permissividade, o espectro de impedância ($\mathbf{p}$) e, por conseguinte, o módulo elétrico ($\mathbf{M}$) podem ser calculados, conforme representado na Figura 5.17. Nota-se uma concordância entre os dados experimentais e os ajustados, principalmente na posição de mínimo da parte imaginária da resistividade. Outro ponto importante é a variação da frequência de relaxação com a temperatura, definindo

um processo termicamente ativado. Além disso, constata-se que a parte imaginária do módulo elétrico da BCN 1:2 possui uma assimetria no seu perfil, sendo uma consequência da natureza dispersiva do material. (141) Na amostra BCN 1:1, porém, tal dispersão é razoavelmente menor, evidenciando que a estrutura cúbica O_h tende a reduzir tal dispersão na cerâmica de BCN. O fato anterior pode ser entendido à luz da anisotropia da fase trigonal, onde a distorção romboédrica deve atuar induzindo o comportamento dispersivo da resposta condutiva do material.

Figura 5.17- Espectros de Bode para a resistividade complexa (ρ , $\Omega \cdot \text{mm}$) e módulo elétrico (M) das amostras de BCN sinterizadas em duas condições distintas, a saber, 1590 °C por 2 h (1:1) e 1500 °C por 32 h (1:2). Constata-se que a frequência de relaxação depende da temperatura, definindo, assim, um processo ativado termicamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em geral, a combinação sinérgica de ambas as espectroscopias de impedância e módulo ajuda a elucidar as contribuições oriundas dos grãos e dos contornos de grão para a resposta elétrica de materiais cerâmicos, uma vez que as capacitâncias típicas do grão e do contorno de grão podem variar em até quatro ordens de grandeza. (142) No presente caso, todavia, os gráficos de Bode (b) e (d) da Figura 5.17 atestam somente a ocorrência da contribuição intragranular para a resposta elétrica das cerâmicas de BCN no intervalo de temperatura entre ~ 673 e 835 K. Utilizando a Eq (5.1), os espectros da condutividade elétrica foram ajustados visando a obtenção dos parâmetros σ_0 , A e α , vide Figura 5.18 (a) e (c). De pronto, observa-se uma concordância entre a curva experimental e aquela ajustada, provando o aparecimento da dispersão dielétrica nas cerâmicas de BCN. O aspecto da lei de potência fracionária ($\sim \omega^\alpha$) parece acentuado na amostra com ordem 1:2, corroborando a observação anterior acerca do perfil assimétrico da parte imaginária do módulo elétrico M . Ademais, a condutividade dc σ_0 aumenta com

a elevação da temperatura, definindo um processo ativado termicamente. Objetivando avaliar a natureza do portador da corrente, a energia de ativação foi estimada através de lei de Arrhenius. Nesta abordagem, a dependência com a temperatura da condutividade é descrita por uma lei exponencial cujo atributo contém o recíproco da temperatura (T), vide a equação seguinte:

$$\sigma_0(T) = A_\sigma \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right), \quad (5.3)$$

tal que, A_σ representa um fator pré-exponencial, E_σ denota a energia média de ativação, k_B é a constante de Boltzmann ($\approx 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$) e a temperatura T em K. Similarmente, tal lei pode ser empregada para descrever o comportamento térmico da frequência de relaxação (f_m):

$$f_m(T) = B_f \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right), \quad (5.4)$$

onde, B_f indica um fator pré-exponencial e E_f a energia média de ativação. Assim, os gráficos de Arrhenius das cerâmicas de BCN 1:1 e 1:2 seguem ilustrados na Figura 5.18 (b) e (d) para ambas as grandezas σ_0 e f_m . De início, uma tendência linear foi notada nos resultados obtidos.

Figura 5.18- Espectros da condutividade real (σ') obtidos no intervalo de temperatura 673-835 K para as cerâmicas de BCN 1:1 (a) e 1:2 (c). Os gráficos de Arrhenius seguem ilustrados para σ_0 e f_m em função de temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico de Arrhenius, uma reta com inclinação proporcional à energia de ativação é esperada, quando da presença de apenas um processo condutivo. Nota-se que uma coincidência de valores ocorreu para as energias E_σ e E_f da amostra BCN 1:2, valendo $(1,71 \pm 0,02) \text{ eV}$. Na BCN 1:1, uma discordância foi notada entre tais valores, porém dentro do intervalo de erro

do ajuste linear ($R^2 \geq 0,999$), variando de 1,62 (E_σ) até 1,65 (E_f) eV. Não obstante, a alteração registrada nas energias quando o ordenamento estrutural é igualmente modificado configura um resultado importante para o entendimento dos mecanismos condutivos de sistemas próton-condutivos baseados em $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. Pode-se intuir que o ordenamento tende a modificar o nível da barreira energética associada ao portador carregado na rede. Provavelmente, o mecanismo principal de condução nos grãos reside no transporte de vacâncias de oxigênio por saltos. (126,143) Pode-se supor, portanto, que a altura da barreira de energia tende a aumentar com a elevação do ordenamento no sentido 1:1 $\rightarrow$ 1:2, sendo consequência da distorção romboédrica do sistema BCN. Ademais, a coincidência nos valores da energia média de ativação está relacionada à natureza do processo condutivo, dito relaxativo. Tal comportamento é típico de sistemas nos quais a frequência de relaxação é apenas alterada pela variação da condutividade (σ_0), (144) incluindo processos de condução iônica, satisfazendo a identidade seguinte:

$$f_m = \frac{\sigma_0}{2\pi\epsilon_0\epsilon_g}, \quad (5.5)$$

tal que, ϵ_0 denota a permissividade absoluta do vácuo ($\approx 8,854 \times 10^{-15} \text{ F.mm}^{-1}$). Todavia, uma variação na permissividade ϵ_g em função da temperatura foi registrada, conforme Figura 5.19.

Figura 5.19- Dependência com a temperatura da permissividade dos grãos (ϵ_g) e dos parâmetros ajustáveis **A** e **B** derivados da dispersão dos espectros ω da condutividade real (σ') e da permissividade real (ϵ'), respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autor.

A dependência com a temperatura da permissividade associada aos grãos apresentou um comportamento linear decrescente. Contrariamente, os parâmetros **A** e **B** obtidos nos ajus-

tes dos espectros da condutividade (σ') e da permissividade (ϵ') aumentam com a elevação da temperatura, para ambos os sistemas com ordenamento 1:1 (a-b) e 1:2 (c-d). Portanto, pode-se supor que a temperatura aumenta a dispersão dielétrica das cerâmicas de BCN, todavia, independentemente dos aspectos estruturais. Ademais, através de um ajuste linear para a descrição da dependência da permissividade com a temperatura, determinou-se um coeficiente de variação da permissividade com a temperatura (τ_ϵ ; ppm.K⁻¹), sendo tal útil na confirmação do sinal do coeficiente de variação da frequência de ressonância f_R com a temperatura (τ_f). A identidade que liga ambas as grandezas elucida que o sinal de τ_ϵ é exatamente o oposto daquele de τ_f :

$$\tau_f = -\left(\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L\right), \quad (5.6)$$

tal que, α_L representa o coeficiente linear de expansão térmica, sendo usualmente positivo. (7) Idealmente, um τ_ϵ próximo de zero é requerido para compensar a dilatação térmica atribuída à cavidade ressoadora. (125) Sendo $\epsilon_g(T)$ a função que define a mudança com a temperatura da permissividade associada aos grãos, pode-se estabelecer o coeficiente τ_ϵ da expressão abaixo:

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\Delta T} \frac{\epsilon_g(T_f) - \epsilon_g(T_i)}{\epsilon_g(T_i)}, \quad (5.7)$$

onde, T_i e T_f denotam as temperaturas inicial e final, respectivamente. Nas cerâmicas de BCN, os valores obtidos para τ_ϵ foram diferentes, isto é, -225 (1:1) e -143 (1:2) ppm.K⁻¹, sugerindo que a ordem estrutural altera sim, em princípio, a dependência da permissividade relativa com a temperatura. Assim, uma vez considerada a não dispersão dielétrica em microondas, deve-se esperar um valor positivo para o coeficiente τ_f obtido neste intervalo. Particularmente, o resultado anterior elucida que a espectroscopia de impedância, se aplicada com parcimônia, tende a auxiliar na avaliação do desempenho das cerâmicas de BCN como ressoador dielétrico. Deve-se ainda combinar tais resultados com um conhecimento pormenorizado da microestrutura dos sistemas sob investigação, conforme exemplificado na Figura 5.20. De pronto, constata-se que o tamanho médio de grão é maior na cerâmica BCN 1:1 (~ 2,8 μm) do que na BCN 1:2 (~ 1,4 μm). Ademais, nota-se que os elementos Ba, Ca, Nb e O seguem igualmente distribuídos pela microestrutura das cerâmicas, sem qualquer sinal de segregação através do contorno de grãos. Este resultado demonstra que apesar da utilização de elevadas temperaturas e tempos de sinterização, fases espúrias não foram detectadas nas cerâmicas à nível microscópico. Nota-se ainda uma irregularidade na distribuição dos grãos, além da ocorrência de poros nas duas estruturas. Na literatura, sabe-se que estruturas $A_3B'B''_2O_9$ apenas apresentam excelentes propriedades dielétricas em frequência de microondas quando no estado ordenado 1:2 (D_{3d}). Nesse sentido, o desempenho das cerâmicas de BCN como ressoador foi avaliado somente nas amostras com tendência ao ordenamento 1:2. Para tal fim, corpos cerâmicos foram manufaturados, res-

peitando uma geometria específica, a saber, $D \sim 11,2$ mm e $H \sim 3,6$ mm. Então, amostras com esta geometria foram sinterizadas a 1500 °C entre 2 e 32 h. O objetivo desta etapa consiste em reproduzir a coexistência de domínios 1:1 e 1:2 nas cerâmicas de BCN e, posteriormente, avaliar o efeito de ambos os domínios no desempenho dos ressoadores dielétricos, cujo resultado deve elucidar questionamentos na literatura sobre a anarmonicidade da estrutura cristalina 1:2.

Figura 5.20- Mapeamento dos elementos químicos Ba(L), Ca(K), Nb(L) e O(K) distribuídos ao longo da superfície polida das cerâmicas de BCN 1:1 e 1:2. Observa-se uma regularidade desses átomos, sem segregação de fase. O tamanho médio de grão (TMG) nas amostras de BCN 1:1 e 1:2 foram $\sim 2,8$ µm e $\sim 1,4$ µm, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, a porosidade total e o tamanho médio de grão (D_g ; TMG) foram sistematicamente colhidos para as cerâmicas de BCN sinterizadas a 1500 °C por tempos variados. Na Figura 5.21, a dependência com o tempo de sinterização da porosidade e D_g seguem representados. Similarmente ao ocorrido nas cerâmicas com $D \sim 7$ mm e $H \sim 2$ mm, nota-se uma redução na porosidade total com a elevação do tempo de sinterização. O termo D_g cresceu de $\sim 0,6$ µm (2 h) até $\sim 1,4$ µm (32 h). Pode-se intuir que o tempo induziu um crescimento normal de grão, porque o desvio padrão (w_g) das distribuições de tamanho permaneceu aproximadamente constante. (145) Conforme citado anteriormente, o emprego de cerâmicas como ressoadores dielétricos operando em microondas exige uma baixa perda, além da estabilidade em temperatura da frequência de sintonia. Sabe-se que fatores extrínsecos, como fases espúrias, porosidade e tamanho de grão influenciam no desempenho dos ressoadores. Porém, fatores intrínsecos, a exemplo da estrutura cristalina e possíveis defeitos, podem afetar o fator de qualidade e, por conseguinte, a tangente de perdas. Pela teoria clássica da dispersão, a perda dielétrica depende da força e do amortecimento dos osciladores elementares, sendo obtida pela seguinte equação:

$$\tan \delta \propto \sum_i \frac{\rho_i \gamma_i}{\omega_i^2} \omega, \quad (5.8)$$

onde, ρ_i , γ_i e ω_i representam a força, o amortecimento e a frequência natural de ressonância de cada oscilador, (26) respectivamente. Então, pode-se intuir que a anarmonicidade da estrutura deve aumentar a perda em microondas. Objetivando esclarecer quaisquer questionamentos, a permissividade e a tangente de perdas foram obtidas através das propriedades mostradas pelos modos transversais eletromagnéticos TE_{01} e TE_{016} . A Figura 5.22 ilustra o comportamento da permissividade e da tangente de perdas com o tempo de patamar. Consta-se uma diminuição da tangente com o aumento do patamar até $\sim 5 \times 10^{-4}$ (32 h). Por outro lado, a permissividade atinge uma situação de saturação com $\epsilon_g \sim 44 \pm 1$, representando que o BCN manifesta a maior permissividade dentre os demais entes da família de perovskitas com ordem 1:2, a exemplo do BMN ($\epsilon_g \sim 31$) e do BZN ($\epsilon_g \sim 41$), e concordando com aquele obtido no sistema BCN 1:2.

Figura 5.21- Comportamento da porosidade total e do tamanho médio de grão (D_g ; TMG) em função do patamar empregado na sinterização das cerâmicas de BCN. A constância do desvio padrão das distribuições de tamanho indica a ocorrência de um crescimento normal de grão de $\sim 0.6 \mu m$ (2 h) até $\sim 1.4 \mu m$ (32 h).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O fator de amortecimento tende a reduzir o tempo de vida (ζ) natural dos fônons da estrutura cristalina. Este, por sua vez, é inversamente proporcional à largura do pico atribuído ao modo vibracional. Portanto, o alargamento das bandas no espectro Raman, por exemplo, deve indicar uma elevação no amortecimento da rede. (146,147) A correlação entre as propriedades dielétricas em microondas e a espectroscopia vibracional reside no fato de que tais fenômenos são majoritariamente descritos pela polarizabilidade iônica. A Eq (5.8), nesse sentido, descreve o processo de perda dielétrica de um conjunto de osciladores amortecidos que modelam as ligações iônicas de um material cristalino inorgânico. Na prática, a frequência de ressonância ω_i pode ser obtida a partir da técnica de reflexão no infravermelho, permitindo a determinação da tangente de perdas intrínseca do sistema. Por outro lado, técnicas como a espectroscopia de

impedância e a cavidade ressoadora permitem apenas a obtenção de propriedades extrínsecas. Porém, com devido cuidado, paralelos entre aspectos intrínsecos e extrínsecos podem ser traçados a partir das técnicas citadas. (148) No caso do espalhamento Raman, a largura e o tempo de vida dos fônons seguem conectados através da relação de incerteza, possibilitando estimar o valor do tempo de vida. Assim, a obtenção das larguras dos modos Raman é fundamental para correlações com o amortecimento (perda dielétrica). A relação de incerteza é dada por

$$\frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{1}{\zeta}, \quad (5.9)$$

onde, ΔE representa a largura e $\hbar$ ($\approx 5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}$) é a constante de Planck. Isto posto, os espectros Raman a $\sim 25^\circ \text{C}$ foram coletados nas cerâmicas com $D \sim 11,2 \text{ mm}$, ver Figura 5.23.

Figura 5.22- Dependência com o patamar da tangente de perdas ($\tan \delta$) e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas de BCN. Observa-se que a permissividade atinge uma saturação a partir de $\sim 20 \text{ h}$, onde $\epsilon_g \sim 44 \pm 1$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente, o patamar de sinterização desempenhou um papel importante na definição das bandas presentes nos espectros das cerâmicas de BCN. A dinâmica dos domínios, ou seja, a variação das intensidades dos modos em ~ 763 e 819 cm^{-1} foi reproduzida nas amostras com $D \sim 11,2 \text{ mm}$. No detalhe, observa-se o ajuste com funções Lorentzianas objetivando a determinação da posição e largura de cada modo. Outrossim, a intensidade do modo em $\sim 105 \text{ cm}^{-1}$ diminui com a elevação do patamar de sinterização. Confirma-se ainda que 11 bandas ocorreram no espectro Raman da cerâmica sinterizada a 1500°C por 32 h, sendo 9 modos pertinentes à estrutura trigonal 1:2 e os demais associados ao domínio 1:1. Tal resultado corrobora que a configuração de domínios na estrutura do BCN é alterada pelas condições utilizadas durante a sinterização, particularmente a amplitude do patamar. Entretanto, os espectros das cerâmicas com $D \sim 11,2 \text{ mm}$ não são exatamente iguais àqueles das amostras com $D \sim 7 \text{ mm}$, denotando

que a obtenção do sistema 1:2 depende das dimensões da cerâmica à verde. Observa-se que as amostras cujos espectros apresentam uma definição notável em termos dos modos esperados para a estrutura D_{3d} possuem baixa perda dielétrica na região de microondas. Portanto, deve-se assumir que a cela trigonal e a redução dos domínios 1:1 contribuem para a síntese de ressoadores com baixa perda. Fisicamente, estes fatores atuam minimizando o amortecimento da rede e, assim, elevando o tempo de vida. Similarmente aos casos supracitados, a razão $\Psi_{1:2}$ foi avaliada em conjunto com a largura da banda $A_{1g} \sim 819 \text{ cm}^{-1}$, ver Figura 5.24. Conforme previsto, a largura $\gamma_{1:2}$ decresceu monotonicamente com o aumento do tempo. O coeficiente $\Psi_{1:2}$, por sua vez, se eleva linearmente de $\sim 0,42$ (2 h) até $0,86$ (32 h), elucidando que a estrutura de domínios 1:1 depende do patamar e, em paralelo, reproduzindo dados previamente discutidos.

Figura 5.23- Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente, reduzidos e normalizados, das cerâmicas de BCN ($D \sim 11,2 \text{ mm}$) sinterizadas a 1500 °C por 2 h (a), 8 h (b), 14 h (c), 20 h (d), 26 h (e) e 32 h (f). Uma decomposição foi realizada visando a obtenção dos parâmetros posição e largura. No detalhe, a banda $E_g(5)$ em $\sim 609 \text{ cm}^{-1}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Factualmente, os domínios 1:1 introduzem efeitos de amortecimento nas vibrações da rede, explicando os resultados aqui reportados sobre a perda dielétrica. Pode-se supor que este domínio atua como uma fricção, dissipando a energia eletromagnética do modo $TE_{01\delta}$ referente ao ressoador dielétrico. Dada as análises anteriores, diz-se que a propagação de microondas nas cerâmicas de BCN depende fortemente das propriedades exibidas pela estrutura octaedral BO_6 e, particularmente, da vizinhança local ($\Psi_{1:2}$) e do tempo de vida (ζ). Analogamente a um circuito RLC, a dissipação introduz um alargamento da faixa de sintonia do modo transversal, prejudicando, portanto, aplicações dos ressoadores como filtros em microondas. Um exemplo

desse comportamento segue mostrado na Figura 5.25. Nota-se que o aumento do tempo gradativamente induz um estreitamento no sinal do modo TE_{018} do ressonador dielétrico. Assim, o fator de qualidade varia de 4.987 GHz ($f_R \sim 7,81$ GHz; 2 h) até 15.752 GHz ($f_R \sim 7,76$ GHz; 32 h) nas cerâmicas de BCN. Tal representação objetivamente mostra o papel do ordenamento estrutural na produção de sistemas dielétricos de baixa perda. Embora o valor aqui obtido para o fator de qualidade não seja tão elevado comparativamente àqueles conhecidos para sistemas isoestruturais, a exemplo do BMN (46.000 GHz) e BZN (87.000 GHz), pode-se afirmar que a fenomenologia do ordenamento foi reproduzida nas amostras de BCN. O comportamento com a temperatura da frequência de ressonância do modo TE_{01} será discutido nas linhas seguintes.

Figura 5.24- Evolução com o patamar da largura ($\gamma_{1,2}$) da banda $A_{1g}(4) \sim 819 \text{ cm}^{-1}$ e da razão $\Psi_{1,2}$ determinadas a partir dos espectros das cerâmicas de BCN com $D \sim 11,2 \text{ mm}$. Conclui-se que os ressoadores que possuem uma baixa perda dielétrica em microondas possuem larguras inferiores a 14 cm^{-1} (vide decomposição na Figura 5.23).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento da frequência de ressonância com a temperatura foi determinado no intervalo entre 0 e 50 °C. Assim, o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) foi calculado mediante uma expressão similar à Eq (5.7), matematicamente,

$$\tau_f = \frac{1}{\Delta T} \frac{f_R(T_f) - f_R(T_i)}{f_R(T_i)}, \quad (5.10)$$

tal que, T_i e T_f são as temperaturas inicial e final, respectivamente. Confirmando as expectativas anteriores, o sinal de τ_f foi positivo nas amostras de BCN. Aquelas cerâmicas sinterizadas a tempos superiores a 20 h apresentaram valores de τ_f iguais a 277 ppm.K^{-1} , sendo o exemplar sinterizado a 1500 °C por 14 h apresentou um τ_f de 250 ppm.K^{-1} . Resumidamente, conclui-se que tal valor de τ_f torna o sistema BCN inviável para usos nos quais a estabilidade térmica é um requisito inalienável. Não obstante, sua alta permissividade a torna interessante para apli-

cações envolvendo compósitos laminados (ou empilhados), contendo de cada lado um material com τ_f positivo e negativo, respectivamente. O que se sabe é que o parâmetro τ_f é fortemente afetado por transições de fase estruturais, em perovskitas, induzidas por inclinações octaédricas. (149) Tais transições ocorrem quando os octaedros BO_6 giram em torno de um eixo, em fase ou fora de fase, mantendo a conectividade através dos vértices. (65) Além disso, a temperatura crítica da transição depende do fator de tolerância da estrutura. (149) Objetivando uma explicação física para o alto τ_f das cerâmicas de BCN, uma revisão bibliográfica foi efetuada visando correlações entre o alto valor do parâmetro τ_f e o fator de tolerância, vide Figura 5.26.

Figura 5.25- Picos de ressonância dos modos eletromagnéticos TE_{01} dos ressoadores dielétricos de BCN tratados a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h e 32 h. Nota-se que o aumento do patamar tendeu a reduzir a largura do sinal transmitido (S_{21}).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A representação da correlação entre o parâmetro τ_f e o fator de tolerância inclui ainda os dados referentes ao sistema BCN, onde $t \approx 0,986$. Nota-se que este acompanha a tendência geral da curva no intervalo $0,985 < t < 1,040$. Para Reaney et al, (24) tal descontinuidade no valor de τ_f em $t \sim 0,985$ é explicada à luz da transição de fase induzida por inclinações fora de fase dos octaedros de oxigênio. Portanto, pode-se supor que a estrutura trigonal do BCN apresenta uma instabilidade, dada sua localização no diagrama atestando a iminência da transição. Este resultado prova que, verdadeiramente, a obtenção de cerâmicas de BCN com elevado τ_f é uma consequência intrínseca de sua estrutura instável. Além disso, o comportamento reportado aqui para BCN abre um precedente para futuras investigações sobre as características desta transição, mediante combinação de caracterização espectroscópica (Raman e infravermelho) e estrutural por microscopia eletrônica de transmissão. Por enquanto, o efeito da substituição no sítio A será investigado nas próximas seções, particularmente na preparação de soluções sólidas contendo os cátions Sr^{2+} [i.e. $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$] e La^{3+} [i.e. $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$].

5.1.1 Conclusões parciais

Nesta seção, amostras cerâmicas de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ foram preparadas pelo método de reação no estado sólido. A densificação e o ordenamento no sítio B foram dependentes das condições de sinterização, particularmente temperatura e patamar. Cerâmicas com forte tendência para a ordem 1:1 foram obtidas a 1590°C por 2 h, enquanto aquelas com ordem 1:2 são obtidas a 1500°C por 32 h. O espalhamento Raman mostrou-se imperativo na análise do processo de ordem no sítio B. Um resultado inédito foi a confirmação da coexistência dos domínios 1:1 e 1:2 a partir do monitoramento dos modos em ~ 760 e 819 cm^{-1} . Outrossim, a espectroscopia de impedância mostrou que a desordem tende a elevar a condutividade dos grãos. O desempenho das cerâmicas de BCN como ressonador dielétrico foi otimizado na condição: 1500°C por ~ 32 h, com a permissividade $\epsilon_g \sim 43$, $Q_u \times f_R \sim 15.752\text{ GHz}$ e o coeficiente $\tau_f \sim 278\text{ ppm.K}^{-1}$.

Figura 5.26- Correlação entre o coeficiente de variação da frequência de ressonância do modo TE_{011} , referente ao ressonador dielétrico, com a temperatura e o fator de tolerância das perovskitas $\text{A}(\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{B}'' = \text{Nb}, \text{Ta}$) com ordenamentos 1:1 e 1:2. Esses valores foram colhidos na Ref (7). A linha vermelha denota uma guia para melhor verificação da tendência geral.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Solução sólida $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$: incorporação dos íons Sr^{2+}

Os padrões de difração de raios X da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ podem ser visualizados na Figura 5.27. De pronto, constata-se um aumento do número de picos à medida que os íons de Ba^{2+} são substituídos pelos íons de Sr^{2+} . A identificação das fases foi realizada após consulta nas bases de estruturas cristalinas. Para a composição BCN, a ficha ICDD#49-0425 foi a mais condizente com a distribuição de picos de difração da Figura 5.27. Por outro lado, a ficha ICDD#17-0174 foi a mais adequada para o padrão de difração de raios X da composição SCN. Quaisquer picos associados às fases secundárias não foram identificados nos padrões da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Além disso, constata-se um desvio para menores valores de espaçamento interplanar (d) com a substituição do Ba^{2+} pelo Sr^{2+} . Tal comportamento é esperado, uma vez que o raio iônico do Sr^{2+} é menor que o correspondente para o Ba^{2+} , acarretando a redução do volume médio da cela unitária. Usualmente, o raio iônico do Ba^{2+} é aproximadamente 1,61 Å numa coordenação dodecaédrica ($\text{CN} = 12$), sendo 1,44 Å para o Sr^{2+} . (39)

Figura 5.27- Padrões de difração de raios X do pó calcinado de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ no intervalo 2θ entre 10° e 100° e $42,8^\circ$ a $44,8^\circ$ ($4\ 0\ 0$)_c para os seguintes valores de x : 0; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90; 1,00. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(2\ 0\ 0)$ _c e $(3\ 1\ 1)$ _c. Fonte: Elaborada pelo autor.

Duas regiões do padrão de difração de raios X são particularmente importantes para a análise de possíveis transições de fase induzidas pela substituição iônica, a saber: 31° a 41° e $42,8^\circ$ a $44,8^\circ$ (2θ). Na Figura 5.27, ambas as regiões podem ser visualizadas em detalhes juntamente com os índices dos picos referentes às fichas encontradas para as composições BCN e SCN. As setas representam guias para os olhos evidenciando o aparecimento e o deslocamen-

to de alguns picos de baixa intensidade e a nomenclatura dos índices de Miller ($h\ k\ l$) segue aquela definida para o sistema cúbico O_h^5 ($Fm-3m$ ou #225) com ordenamento estrutural 1:1. Nota-se o aparecimento do pico de difração em $\sim 36,5^\circ$ de forma mais intensa para valores de $x \geq 0,70$ atribuído à reflexão $\frac{1}{2}(3\ 1\ 1)_c$ proveniente da cela cúbica da perovskita complexa 1:1. Resultados similares foram anteriormente reportados para o sistema $(1-x)\text{BMN}-x\text{SMN} \equiv (\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MgNb}_2\text{O}_9$ por Lee e A. Dias, (150,151) cuja ocorrência foi atribuída à inclinação fora de fase do octaedro de oxigênio $\text{B}''\text{O}_6$, produzindo reflexões tipo ímpar-ímpar-ímpar. No detalhe da Figura 5.27, pode-se avaliar o comportamento do pico $(4\ 0\ 0)_c$, com a substituição dos íons de Ba^{2+} pelos de Sr^{2+} . Segundo Nagai et al, (152) o desdobramento desse pico de difração é esperado para $x \geq 0,70$ na solução $(1-x)\text{BMN}-x\text{SMN}$, condizente com distorções monoclinicas induzidas pela substituição iônica. Na fase monoclinica C_{2h}^6 (#15) proposta, os picos desdobrados são indexados pelos índices $(2-4\ 2)$ e $(2\ 4\ 2)$, sendo também uma consequência das inclinações fora de fase dos octaedros de oxigênio. Por outro lado, esse desdobramento não se manifestou claramente para a solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ em estudo, embora o passo angular de aquisição do padrão de difração tenha sido $\delta\theta = 0,02^\circ$ (2 θ). É provável que tal desdobramento seja sensível a passos $\delta\theta < 0,02^\circ$. No entanto, o aumento da intensidade do pico $(4\ 0\ 0)_c$ para $x \geq 0,70$ deve indicar possíveis efeitos de superposição dos picos monoclinicos. Uma maneira alternativa de prevê transições estruturais consiste na observância da dependência do fator de tolerância à proporção que os íons de Ba^{2+} são substituídos por Sr^{2+} , vide Figura 5.28.

Figura 5.28- Fatores de tolerância obtidos pela aproximação de ordem zero de V. M. Goldschmidt e pelo método BVS para o sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. As inclinações em fase e fora de fase (BO_6) devem ocorrer para $x \geq 0,70$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Isso é factível, pois três intervalos foram amplamente investigados nas últimas décadas, sendo tais: (I) $1,05 > t > 0,985$; (II) $0,985 > t > 0,965$ e (III) $t < 0,965$. O primeiro interva-

lo é característico de fases ordenadas e da fase cúbica com desordem no sítio B. O intervalo II é próprio de perovskitas com inclinação octaédrica fora de fase e, o último caso, característico de sistemas com inclinações em fase e fora de fase. (32) Os fatores de tolerância foram computados para a solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, por dois métodos: aproximação de ordem zero creditada a V. M. Goldschmidt e pelo método BVS mediante *software* SPuDS. (44,153) Conclui-se, em princípio, que transições de fase devem ocorrer como consequência das substituições iônicas por Sr^{2+} . No primeiro caso, as transições estruturais induzidas por inclinações em fase e fora de fase ocorrem quando $x \geq 0,70$, além de uma região intermediária para $0,30 < x \leq 0,70$ com inclinações fora de fase (BO_6). Na Figura 5.29, as distâncias médias A–O e B–O em função da quantidade molar x Sr seguem ilustradas, donde se conclui que as transições de fase da solução $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ são governadas pela acomodação do íon Sr^{2+} no sítio A, visto que a distância $\langle \text{B–O} \rangle$ (cavidade octaédrica) permanece constante com o aumento do valor de x .

Figura 5.29- Distâncias médias A–O e B–O para as composições $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Conclui-se que, neste sistema, as inclinações octaédricas são induzidas pela redução da cavidade AO_{12} , consequência da introdução do íon Sr^{2+} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Essas observações estão respaldadas pela alteração do volume da cela unitária em função da concentração dos cátions de Sr^{2+} , conforme Figura 5.30. O volume da cela unitária foi determinado considerando-se a aproximação da cela pseudo-cúbica, na qual os picos de difração são indexados de acordo com uma estrutura cúbica de corpo centrado O_h^5 (#225) e com oito fórmulas por cela. Constata-se um comportamento linear entre o volume da cela pseudo-cúbica e o valor de x Sr. A partir dos valores do volume da cela pseudo-cúbica, as densidades teóricas da solução sólida foram calculadas, vide Figura 5.30. De pronto, nota-se uma correlação linear entre a densidade teórica e o valor de x , concordando com a lei de Vegard. (154) As constantes da expressão desta lei foram determinadas a partir das densidades teóricas disponíveis.

veis nas fichas cristalográficas ICDD#49-0425 (BCN) e ICDD#17-0174 (SCN). Então, espera-se que o sistema com íons de Sr^{2+} deverá apresentar propriedades físicas, cuja dependência com x será linear. Para confirmação definitiva da existência das transições de fase, apresentaremos nas linhas seguintes os resultados obtidos na coleta dos espectros Raman à temperatura ambiente da solução $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, além das análises pertinentes via formalismo matemático da teoria de grupos para sólidos cristalinos, segundo foi descrito por Rousseau et al. (92)

Figura 5.30- Valores para o volume da célula pseudo-cúbica ($\text{\AA}^3$) e densidade teórica (ρ_T ; $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) obtidos a partir dos padrões de difração de raios X da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Nesse sistema, a dependência da densidade teórica com o valor de $x \text{ Sr}$ é devidamente descrita pela lei de Vegard.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros Raman à temperatura ambiente para as composições $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ estão ilustrados na Figura 5.31. Inicialmente, constata-se um total de onze bandas no espectro da amostra BCN, reproduzindo resultados anteriormente publicados. (108,133,135) A atribuição da simetria dos modos segue os cálculos, *ab initio*, da Ref (135) onde as bandas em ~ 86 e 91 cm^{-1} denotam os modos da rede cristalina com simetrias $\text{E}_g(1)$ e $\text{A}_{1g}(1)$, respectivamente. Os picos em ~ 413 e 819 cm^{-1} estão relacionados aos modos de respiração do octaedro de oxigênio com simetria $\text{A}_{1g}(3)$ e $\text{A}_{1g}(4)$, respectivamente. O modo centrado em $\sim 356 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado ao modo de respiração com torção da cavidade octaédrica, de simetria $\text{E}_g(4)$. Por fim, os picos centrados em $\sim 136, 249, 282, 611 \text{ cm}^{-1}$ evidenciam a existência de ordenamento 1:2 na estrutura cristalina do BCN, tendo esses modos as simetrias seguintes: $\text{E}_g(2)$, $\text{A}_{1g}(2)$, $\text{E}_g(3)$ e $\text{E}_g(5)$, respectivamente. Tal distribuição de 9 bandas Raman ativas concorda com a previsão da análise do grupo fator proposta por Rousseau, na qual os graus de liberdade da estrutura do BCN estão irredutivelmente representados através do grupo fator D_{3d} . (28,109) Portanto, tais graus de liberdade Raman e infravermelho ativos possuem as seguintes representações $4\text{A}_{1g} \oplus 5\text{E}_g$ e $7\text{A}_{2u} \oplus 9\text{E}_u$, respectivamente (vide Tabela 3.5). Duas bandas extras foram notadamente

detectadas em ~ 107 e 773 cm^{-1} , cuja razão pode ser atribuída à desordem (local) na estrutura cristalina, (109,133) conforme elucidado nos parágrafos a seguir. O papel dos cátions Sr^{2+} foi factualmente observado na forma dos espectros Raman, para $x > 0$. O modo $A_{1g}(4)$ em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$ sofre sucessivos desvios para baixos números de onda (*redshift*), elucidando uma dependência com o volume da cela pseudo-cúbica, porém contrária ao detalhado para a solução $(1-x)\text{BMN}-x\text{SMN}$ por Dias et al. (151) Segundo os autores, a substituição dos íons Ba^{2+} por Sr^{2+} no sistema BMN introduz um *blueshift* na banda $A_{1g}(4)$, de $\sim 788 \text{ cm}^{-1}$ para 830 cm^{-1} . Provavelmente, a banda centrada em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$ do BCN possui outras dependências além do volume da cela, podendo sofrer influência da força e da natureza das ligações Ca-O, similarmemente ao reportado para o sistema $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, (109,155) cujas bandas infravermelho ativas associadas aos íons Zn^{2+} não seguem fielmente a razão carga-massa. (28) Finalmente, a composição SCN apresentou uma quantidade superior de bandas no espectro Raman comparativamente ao BCN, denotando a existência de uma transição de fase estrutural e corroborando os resultados obtidos pela difração de raios X e a previsão teórica através do fator de tolerância t .

Figura 5.31- Espectros Raman à temperatura ambiente da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ no intervalo de 50 a 850 cm^{-1} , onde duas regiões estão em destaque, a saber, $50\text{-}130 \text{ cm}^{-1}$ e $750\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$. Abreviatura: INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A desordem local em sistemas isoestruturais ao BCN, cuja estrutura pertence ao grupo espacial D_{3d}^3 , é objeto de estudo de muitos artigos publicados na literatura. Já foi demonstrada, por exemplo, a relação direta entre o grau de ordenamento estrutural dos sítios dos íons de B^{2+} e B^{5+} e o fator de qualidade descarregado do modo TE_{01} , (7,156) justificando a atenção dada a este tema pelas comunidades de física de materiais e de ressoadores dielétricos. (7,157)

Ademais, Sagala et al mostrou teoricamente que as propriedades da perda na região de micro-ondas dependem do grau de desordem do sítio B, derivando a tangente de perdas pela dinâmica de rede e considerando perturbações na distribuição de cargas derivadas de possíveis variações na periodicidade da rede. (148) Nos espectros Raman, o efeito da variação do grau do ordenamento 1:2 é notado através de bandas extras na Figura 5.31, a saber, ~ 107 e 773 cm^{-1} , além de flutuações na linha de base do espectro em $225\text{--}400$ e $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, conforme reportado nas Refs (86,109). Essas posições variam conforme as polarizabilidades B'^{2+} e B''^{5+} nos sistemas $A(B'\frac{1}{3}B''\frac{2}{3})O_3$. Na literatura, a explicação para a ocorrência dessas bandas advém de duas vertentes: a primeira delas preconiza que uma estrutura trigonal média (D_{3d}^3) mantém-se estável, apesar da desordem nos sítios dos íons B'^{2+} e B''^{5+} . (28,135) No caso ordenado, o sítio dos íons B'' contribui com 4 modos $\Gamma_{B''} = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u} \oplus E_u$, enquanto o sítio dos íons B' fornece 2 modos $\Gamma_{B'} = A_{2u} \oplus E_u$. Portanto, as bandas associadas às vibrações dos íons B' são ativas apenas no infravermelho, não ocorrendo assim no espectro Raman, segundo o princípio da exclusão para cristais centrossimétricos. (158) Em contrapartida, quando utilizada a ocupação parcial dos íons B'^{2+} no sítio $2d$ (B''^{5+}), deve-se contar uma elevação do número de picos tanto no espectro Raman quanto no infravermelho, pois $\Gamma_{B'[2d]} = A_{1g} \oplus E_g \oplus A_{2u} \oplus E_u$. Similarmente, a ocupação parcial dos cátions B''^{5+} no sítio $1b$ (B'^{2+}) induz o aparecimento de duas bandas no espectro infravermelho, porque $\Gamma_{B''[1b]} = A_{2u} \oplus E_u$. Particularmente, a intensidade dos picos Raman oriundos da desordem guarda estreita relação com o ordenamento 1:2 e, particularmente, com os fatores de ocupação dos sítios $2d$ e $1b$ (antisítio). (78,86)

O segundo modelo atribui os picos extras a uma mudança na vizinhança local dos íons B''^{5+} (124) ou, especificamente, a existência de domínios na estrutura com ambos os ordenamentos 1:1 e 1:2, cujas vizinhanças locais dos cátions B'' diferem entre si. No caso do ordenamento 1:1, o sítio dos cátions B''^{5+} possui simetria O_h , cuja cercania é constituída por seis octaedros $B'O_6$. Na estrutura 1:2, a simetria desse sítio é reduzida para C_{3v} : uma vizinhança assimétrica de três octaedros $B'O_6$ e outros três $B''O_6$. Isso é similar a propor a existência de íons de B''^{5+} com propriedades distintas na estrutura com ambos os ordenamentos 1:1 e 1:2, a saber: (i) íons $B''_{[\beta]}$ cercados por 6 $B''_{[\alpha]}O_6$ e (ii) íons $B''_{[\alpha]}$ circundados na média por 4 $B'O_6$ e 2 $B''_{[\beta]}O_6$. (159) Conforme descrito anteriormente para as cerâmicas de BCN, o modelo dos domínios coexistentes foi o mais apropriado na explanação dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman. A intensificação e, em seguida, a redução da intensidade da banda em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$ na solução sólida $(1-x)BCN-xSCN$ evidencia que o sítio A da perovskita desempenha um papel no processo de ordenamento estrutural 1:2, uma vez que ambas a temperatura de calcinação e a razão Ca^{2+}/Nb^{5+} foram mantidas constantes durante o processo de preparação desse

sistema. O aspecto da transformação sofrida pela composição BCN à medida que os íons Ba^{2+} são substituídos por Sr^{2+} segue ilustrado na Figura 5.32. Nessa figura, mapas de contorno ilustram o comportamento da intensidade normalizada dos espectros Raman em função de valores molares x . Nota-se, mais claramente, o *redshift* do modo em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$. A intensidade normalizada da banda em $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$ atinge um valor máximo quando $x \sim 0,50$, a partir do qual decresce continuamente. Uma vez que a razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+} \approx 1/2$ fora mantida constante nessa solução sólida, pode-se afirmar que a substituição dos cátions de Ba^{2+} por Sr^{2+} é um fator importante na cinética da ordem 1:2 da fase D_{3d}^3 , alterando sensivelmente a disposição de domínios.

Figura 5.32- Representação do mapa de contorno bidimensional para os espectros Raman à temperatura ambiente da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Abreviaturas: ELB, efeito de linha de base; INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse fenômeno foi interpretado da seguinte maneira: a distância média $\langle \text{A-O} \rangle$ é linearmente reduzida com aumento de $x \text{ Sr}$, introduzindo inclinações octaédricas que atuam alterando a vizinhança local dos octaedros NbO_6 . Quando a fase é transitada, os íons de Ba^{2+} passam a distorcer a vizinhança dos octaedros NbO_6 . O papel da linha base e as bandas Raman centradas em ~ 107 e 773 cm^{-1} , para os elementos da solução sólida $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, confirmam a teoria de Blasse et al (124) sobre a ocorrência de dois domínios tipo 1:1 e 1:2. Tal resultado é igualmente compatível com aquele reportado por Janaswamy et al, (160) cujo refinamento pelo método de Rietveld da solução sólida $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ corroborou a coexistência das fases cúbica (O_h^5) e trigonal (D_{3d}^3). Na Figura 5.33, os detalhes da distribuição dos modos Raman, para as composições BCN e SCN, podem ser visualizados. A elevação do número de picos no espectro Raman da amostra SCN é condizente com os resultados publicados por Sugiyama et al para a composição $\text{Sr}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (161) e por Dias et al para a perovskita $\text{Sr}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$. (151) Esse acréscimo fora atribuído a uma transição da estrutura trigonal D_{3d}^3

induzida por inclinações octaédricas fora de fase, confirmando a previsão teórica pelo fator de tolerância mostrada na Figura 5.28. Provavelmente, esse fenômeno reportado independentemente por Sugiyama e Dias ocorreu para a presente composição SCN. Porém, ambos os autores divergem quanto ao grupo espacial mais correto para a descrição cristalográfica do sistema $\text{Sr}_3\text{MgB}''_2\text{O}_9$ ($\text{B}'' = \text{Nb}$ ou Ta). Para Dias, a fase C_{2h}^3 ($A2/m$ ou #12) é a mais condizente para o SMN, enquanto para Sugiyama a cela unitária do SMT dever ser a C_{2h}^6 ($C2/c$, $A2/n$ ou #15), ambas pertencentes ao sistema monoclinico, assim com baixa simetria em relação ao trigonal.

Figura 5.33- Espectros Raman à temperatura ambiente para os sistemas $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,00$) e $\text{Sr}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ($x = 1,00$) em duas regiões, entre: (a) $65\text{--}465\text{ cm}^{-1}$ e (b) $490\text{--}840\text{ cm}^{-1}$. Nota-se um claro aumento da quantidade de bandas, quando x varia de 0,00 a 1,00.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pressupõe que a inclinação octaédrica fora de fase é o mecanismo majoritário na transição estrutural, logo ambas as fases estão relacionadas via relação grupo-subgrupo. A partir do grupo espacial D_{3d}^3 (#164), cinco subgrupos foram derivados através da descrição de Howard et al, (99) a saber: C_{3i}^1 , C_{2h}^3 , C_{2h}^5 , C_{2h}^3 e D_{3d}^4 . Porém, apenas dois desses possuem inclinação octaédrica fora de fase: C_{2h}^3 ($a^0b^-b^-$) e D_{3d}^4 ($a^-a^-a^-$). Para Dias et al, (151) o último grupo espacial com três inclinações fora de fase pareceu ser improvável na descrição da estrutura do SMN, restando apenas a fase monoclinica C_{2h}^3 ($a^0b^-b^-$) com duas inclinações octaédricas fora de fase de mesma magnitude. Para tal estrutura, os graus de liberdade Raman e infravermelho ativos são $\Gamma_R = 25\text{A}_g \oplus 17\text{B}_g$ e $\Gamma_{IV} = 18\text{A}_u \oplus 27\text{B}_u$, respectivamente, conforme deduzido na Tabela A.3. Os quarenta e dois modos Raman previstos pela teoria de grupos são condizentes com os vinte e nove picos observados na Figura 5.33 para o SCN, em detrimento de vinte picos Raman ($\Gamma_R = 6\text{A}_{1g} \oplus 14\text{E}_g$) previstos para a estrutura trigonal D_{3d}^4 , conforme

Tabela A.4. Então, pode-se concluir que a cela monoclinica C_{2h}^3 é a mais adequada para indexação da cela unitária do SCN, similarmente ao reportado por A. Dias et al para o SMN. Esta conclusão é apoiada em resultados da teoria de grupos que comprovam que a fase monoclinica C_{2h}^6 defendida por Sugiyama não é diretamente derivada do grupo espacial D_{3d}^3 , todavia sendo subgrupo da fase D_{3d}^4 . Ademais, vale a pena frisar que a transição de fase induzida por inclinações octaédricas fora de fase encontra forte correlação com as propriedades dos ressoadores dielétricos, especialmente o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f). Em geral, ressoadores dielétricos de estrutura perovskita ordenada 1:2 (e.g. $A_3B'B''O_9$), com íons Ba^{2+} no sítio A, apresentam valores positivos para τ_f , sendo tais valores negativos quando os cátions Ba^{2+} são completamente substituídos por Sr^{2+} , ao mesmo tempo que a cavidade dodecaédrica sofre uma redução no seu volume e, por conseguinte, induzindo inclinações octaédrica fora de fase. Esse conjunto de fatos comprova a relação entre a mudança do sinal da grandeza τ_f e transições induzidas pelas inclinações octaédricas. (7,162)

Visando a confirmação da fase monoclinica C_{2h}^3 ($a^0b\bar{b}$), o espectro Raman da amostra SCN foi estudado em baixa temperatura, entre 25 a 300 K, conforme representação na Figura 5.34.

Figura 5.34- Espectros Raman do sistema $Sr_3CaNb_2O_9$ ($x = 1,00$) em função da temperatura, de 25 K a 300 K, em duas regiões, entre: (a) $65-515 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $525-875 \text{ cm}^{-1}$. Nota-se uma clara definição dos picos Raman de baixa intensidade à medida que a temperatura do sistema é decrescida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse procedimento tende a revelar a existência de bandas, antes sobrepostas a 300 K, após a correção espectral com o fator térmico de Bose-Einstein, quando nenhuma transição de fase estrutural é esperada em baixa temperatura. Na Figura 5.34 (a), uma contínua resolução dos picos de baixa intensidade pode ser notada à medida que a temperatura da câmara criogê-

nica diminui. Uma inspeção visual atestou a ocorrência de trinta e sete picos Raman no espectro coletado a 25 K, aproximando-se do valor previsto pela teoria de grupos para a fase monoclinica C_{2h}^3 do SCN. Entretanto, a classificação completa da simetria dos modos é impossibilitada pela configuração não polarizada do experimento, sendo possível ainda a existência de superposição de fônons A_g e B_g no espectro coletado a 25 K. As bandas pertencentes ao intervalo $525\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ se mantiveram numericamente iguais (b), mostrando que quaisquer distorções monoclinicas na solução sólida $(1-x)\text{BCN-}x\text{SCN}$ devem ocorrer apenas no intervalo entre 65 e 515 cm^{-1} . Por fim, pode-se afirmar, com base nos espectros em baixa temperatura, que a fase monoclinica C_{2h}^3 (#12) é apta para a descrição da perovskita SCN. Os aspectos morfológicos dos pós foram sondados através da microscopia eletrônica de varredura, ver Figura 5.35.

Figura 5.35- Micrografias dos pós moídos do sistema $(1-x)\text{BCN-}x\text{SCN}$ obtidos a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, sendo $x = 0,00$ (a); $0,30$ (b); $0,50$ (c); $0,70$ (d); $0,90$ (e) e $1,00$ (f). Nota-se a formação de partículas individuais de até $\sim 400\text{ nm}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sucintamente, os pós do sistema $(1-x)\text{BCN-}x\text{SCN}$ apresentaram uma pré-sinterização, acarretando, portanto, na formação de aglomerados de partículas. Individualmente, observa-se que tais partículas possuem forma esferóide e elipsóide, cujos diâmetros residem no intervalo de 150 até 400 nm . Porém, os aglomerados atingem tamanhos médios até $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Outrossim, nota-se que a adição dos íons de Sr^{2+} tende a aumentar o tamanho das partículas individuais. Com base nas micrografias, os tamanhos médios das partículas foram estimados após a contagem estatística e, posteriormente, ajuste da distribuição por uma curva log-normal, conforme Figura 5.36. De fato, uma elevação no tamanho médio ocorre quando x Sr é progressivamente

acrescido. É possível concluir que as distribuições possuem um desvio padrão em torno de $\sim 0,30$, denotando que o crescimento das partículas pode ser considerado tipo normal. Considerando os resultados anteriores sobre a otimização das cerâmicas de BCN, um tempo de ~ 26 h a 1500°C é o suficiente para a síntese de corpos densos e com ordenamento 1:2. Isto posto, os pós da solução $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ foram compactados a frio ($D \sim 7\text{ mm} \times H \sim 2\text{ mm}$) e tratados a 1500°C por 26 h. As caracterizações realizadas nestas amostras serão avaliadas em seguida.

Figura 5.36- Dependência do tamanho médio de partículas e do desvio padrão em termos de x dos pós moídos do sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Conclui-se que a constância do desvio significa um crescimento normal das partículas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os detalhes da microestrutura das cerâmicas da solução $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ seguem ilustrados na Figura 5.37. Nota-se que a adição dos cátions de Sr^{2+} induziu um aumento no tamanho médio de grão (D_g ; TMG), sendo este comportamento igualmente recorrente nos pós moídos. É possível verificar que os grãos revelados, após o ataque térmico, possuem um aspecto geral de hexágonos e, em alguns casos, pentágonos e quadrados irregulares. Vale ressaltar que poros foram observados nas micrografias, provavelmente formados no processo de polimento da superfície das cerâmicas. O conhecimento da microestrutura é importante para correlações entre as propriedades físicas exibidas pelo sistema e os aspectos extrínsecos. Nota-se ainda o aparecimento de grãos com aspecto anisotrópico, particularmente na amostra $x = 0,00$. A contagem estatística para o levantamento da distribuição de tamanho revelou que o desvio padrão assume valores entre 0,4 e 0,6, evidenciando a ocorrência de um crescimento normal de grãos nas cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ sinterizadas a 1500°C por 26 h. A Figura 5.38 representa o comportamento da porosidade e do TMG em função de $x \text{ Sr}$. Constata-se que a incorporação dos íons de Sr^{2+} tende a aumentar o valor D_g de $\sim 1,3\text{ }\mu\text{m}$ até uma saturação ($\sim 8,5\text{ }\mu\text{m}$) para $x \geq 0,30$. Contudo, a porosidade obtida pelo método de imersão decresceu de $\sim 8\%$ para $\sim 4,5\%$.

Ademais, a contribuição para a porosidade total é oriunda, quase que na totalidade, dos poros fechados. A coincidência no aspecto geral das curvas de porosidade e tamanho de grãos indica que a incorporação dos íons Sr^{2+} afeta a velocidade de crescimento dos grãos, comparativamente ao sistema BCN ($x = 0,00$). Os contornos de grão não apresentam sinais de segregação de fase no seu interior, evidenciando que possíveis fases líquidas não atuaram na sinterização das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Finalmente, pode-se intuir que os aspectos microestruturais para $x \geq 0,30$ são similares, permitindo futuras correlações somente entre as propriedades físicas e a introdução dos íons Sr^{2+} na estrutura da BCN, conforme abordado logo em seguida.

Figura 5.37- Micrografias da superfície polida, coletadas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ sinterizadas a 1500 °C por 26 h, tal que $x = 0,00$ (a); 0,30 (b); 0,50 (c); 0,70 (d); 0,90 (e) e 1,00 (f).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A avaliação das propriedades estruturais das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ foi interpe-lada a partir dos padrões de difração de raios X coletados à temperatura ambiente, vide Figura 5.39. No contexto geral, os padrões apresentaram uma distribuição de picos condizentes com a estrutura cúbica ordenada 1:1 (O_h^5). Conforme esperado, nenhum sinal de fases secundárias formadas durante a sinterização foi detectado nos padrões, confirmando os resultados anteriores obtidos via microscopia eletrônica de varredura. Constata-se ainda que os desvios angulares para altos ângulos foram mantidos nas cerâmicas em estudo, vide pico $(4\ 0\ 0)_c$. A ocorrência do pico $(3\ 1\ 1)_c$, quando $x \geq 0,70$, reproduz os resultados discutidos anteriormente para os pós moídos. Mais uma vez, não foi possível registrar o desdobramento do pico $(4\ 0\ 0)_c$, sendo este fenômeno associado à distorção monoclinica induzida por inclinação octaédrica. Visando

o entendimento complementar das características estruturais, os espectros Raman foram registrados nas cerâmicas à temperatura ambiente, conforme Figura 5.40. Observa-se, inicialmente, que o espectro da estrutura ordenada 1:2 é plenamente reproduzido na BCN ($x = 0,00$), sendo as 9 bandas ($4A_{1g} \oplus 5E_g$) previstas pelo formalismo da teoria de grupos devidamente detectadas no espectro Raman. Ademais, outras duas bandas de baixa intensidade, sendo previamente atribuídas aos domínios 1:1, ocorreram nas posições ~ 105 e 760 cm^{-1} . Tais fatos reproduzem as expectativas anteriores, pois a condição de sinterização ($1500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 26 h) fora obtida após uma investigação visando a otimização (micro)estrutural da amostra BCN (ordenamento 1:2).

Figura 5.38- Comportamento da porosidade total e do tamanho médio de grão (D_g) variando com a incorporação dos íons de Sr^{2+} nas cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Constata-se que D_g varia de $\sim 1,3 \mu\text{m}$ até uma saturação para $x \geq 0,30$ ($\sim 8,5 \mu\text{m}$). Esse resultado é compatível com a constância da porosidade total ($\sim 4,5\%$) quando $x \geq 0,30$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Contudo, a configuração de bandas Raman detectadas nos espectros, quando $x \geq 0,30$, revelou a formação de uma estrutura 1:1 majoritária, pois a intensidade do pico em $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ suplantou aquela do modo em $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$. Ademais, nota-se que apenas 4 bandas foram detectadas nas cerâmicas com domínio 1:1, concordando com a previsão teórica para o grupo espacial O_h^5 , isto é, $\Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$. Esses espectros guardam estreita relação com o coletado na cerâmica de BCN sinterizada por 2 h a $1590 \text{ }^\circ\text{C}$. Para fins comparativos, entretanto, tal resultado não poderia ser empregado no estabelecimento de correlações entre as propriedades estruturais de perovskitas ordenadas 1:2 e a introdução dos cátions Sr^{2+} no sítio A. Isto posto, constata-se que a condição utilizada na obtenção das cerâmicas do sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ é apenas apropriada para a composição $x = 0,00$. Pode-se observar que os espectros Raman das cerâmicas para $x \geq 0,50$ são ainda mais semelhantes entre si, principalmente no intervalo entre 725 e 875 cm^{-1} . Um estudo visando a otimização (micro)estrutural desse sistema é imperativo

para isolar o efeito da substituição iônica na estrutura ordenada 1:2. Porém, resultados anteriores sobre as propriedades elétricas das eletrocerâmicas de BCN, domínios 1:1 e 1:2, revelaram alguma semelhança entre parâmetros físicos, isto é: a permissividade, a energia de ativação e o coeficiente de variação da permissividade com a temperatura. Logo, uma investigação detalhada sobre a resposta elétrica dos sistemas $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, obtidas a 1500°C por 26 h, será conduzida a seguir visando, por exemplo, estabelecer correlações entre os parâmetros supracitados e o valor de x referente à incorporação dos cátions de Sr^{2+} no sítio Ba. A questão principal aqui reside em avaliar a mudança do sinal do coeficiente τ_ϵ em termos do fator de tolerância. A permissividade (ϵ_g) deve igualmente variar, devido à alteração da polarizabilidade (α_D).

Figura 5.39- Padrões de difração de raios X das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ no intervalo 2θ entre 10° e 100° e $42,8^\circ$ a $44,8^\circ$ $(4\ 0\ 0)_c$ para os seguintes valores de x : 0; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90; 1,00. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(2\ 0\ 0)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$. Fonte: Elaborada pelo autor.

Na literatura, sistemas, isoestruturais ao $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, foram investigados estruturalmente e eletricamente, cujos resultados atestaram a existência da transição de fase discutida previamente (trigonal $\rightarrow$ monoclínica). (163) Tal transição induzida por inclinação octaédrica resulta na mudança do sinal de τ_f e na imposição de um valor máximo para a permissividade. Na prática, a substituição parcial dos íons de Ba^{2+} por Sr^{2+} é uma maneira de sintonia das propriedades dielétricas, em particular o coeficiente τ_f . Assim, visando a avaliação dessas propriedades nas cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, coletou-se os espectros de impedância em alta frequência ($\sim 10^6$ até 10^9 Hz) à temperatura ambiente. Posteriormente, os espectros de impedância, no intervalo $\sim 0,5$ até 10^6 Hz, foram obtidos em função da temperatura (~ 673 até 838 K). A Figura 5.41 ilustra a dependência da tangente de perdas ($\sim 2 \times 10^7$ Hz) e da permissividade

relativa com a variação de x Sr. Consta-se que as ambas as curvas apresentam um valor máximo para $x = 0,50$. Isto é, a amostra com maior permissividade possui elevada perda dielétrica. Verifica-se ainda que as composições para $x \geq 0,90$ demonstram baixas perdas comparativamente ao sistema $x = 0,00$. Tal resultado é intrigante, pois as cerâmicas para $x \geq 0,30$ foram classificadas, estruturalmente, como ordenadas 1:1. Ainda, esse comportamento da tangente de perdas foi recorrente para outras frequências no intervalo entre $\sim 10^6$ e 10^9 Hz. Microestruturalmente, as cerâmicas para $x \geq 0,30$ apresentaram características similares quanto ao tamanho de grão e porosidade, atestando que quaisquer variações nas propriedades físicas possuem caráter intrínseco, a exemplo do tempo de vida associado à propagação dos fônons na estrutura. Já reportados, (164) diversos modelos para descrição teórica da perda intrínseca de ressoadores dielétricos enfatizam a dependência proporcional entre a perda dielétrica experimental e a permissividade. Portanto, altas perdas são esperadas quanto maior a permissividade relativa.

Figura 5.40- Espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ no intervalo entre 50 e 950 cm^{-1} , onde duas regiões estão em destaque, a saber, $55\text{--}125\text{ cm}^{-1}$ e $725\text{--}875\text{ cm}^{-1}$. Abreviatura: INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento anterior em eletrocerâmicas explica o motivo prático do uso restrito de materiais ferroelétricos como ressoadores, embora tais sistemas apresentem elevados valores para a permissividade. Visando correlações entre as propriedades vibracionais e dielétricas das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, uma decomposição detalhada utilizando funções Lorentzianas foi conduzida no intervalo $725\text{--}875\text{ cm}^{-1}$, vide detalhe da Figura 5.40. Assim, parâmetros como posição e largura foram determinados, conforme representados na Figura 5.42. Particularmente, o modo A_{1g} centrado em $\sim 821\text{ cm}^{-1}$ guarda estreita correlação com as propriedades

dielétricas de perovskitas complexas, representando o movimento de respiração dos octaedros NbO_6 . Chang et al, (165) por exemplo, mostrou que a diminuição da cavidade octaédrica tende a reduzir a permissividade do sistema $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_9$. Ademais, inomogeneidades no comprimento $\text{B}''\text{--O}$ e distorções octaedrais provocam o aumento da perda. Nas eletrocerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, constata-se que a largura da banda A_{1g} possui um valor máximo em $x = 0,30$. O comportamento da posição do modo com x mostra um máximo, entretanto, quando $x = 0,50$. Assim, há uma concordância parcial entre os comportamentos da perda e da largura, denotando que o amortecimento da estrutura pode introduzir perdas no espectro da permissividade. Ademais, a posição do modo A_{1g} traz informações relevantes sobre a força da ligação Nb--O . No modelo de Lorentz, sabe-se que a permissividade depende da força dos osciladores elementares. Nas perovskitas, contudo, os modos polares atribuídos ao movimento da ligação B--O (modo de Last) contribuem majoritariamente para a permissividade relativa, explicando a correlação entre esta grandeza e as propriedades do modo A_{1g} . Nesse sentido, a introdução dos íons de Sr^{2+} até $x = 0,50$ eleva a constante de força da ligação Nb--O e, consequentemente, a permissividade. A partir daí, há uma tendência de redução de ϵ_g para valores inferiores a 48.

Figura 5.41- Dependência com a variável $x \text{ Sr}$ da perda dielétrica ($\tan \delta$) e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Constata-se que tais grandezas atingem um ponto de máximo para $x = 0,50$. A tangente de perdas foi coletada em $f \sim 2 \times 10^7 \text{ Hz}$, enquanto ϵ_g denota a média no intervalo entre 10^6 e 10^9 Hz .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Embora a aplicação dos ressoadores dielétricos em frequências de microondas elimine a contribuição dos contornos de grão nas respectivas respostas dielétricas, uma investigação em termos da espectroscopia de impedância no sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ será realizada objetivando sondar o papel dos íons de Sr^{2+} na resposta dielétrica das cerâmicas de BCN. Este estudo é justificado pelo aspecto básico, podendo trazer informações importantes sobre a aplicabi-

lidade do modelo *Brick-Layer*, além de fornecer dados experimentais relevantes sobre os processos condutivos no sistema BCN. O ponto fundamental é caracterizar as propriedades exibidas pelos grãos quando submetidos a altas temperaturas (~ 673 até 838 K), a saber, a condutividade, capacitância e o tempo de relaxação. Para materiais heterogêneos, como as cerâmicas, a contribuição dos contornos de grão ocorre em baixa frequência e elevada temperatura. Ademais, a resistência e a capacitância associadas aos contornos dependem microestruturalmente do tamanho médio de grão e da espessura do contorno. Espera-se detectar, assim, como a incorporação de Sr^{2+} altera a condutividade, energia de ativação e permissividade associadas aos grãos e contornos de grão. Na prática, tais resultados podem ser úteis para futuras correlações com processos condutivos no grão de eletrocerâmicas que possuam uma coexistência de domínios ordenados, dos tipos 1:1 e 1:2, conforme já discutido a partir dos espectros Raman.

Figura 5.42- Evolução com o parâmetro $x \text{ Sr}$ da largura e da posição do modo A_{1g} ajustadas a partir dos espectros Raman das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Conforme discutido, há uma concordância parcial entre as propriedades dielétricas e os parâmetros desse modo atribuído ao movimento de respiração simétrica dos octaedros NbO_6 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de impedância das cerâmicas de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, para $x \geq 0,50$, apresentaram contribuições distintas associadas aos grãos (**g**) e aos contornos de grão (**cg**), diferentemente dos espectros das amostras quando $x \leq 0,30$. Neste último caso, apenas um semicírculo fora detectado nas condições experimentais aqui utilizadas. A Figura 5.43 ilustra um espectro típico (para $x = 0,70$) possuindo ambas as respostas elétricas dos grãos e contornos. Essa separação nas contribuições de cada parte é atribuída aos diferentes tempos de relaxação τ , quando tais possuem natureza intrínseca. No processo condutivo, o tempo de relaxação é interpretado como o tempo necessário para o portador responder à ação do campo elétrico. Basicamente, o tempo de relaxação do portador nos contornos de grão é maior que aquele correspondente nos

grãos. (166) Segundo o modelo *Brick-Layer*, a resposta dielétrica dos grãos e contornos pode ser modelada por uma combinação em série de duas unidades constituídas individualmente por uma associação em paralelo de um resistor (**R**) e um capacitor (**C**). (167) Na prática, essa modelagem permite a determinação dos valores da resistência e capacitância respectivas dos grãos e contornos, possibilitando o cálculo das propriedades intrínsecas de cada contribuição, como a condutividade elétrica e permissividade relativa. Pontos dessa serão tratados a seguir.

Figura 5.43- Gráfico de Nyquist (= Cole-Cole) a 779 K para a resistividade complexa (ρ , $\Omega\cdot\text{mm}$) da cerâmica de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ ($x = 0,70$) sinterizada a 1500°C por 26 h. A seta azul indica a freqüência de relaxação respectiva de cada contribuição, isto é, grão **g** e contorno **cg**. Seguem sumarizados os valores das capacitâncias C_g e C_{cg} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Antes dos resultados das medidas (di)elétricas, alguns tópicos acerca do modelo *Brick-Layer* serão elucidados a título de esclarecimento da metodologia empregada para determinação das propriedades intrínsecas dos grãos e contornos. A Figura 5.44 ilustra uma representação esquemática da disposição bidimensional dos grãos e contornos numa amostra cerâmica. O potencial elétrico (ϕ) no interior do policristal satisfaz a equação de Laplace, com as condições de contorno, nos eletrodos, coincidindo com o potencial externo. Ademais, as superfícies livres são isolantes, pois as linhas de campo seguem distribuídas no policristal. De fato, a densidade de corrente $\vec{J}$, e, por conseguinte, a corrente elétrica podem ser obtidas pelas identidades:

$$\vec{J} = -\sigma(\omega)\nabla\phi, \quad (5.11)$$

$$I_0 = \int \vec{J} \cdot d\vec{S}. \quad (5.12)$$

Isto posto, a impedância elétrica do sistema é derivada da razão entre a amplitude do potencial e a corrente, portanto:

$$Z(\omega) = \phi/I_0. \quad (5.13)$$

No modelo *Brick-Layer*, a associação em paralelo de um **R** e um **C** detalha o comportamento elétrico das seguintes partes: (I) grão; (II) contorno perpendicular e (III) contorno paralelo. O ponto crucial é que as resistências e capacitâncias macroscópicas dependem das propriedades intrínsecas e parâmetros microscópicos, a exemplo do tamanho de grão (D_g) e da espessura do contorno (δ_{cg}), conforme diagrama da Figura 5.44 evidenciando a modelagem microestrutural.

Figura 5.44- (a) Representação ilustrativa da disposição geométrica dos grãos **g** e contornos **cg** no modelo *Brick-Layer*; (b) Exemplos reais dos contornos perpendiculares e paralelos, respectivamente; (c) Detalhe dos possíveis caminhos (1 e 2) para a corrente elétrica e (d) Circuito equivalente proposto para a descrição da resposta elétrica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através deste modelo, é possível estimar o caminho mais provável da corrente elétrica nas eletrocerâmicas, apenas avaliando com cuidado os espectros de impedância em função da temperatura. Nota-se dois caminhos diferentes: [1] através dos grãos e [2] via contornos paralelos, ver Figura 5.44 (c). Ambos os percursos podem ser modelados pelo circuito equivalente representado na Figura 5.44 (d). Fundamentalmente, a resistência e a capacitância equivalentes podem ser obtidas pelas equações seguintes (através das regras de associação de circuitos):

$$R_{eq} = \frac{(R_g + R_{cg\perp})R_{cg||}}{(R_g + R_{cg\perp}) + R_{cg||}}, \quad (5.14)$$

$$C_{eq} = C_{cg||} + \frac{C_g C_{cg\perp}}{C_g + C_{cg\perp}}. \quad (5.15)$$

Nota-se que dois arcos de impedância ocorrem somente se $\mathbf{R}_{cg\parallel}$ é muito maior que $\mathbf{R}_g$ ($\leq \mathbf{R}_{cg\perp}$). Assim, a distinção de ambos os arcos dependerá da diferença entre os tempos de relaxação de cada contribuição. Também, o caminho mais provável para a corrente será o #1. Contudo, um arco será detectado se os contornos forem altamente condutivos. Então, a resistência total valerá $\mathbf{R}_{cg\parallel}$ e o percurso mais provável será #2. No espectro da capacitância, o #1 outorgará dois patamares associados às capacitâncias $\mathbf{C}_{cg\perp}$ e $\mathbf{C}_g$. Porém, o caminho #2 será caracterizado pela capacitância $\mathbf{C}_g$, considerando-se que $\mathbf{C}_{cg\perp} \gg \mathbf{C}_g \gg \mathbf{C}_{cg\parallel}$ é certo para a maioria das eletrocerâmicas. (168) Microestruturalmente, as três resistências supracitadas são determinadas através:

$$\mathbf{R}_g = \frac{H}{A} \cdot \frac{1}{\sigma_g}, \quad (5.16)$$

$$\mathbf{R}_{cg\perp} = \frac{H}{A} \cdot \frac{\delta_{cg}}{D_g} \cdot \frac{1}{\sigma_{cg\perp}}, \quad (5.17)$$

$$\mathbf{R}_{cg\parallel} = \frac{H}{A} \cdot \frac{D_g}{2\delta_{cg}} \cdot \frac{1}{\sigma_{cg\parallel}}, \quad (5.18)$$

onde, H e A denotam a espessura e área do eletrólito (eletrocerâmica), respectivamente. Deve-se perceber que o *Brick-Layer* permite o estabelecimento de correlações entre parâmetros macroscópicos e fatores microscópicos. As capacitâncias são expressas pelas equações seguintes:

$$\mathbf{C}_g = \frac{A}{H} \cdot \epsilon_g, \quad (5.19)$$

$$\mathbf{C}_{cg\perp} = \frac{A}{H} \cdot \frac{D_g}{\delta_{cg}} \cdot \epsilon_{cg\perp}, \quad (5.20)$$

$$\mathbf{C}_{cg\parallel} = \frac{A}{H} \cdot \frac{2\delta_{cg}}{D_g} \cdot \epsilon_{cg\parallel}. \quad (5.21)$$

Se consideramos ainda que as condutividades associadas aos contornos de grãos sejam iguais ($\sigma_{cg\perp} \sim \sigma_{cg\parallel}$) e combinando as expressões anteriores adequadamente, tem-se as relações:

$$\mathbf{R}_{cg\parallel} = \frac{1}{2} \left(\frac{D_g}{\delta_{cg}} \right)^2 \mathbf{R}_{cg\perp} \rightarrow \mathbf{R}_{cg\parallel} \gg \mathbf{R}_{cg\perp}, \quad (5.22)$$

$$\mathbf{C}_{cg\parallel} = 2 \left(\frac{\delta_{cg}}{D_g} \right)^2 \mathbf{C}_{cg\perp} \rightarrow \mathbf{C}_{cg\parallel} \ll \mathbf{C}_{cg\perp}, \quad (5.23)$$

onde, se considerou a condição geométrica $\mathbf{D}_g \gg \delta_{cg}$. Algumas considerações gerais do modelo podem ser traçadas: [1] a microestrutura tem grande influência na resistência e capacitância do contorno e [2] a análise do espectro deve resolver o problema do percurso da corrente pela eletrocerâmica. Na prática, tal informação significa que as propriedades físicas exibidas pelos contornos de grãos podem ser alteradas por fatores extrínsecos, tais como: atmosferas, tama-

nho de grão, fase líquida entre outros. Na Figura 5.43, deve-se supor, portanto, que os contornos possuem caráter isolante em relação aos grãos, tornando o caminho #1 o mais plausível na condução elétrica. O ajuste do gráfico de Nyquist foi de acordo com a associação em série das unidades RC (paralelo). Primeiramente, nota-se uma diferença nas capacitâncias obtidas, onde $C_g \sim 8$ pF e $C_{cg} \sim 0,2$ nF. Esses valores seguem compatíveis com as capacitâncias características dos grãos e contornos reportadas na literatura. (166) Outro exemplo é a cerâmica $x = 1,00$, cujo comportamento com a temperatura ($\sim 745, 778, 810$ e 837 K) é mostrado na Figura 5.45.

Figura 5.45- Gráfico de Cole-Cole a 745, 778, 810 e 837 K para a resistividade complexa (p , $\Omega\cdot\text{mm}$) da cerâmica de $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ ($x = 1,00$) sinterizada a 1500°C por 26 h. A seta azul indica a frequência de relaxação respectiva de cada contribuição: grão (g) e contorno (cg). Seguem sinalizados os valores das capacitâncias C_g e C_{cg} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme esperado, a impedância decresceu com a elevação da temperatura. As capacitâncias atribuídas, respectivamente, aos grãos e contornos foram obtidas via circuito equivalente do modelo *Brick-Layer*, sendo $C_g \sim 7$ pF e $C_{cg} \sim 74$ pF. Particularmente, é possível notar que as resistências dos grãos e contornos possuem ordens de grandeza próximas na temperatura 810 K. A espessura mínima (δ_{cg}) dos contornos de grão pode ser estimada manipulando-se as expressões anteriores para as capacitâncias dos grãos e contornos perpendiculares, ou seja,

$$\delta_{cg} \geq \frac{C_g}{C_{cg\perp}} \cdot \frac{D_g}{\epsilon_g}. \quad (5.24)$$

Com os valores $\epsilon_g \sim 48$ e $D_g \sim 8,8$ μm , tal espessura foi estimada em ~ 17 nm para a cerâmica $x = 1,00$. No geral, a ordem de grandeza deste valor é compatível com os resultados anteriores da literatura. (169) Ademais, a espessura assim obtida ilustra que a razão δ_{cg}/D_g vale $\sim 0,2\%$. Estruturalmente, os contornos de grãos são formados por um núcleo e uma camada externa de

até ~ 10 nm constituída por cargas espaciais. Logo, a grandeza δ_{cg} denota a soma das larguras de tal núcleo e dessa distribuição de cargas. (170) A Figura 5.46 representa o comportamento espectral da (a) resistividade complexa, (b) módulo elétrico, (c) capacitância (e fase angular) e (d) condutividade. De início, constata-se os picos da relaxação condutiva associados aos grãos (g) e contornos (cg), evidenciando uma diferença entre os respectivos tempos de relaxação: τ . Entretanto, a parte imaginária do módulo revela apenas um pico coincidente com a relaxação do grão (~ 778 K). Vale ressaltar que a intensidade do pico na parte imaginária da impedância é proporcional à $\mathbf{R}$, enquanto que tal intensidade guarda proporção inversa com $\mathbf{C}$ no espectro do módulo. (171) Assim, a ausência do pico da relaxação condutiva do contorno é justificada em termos do valor de sua capacitância: $C_{cg} \sim 10 C_g$. Ambos os processos relaxativos possuem ativação térmica, conforme variação da frequência de relaxação com a temperatura em (b).

Figura 5.46- Espectros de Bode da eletrocerâmica $x = 1,00$ (SCN), tal que (a) resistividade complexa (ρ , $\Omega \cdot \text{mm}$); (b) módulo elétrico ($\mathbf{M}$); (c) parte real da capacitância ($\mathbf{C}$, pF) e (d) parte real da condutividade (σ). O processo de ajuste demonstrou a ocorrência das contribuições dos grãos (g) e contornos (cg), nas temperaturas assinaladas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As observações anteriores foram atestadas nos espectros da capacitância (c) e condutividade (d). Por exemplo, os patamares das contribuições (cg e g) podem ser identificados no espectro da capacitância, ocorrendo igualmente no espectro da fase. Aqui, o patamar da capacitância é coincidente com o da fase ϕ , quando um comportamento quase-capacitivo ($\phi \sim 90^\circ$) ocorrer no sistema. O contorno também foi detectado no espectro da condutividade. A condutividade apresenta uma dispersão em frequência da forma $\sim A\omega^\alpha$, atuando em dois intervalos: baixa e alta frequência. Cada unidade $\mathbf{R}||\mathbf{C}$ contribui com a parcela $A\omega^\alpha$, conforme a Eq (5.1).

Portanto, a condutividade total dependerá de duas potências independentes atribuídas às contribuições dos grãos e contornos. Experimentalmente, duas curvaturas aparecem nos espectros (d), sendo tais ocorrências associadas a dois tempos de relaxação diferentes. Segundo Eq (5.2), a dispersão da condutividade possui análogo na permissividade pelo termo $B\omega^{\alpha-1}$. Assim, a condutividade em $\omega \rightarrow 0$ (dc), a frequência de relaxação e os parâmetros **A** e **B** ajustáveis de cada contribuição foram obtidos em termos da temperatura, Figura 5.47. Inicialmente, nota-se uma diferença na magnitude dos parâmetros **A** nas respostas dos grãos e contornos. O parâmetro **A_g** vale, minimamente, $5A_{cg}$, evidenciando que os contornos atuam bloqueando a passagem da corrente através dos grãos. O parâmetro **B_g** cresce com o aumento da temperatura, representando uma elevação da dispersão dielétrica em altas temperaturas. Nesse contexto, as energias de ativação dos processos condutivos nas regiões de **g** e **cg** foram estimadas a partir dos ajustes dos espectros de impedância. No grão, a energia determinada pela condutividade foi $(1,35 \pm 0,02)$ eV, similar àquela obtida por **f_m**: $(1,36 \pm 0,02)$ eV. Tal resultado evidencia um processo condutivo por transporte iônico (vacância de oxigênio) nos grãos. (126) Todavia, a energia do processo condutivo via contornos variou de 1,50 (E_{σ}) até 1,44 (E_f) eV, mostrando a propriedade do bloqueio parcial da corrente manifestada pelos contornos. Vale ressaltar que a diferença entre as energias dos processos condutivos, grãos e contornos, possui estreita relação com a existência de uma barreira Schottky, $e\Delta\phi(0)$, para transferência de vacâncias ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Figura 5.47- Na cerâmica $(1-x)BCN-xSCN$ ($x = 1,00$): (a) Parâmetros A_{cg} e B_{cg} com a temperatura T ; (b) Gráfico de Arrhenius para σ_{cg} e f_{cg} ; (c) Parâmetros A_g e B_g com a temperatura T e (d) Gráfico de Arrhenius para σ_g e f_g .

Fonte: Elaborada pelo autor.

De fato, os espectros de impedância da amostra $x = 1,00$ sinterizada a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostraram uma ação de bloqueio da passagem da corrente por parte dos contornos. Todavia, tal ação tende a diminuir com a elevação da temperatura. Fisicamente, o aumento da temperatura eleva a condutividade dos contornos, resultando no amortecimento do efeito do bloqueio. Em suma, a concentração de vacâncias na região das cargas espaciais tende a crescer com a temperatura, aumentando a condutividade do contorno. A diminuição do bloqueio pode ser acompanhada mediante coeficiente α_R , sendo tal dependente das resistências dos grãos e contornos de grãos:

$$\alpha_R = \frac{R_{cg\perp}}{R_g + R_{cg\perp}}. \quad (5.25)$$

Similarmente, define-se o coeficiente β_C dependente das capacitâncias dos grãos e contornos:

$$\beta_C = \frac{C_{cg\perp}}{C_g + C_{cg\perp}}. \quad (5.26)$$

A Figura 5.48 ilustra a dependência com a temperatura dos coeficientes α_R e β_C . Inicialmente, nota-se que o coeficiente β_C é mantido constante e igual a 0,92, exceto na temperatura 668 K. Todavia, o parâmetro α_R apresenta uma sensibilidade com a temperatura atribuída ao aumento da condutividade dos contornos. O efeito do bloqueio é desativado para temperaturas superiores a $\sim 745\text{ K}$ ($\alpha_R \leq 0,50$), dada a elevação da concentração de vacâncias ($V_O^{\bullet\bullet}$) nos contornos.

Figura 5.48- Dependência com a temperatura dos parâmetros α_R e β_C calculados dos espectros de impedância da amostra $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$ ($x = 1,00$), sinterizada a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 26 h. Constata-se que o efeito do bloqueio é desativado em temperaturas superiores a $\sim 745\text{ K}$, atribuída à elevação da concentração das vacâncias nos contornos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados das medidas elétricas reportados até aqui para a cerâmica $x = 1,00$ foram similares para os sistemas $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$, sendo $x \geq 0,50$. Resumidamente, as contribuições dos grãos e contornos ocorreram de forma separada, possibilitando a caracterização elétrica de

ambos os processos condutivos (**g** e **cg**). Entretanto, os espectros de impedâncias das amostras para $x \leq 0,30$ apresentaram apenas um arco no intervalo entre 673 e 838 K. Conforme discutido, em princípio, um arco de impedância significaria que o percurso #2 seria o mais provável para a passagem da corrente, vide Figura 5.44 (d). Todavia, tal fato denotaria que a resistência $R_{cg\parallel}$ seria diretamente proporcional ao tamanho médio de grão, ver Eq (5.18). Com o aumento de D_g , maior deverá ser a resistência dos contornos paralelos. Tal previsão, porém, não é confirmada nos espectros das cerâmicas de $(1-x)BCN-xSCN$, para $x \leq 0,30$, ver Figura 5.49. Uma segunda hipótese consiste em admitir uma sobreposição nos tempos de relaxação de ambos os processos (**g** e **cg**). (172) Porém, é improvável que essa coincidência se mantenha num amplo intervalo de temperatura. A abordagem mais plausível consiste em considerar o modelo paralelo, onde se considera uma unidade **R||C** para a descrição da resposta elétrica das cerâmicas.

Figura 5.49- Gráficos de Cole-Cole a 780 K para a resistividade complexa das amostras de $(1-x)BCN-xSCN$ ($x = 0,00$ e $0,30$) sinterizadas a 1500 °C por 26 h. A comparação entre esses espectros de impedância evidencia que a condutividade será maior quanto maior o tamanho médio de grãos, descartando o percurso #2 da Figura 5.44 (d).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Especificamente, a capacitância **C** remete à capacitância dos grãos C_g e **R** representa a resistência equivalente da associação em paralelo das resistências R_g e $R_{cg\perp}$. Então, a condutividade total dependerá da soma das condutividade σ_g e $\sigma_{cg\perp}$. Conforme Eq (5.17), a condutividade total dependerá linearmente com o tamanho de grão. Numericamente, tem-se a equação:

$$\sigma_T = \sigma_g + \left(\frac{D_g}{\delta_{cg}} \right) \sigma_{cg\perp}. \quad (5.27)$$

Assim, o aumento do tamanho de grão é acompanhado pela elevação da condutividade. (173) O problema é que a determinação das condutividades individuais fica comprometida, tornan-

do imperativo o conhecimento, por exemplo, da condutividade de uma amostra monocristalina (isoestrutural à cerâmica). Ou, alternativamente, avaliar a propriedade dielétrica de cerâmicas com diferentes tamanhos médios de grãos. Porém, pode-se supor que a condutividade total seja da ordem da condutividade do grãos, considerando-se os valores usuais da condutividade dos contornos ($\sigma_{cg} \sim 10^{-3} \sigma_g$). Em resumo, haverá uma similaridade nos valores das energias de ativação obtidas pelas condutividades σ_T e σ_g . Fisicamente, os cátions de Sr^{2+} atuam introduzindo defeitos que elevam a condutividade σ_g e tornam os contornos mais resistivos, segundo ilustração da Figura 5.50. Para $x \leq 0,30$, o coeficiente α_R é considerado nulo, pois a resistência do contorno atua paralelamente à resistência do grão. Assim, a desordem estrutural é considerada como o principal fator para o aumento da condutividade do grão. Finalmente, nota-se que o efeito de bloqueio é maior para $x \geq 0,90$. Pela Eq (5.24), a espessura mínima dos contornos, δ_{cg} , foi estimada para as amostras $x \geq 0,50$. Os resultados mostram que a espessura aumenta com o incremento de x , sendo 5 nm quando $x = 0,50$ e 17 nm para $x = 1,00$. Pode-se supor que esta elevação é ocasionada pelo alargamento da largura efetiva da camada de cargas espaciais.

Figura 5.50- (a) Evolução do coeficiente α_R com a introdução de x Sr para várias temperaturas e (b) Dependência da condutividade σ_g igualmente com x Sr e temperatura. É notório que o comportamento da condutividade tende a um patamar para $x \geq 0,50$, quando a resposta dos contornos passou a ser observada, regularmente, nos espectros.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Resumidamente, a largura efetiva (λ^*) depende das seguintes grandezas: permissividade ϵ_g , barreira Schottky $\Delta\phi(0)$ e a concentração de aceitadores nos grãos $c_\gamma(\infty)$. Precisamente,

$$\lambda^* = \left[\frac{2\epsilon_g}{e} \cdot \frac{\Delta\phi(0)}{c_\gamma(\infty)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.28)$$

onde, e denota a carga do elétron. Isto posto, a redução desta largura é inversamente proporcional ao aumento de concentração de aceitadores. (174) Outrossim, o decréscimo de λ^* dependerá da diminuição da barreira $\Delta\phi(0)$. Neste ponto, o aspecto intrínseco das propriedades físicas das cerâmicas de $(1-x)BCN-xSCN$ passa a ter maior relevância. Conforme discutido pela

espectroscopia Raman, a incorporação de Sr^{2+} na estrutura induz uma desordem estrutural nas cerâmicas. Ocorre que o ordenamento 1:2 é progressivamente reduzido, além de coexistir com o domínio 1:1. Estudos recentes mostram que os domínios 1:1 possuem estrutura de contornos em relação aos domínios 1:2. (82) Dada a diferença de distribuição de portadores/aceitadores em ambos os domínios (1:1 e 1:2), a condução iônica deve ter característica percolativa. (137) Portanto, pode-se supor que a desordem induz uma diminuição na energia de ativação do processo condutivo do grão. Nota-se que o presente sistema apresenta dois graus de complexidade bem definidos, ou seja, 1) grãos e contorno e 2) domínios ordenados no grão. Neste último, a correlação entre a razão $\Psi_{1:1}$ e a energia de ativação mostra a atuação dos domínios nas propriedades elétricas dos grãos, vide Figura 5.51. Tal razão $\Psi_{1:1}$ tenderá a 1 quando os domínios 1:1 forem predominantes na estrutura. De fato, a menor energia é alcançada se a razão assume valor máximo, corroborando as expectativas sobre o domínio 1:1 nas propriedades dielétricas.

Figura 5.51- Dependência com a variável $x \text{ Sr}$ da energia de ativação E_σ e da razão $\Psi_{1:1}$. A correlação entre essas grandezas evidencia que a coexistência de domínios atua no processo condutivo das cerâmicas: $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Particularmente, a razão $\Psi_{1:1}$ fora derivada dos espectros Raman coletados à temperatura ambiente (Figura 5.40).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.1 Conclusões parciais

Há evidências do processo percolativo nos grãos cerâmicos. Especialmente, o domínio 1:1 possui condutividade superior ao domínio 1:2. Entretanto, uma investigação mais detalhada deverá ser conduzida nos sistemas visando a obtenção da mobilidade μ e a da lei de escala. Porém, a avaliação das demais propriedades dielétricas terá maior impacto para determinação do papel dos íons de Sr^{2+} no desempenho de ressoadores do sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Portanto, o coeficiente de variação da permissividade com a temperatura (τ_ϵ ; ppm.K^{-1}) foi calculado

com base na capacitância a 1 MHz, conforme ilustrado na Figura 5.52. Interessante, as previsões sobre a mudança de sinal do τ_e são corroboradas, ocorrendo no intervalo $0,70 < x < 0,90$. Nota-se a ocorrência de um valor mínimo para τ_e em $x = 0,30$. Tais observações foram similares a outros trabalhos reportados na literatura. (163,175) Essa inversão de sinal corroborou as previsões teóricas confirmadas através do fator de tolerância na Figura 5.28. Estruturalmente, a distância $\langle A-O \rangle$ diminui com a incorporação do Sr^{2+} e, por conseguinte, induz uma instabilidade nos octaedros. Quando $0,30 \leq x \leq 0,50$, o sistema encontra-se na região mais instável, refletindo-se ainda nos valores da permissividade. O aumento da condutividade σ_g fora atribuído à coexistência de domínios 1:1 e 1:2 nas eletrocerâmicas $(1-x)BCN-xSCN$ (para $x \geq 0,30$). Quanto aos pós-calcinados, ficou evidente a transição estrutural $D_{3d}^3 \rightarrow C_{2h}^3$ quando $x \geq 0,70$. Essa transição origina-se nas inclinações octaédricas do sistema $a^0b^-b^-$, quando a coordenação no sítio A é reduzida pela substituição do $Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$, sendo prevista pela teoria de grupos.

Figura 5.52- Valores do coeficiente τ_e e da permissividade ϵ_g (a $\sim 838 \text{ K}$ e 1 MHz) em termos da introdução dos cátions $x \text{ Sr}$. Como previsto, a instabilidade estrutural eleva a magnitude do coeficiente térmico, correspondendo aos valores máximos da permissividade ϵ_g . O valor de x para a estabilidade ideal está na região entre 0,70 e 0,90.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Solução sólida $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)_3\text{Ca}_{1+y}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_9$: desordem pelos íons La^{3+}

zOs padrões de difração de raios X da solução sólida $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ estão mostrados na Figura 5.53 para $y = 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50$. Inicialmente, o deslocamento dos picos para baixos valores de espaçamento interplanar ocorre como consequência da substituição dos íons de Ba^{2+} pelo La^{3+} , cujo raio iônico é aproximadamente $1,36 \text{ \AA}$ (CN = 12). (39) Nota-se a progressiva evolução de pelo menos dois picos em torno de $\sim 18,4^\circ$ e $\sim 21,3^\circ$ com aumento do valor de y La. A amostra BCN foi indexada segundo a ficha ICDD#49-0425, sendo igualmente utilizada na indexação dos padrões da composição quando $y = 0,50$. Esta ficha, então, condiz com a estrutura cristalina da perovskita $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, de simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial O_h^5 ($Fm-3m$ ou #225) referente ao ordenamento 1:1. Tal ficha fora considerada por possuir as mesmas propriedades estruturais esperadas para o material: $0,50\text{BCN}-0,50\text{LCN} \equiv (\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$. Possíveis fases secundárias não foram detectadas via configuração experimental de coleta do padrão de difração de raios X. Conforme citado anteriormente, duas regiões do padrão são importantes, entre $\sim 31^\circ$ a 41° e $42,8^\circ$ a $43,6^\circ$, vide Figura 5.53.

Figura 5.53- Padrões de difração de raios X do pó calcinado de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ no intervalo 2θ entre 10° e 100° e $42,8^\circ$ a $43,6^\circ$ para os seguintes valores de y : 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(1\ 1\ 1)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No primeiro intervalo, evidencia-se o progressivo aparecimento de um pico em $\sim 35,5^\circ$ que se desloca para altos ângulos à proporção que os cátions de Ba^{2+} são substituído pelos de La^{3+} . Na segunda região, percebe-se uma alteração sutil no perfil do pico $(4\ 0\ 0)_c$ para valores de $y > 0,05$. O pico de difração em $\sim 35,5^\circ$ é indexado como $(3\ 1\ 1)_c$ referente à fase cúbica de

face centrada pertencente ao grupo espacial O_h^5 (#225). Tal fenômeno representa a progressiva perda do ordenamento estrutural 1:2 para 1:1, induzindo a desordem dos sítios Ca^{2+}/Nb^{5+} a longo alcance. (176,177) A transição estrutural reportada condiz com a mudança do perfil dos picos quando $y > 0,05$, ver detalhe da Figura 5.53. Em parte, tal transição é uma consequência da mudança da população dos cátions de Ca^{2+} e Nb^{5+} no sítio B, com aumento progressivo do cálcio, resultando num acréscimo da ligação $<B-O>$. Portanto, pelo menos dois fatores são a causa da transição de fase: a redução do volume dodecaédrico (AX_{12}) e o aumento da ligação B-O. Na literatura, resultados similares foram reportados para a composição $(1-y)BZN-yLZN \equiv (Ba_{1-y}La_y)_3Zn_{1+y}Nb_{2-y}O_9$, no qual a substituição dos íons de Ba^{2+} por La^{3+} induziu sucessivas transições de fase estruturais, cujo principal mecanismo residiu nas inclinações dos octaedros BO_6 . (177) Uma maneira alternativa de prevê essas transições estruturais reside na avaliação do fator de tolerância à medida que os cátions de Ba^{2+} são substituídos por La^{3+} (Figura 5.54).

Figura 5.54- Fatores de tolerância obtidos pela aproximação de ordem zero de V. M. Goldschmidt e pelo método BVS para o sistema $(1-y)BCN-yLCN$. As inclinações em fase e fora de fase (BO_6) devem ocorrer para $y \geq 0,30$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse ínterim, os fatores de tolerância (t) foram determinados para a solução sólida $(1-y)BCN-yLCN$, por duas abordagens, a saber, a aproximação de ordem zero de V. Goldschmidt e pelo método BVS através do *software* SPUDS. (44,153) Constata-se que as transições derivadas de inclinações octaédricas em fase e fora de fase estão localizadas no intervalo $y \geq 0,30$ e aquelas fora de fase para $0,10 < y < 0,30$, coincidindo, com a ocorrência do pico de difração $\sim 35,5^\circ$ ($3\ 1\ 1$)_c da fase cúbica de corpo centrado (O_h^5). Na Figura 5.55, as médias das distâncias A-O e B-O em função da quantidade y La seguem ilustradas, donde se conclui que as transições de fase estruturais do sistema com lantânio são conduzidas tanto pela acomodação desse no sítio A e pelo aumento do volume da cavidade octaédrica. Tais observações estão

respaldadas pela alteração do volume da cela unitária em função da concentração dos cátions de La^{3+} , conforme ilustrado na Figura 5.56. O volume foi calculado considerando-se a abordagem da cela pseudo-cúbica, na qual os picos de difração são indexados de acordo com uma estrutura cúbica de corpo centrado O_h^5 (#225) e 8 fórmulas por cela. Nota-se um comportamento não linear entre o volume da cela pseudo-cúbica e o valor de y La, sendo possivelmente devido à transição entre o ordenamento 1:2 para 1:1. Tal comportamento pode ser associado à possível concorrência entre os dois mecanismos discutidos previamente: a população dos íons de La^{3+} no sítio A (cavidade dodecaédrica – AO_{12}) e o aumento da cavidade octaédrica (BO_6).

Figura 5.55- Distâncias médias A-O e B-O para as composições $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Conclui-se que, neste sistema, as inclinações octaédricas são induzidas pela diminuição da cavidade AO_{12} e pelo crescimento da distância B-O, como consequência da introdução dos íons La^{3+} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos valores do volume da cela pseudo-cúbica, as densidades teóricas das soluções sólidas foram calculadas, conforme ilustrado na Figura 5.56. O comportamento da densidade teórica em função y La não apresentou uma dependência linear, todavia diminuindo com o acréscimo de y . Pode-se afirmar que esta não linearidade é igualmente uma consequência da concorrência entre os mecanismos de aumento da cavidade octaédrica BO_6 e a população do sítio A pelos íons de La^{3+} . Espera-se que este comportamento se mantenha para as propriedades físicas do sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Para confirmação de transições de fase, apresentaremos nas linhas seguintes os resultados obtidos na coleta dos espectros Raman à temperatura ambiente das composições com La^{3+} , cuja característica é uma transição de fase estrutural $\text{D}_{3d}^3 \rightarrow \text{O}_h^5$, ou seja, do ordenamento 1:2 para 1:1, conforme ilustrado pelos padrões de difração de raios X. Na Figura 5.57, os espectros Raman do sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ seguem ilustrados. Nota-se uma mudança contínua nos espectros com a incorporação dos cátions La^{3+} . Especificamente, o aumento na intensidade da banda em $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$ e a correspondente redução da

intensidade do pico em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$. Ainda, esses picos apresentaram um efeito de *redshift*. No intervalo $50\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$, constata-se a evolução do pico em torno de 107 cm^{-1} , com desvio para altos números de onda. Em geral, ocorre uma redução no número de picos do espectro Raman à medida que os íons de La^{3+} substituem os íons de Ba^{2+} . Este resultado está de acordo com a previsão da teoria de grupos, onde os graus de liberdade da amostra $y = 0,50$ seguem irreduzivelmente representados pelo grupo fator O_h . Pela Tabela 3.2, as bandas com atividade Raman e IV possuem as simetrias: $\Gamma_R = \text{A}_{1g} \oplus \text{E}_g \oplus 2\text{F}_{2g}$ e $\Gamma_{IV} = 4\text{F}_{1u}$, respectivamente. Então, quatro bandas deverão ocorrer no espectro Raman da amostra $y = 0,50$: $(\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$.

Figura 5.56- Valores para o volume da célula pseudo-cúbica ($\text{\AA}^3$) e densidade teórica (ρ_T ; $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) obtidos a partir dos padrões de difração de raios X da solução sólida $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Especificamente, percebe-se um total de três picos intensos centrados em ~ 115 , 416 e 760 cm^{-1} . Além disso, duas regiões apresentam picos de baixa intensidade: $140\text{-}380$ e $450\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ e um efeito na linha de base no espectro é nítido para $y \geq 0,30$. O espectro da amostra $y = 0,50$ guarda uma similaridade com aquele da perovskita $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ publicado por Dias et al. (178) Neste caso, a decomposição do espectro através de Lorentzianas atestou a existência de doze bandas e uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 (#12) foi proposta para indexar a célula unitária do sistema $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Constata-se ainda a possível coexistência das fases 1:1 e 1:2 para $y \geq 0,10$, dada a ocorrência do pico em $\sim 107 \text{ cm}^{-1}$ juntamente com as bandas em ~ 86 e 91 cm^{-1} da fase D_{3d}^3 . Além disso, o pico em $\sim 767 \text{ cm}^{-1}$, que tem a mesma intensidade daquele em $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$ ($y = 0,10$), suplanta a intensidade do banda $\text{A}_{1g}(4)$ para $y \geq 0,30$. Esse resultado nos permitiu concluir que a mudança na relação estequiométrica entre os cátions $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ é um fator considerável para desordem 1:2, pois o incremento de y induz a mudança da relação $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ de $1/2$ para $(1+y)/(2-y)$, reproduzindo resultados anterior-

res de Valdez-Ramírez para o sistema $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. (108) Os autores notaram uma transição da fase 1:2 (trigonal) para 1:1 (cúbica), à medida que a razão estequiométrica $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+} = 1/2$ foi alterada, mediante evolução dos picos em ~ 750 e 825 cm^{-1} , similarmente àqueles em ~ 773 e 819 cm^{-1} para a amostra BCN do presente estudo. Além disto, ambas as temperaturas de calcinação e sinterização são fatores contribuintes para cinética do ordenamento 1:2, conforme reportado nas Refs (78,86,109). Logo, pode-se afirmar que o aumento da intensidade da banda em $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$ é induzido, principalmente, pela alteração na estequiometria: $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$.

Figura 5.57- Espectros Raman à temperatura ambiente da solução sólida $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ no intervalo entre 50 e 850 cm^{-1} , onde duas regiões estão em destaque, a saber, $50-170 \text{ cm}^{-1}$ e $700-850 \text{ cm}^{-1}$. A seta de cor preta ilustra a evolução do pico Raman em torno de 107 cm^{-1} . Abreviatura: INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aspecto da transformação ocorrida na perovskita BCN à medida que os cátions Ba^{2+} são substituídos por La^{3+} segue ilustrado na Figura 5.58. Nesta figura, mapas de contorno ilustram o comportamento da intensidade normalizada dos espectros Raman em função de valores molares y La. A solução sólida $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ fora prioritariamente caracterizada pela alteração no ordenamento 1:2 para 1:1 como consequência da variação da relação $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$. Observa-se um intervalo de coexistência dos modos em ~ 773 e 819 cm^{-1} com intensidades aproximadamente iguais, além da intensificação do efeito de linha de base a partir do momento em que a intensidade Raman da banda em $\sim 773 \text{ cm}^{-1}$ suplantou aquela em 819 cm^{-1} . O fato anterior é também coincidente com o aparecimento e posterior evolução da banda em $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$, atribuído à fase cúbica, permitindo-nos atestar que o efeito de linha base e os picos Raman em ~ 107 e 773 cm^{-1} afirmam o modelo de Blasse et al, (124) a respeito da concorrência dos dois

domínios ordenados 1:1 e 1:2. Um ponto importante até agora não tratado reside na definição exata do grupo espacial da amostra $y = 0,50$, $\text{BaLaCaNbO}_6 \equiv 2 \times (\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$. De pronto, os modos em ~ 115 , 416 , 504 e 760 cm^{-1} são classificados, respectivamente, como: F_{2g} , F_{2g} , E_g e A_{1g} , segundo a atribuição para a perovskita $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, definida após cálculos de primeiros princípios. (94) Entretanto, um conjunto de pelo menos quatro bandas extras ocorreu no espectro Raman da composição $y = 0,50$, vide Figura 5.59. Conforme mencionado anteriormente, Dias et al (178) reportaram doze picos Raman no sistema $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Dada a similaridade entre ambos os espectros, é provável que uma distorção estrutural seja a causa do aparecimento de oito bandas para a composição $(\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$, assim ocorrido para a isoestrutura $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, sendo prevista pela análise dos fatores de tolerância (t).

Figura 5.58- Representação do mapa de contorno bidimensional para os espectros Raman à temperatura ambiente da solução sólida $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Abreviaturas: ELB, efeito de linha de base; INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Duas estruturas cristalinas reportadas na literatura são possíveis candidatas para indexação da cela unitária, a saber: monoclinica C_{2h}^3 (#12) e triclínica C_i^1 (#2). Pela teoria de grupos, doze bandas Raman ativas são esperadas para a cela monoclinica, vide Tabela A.2, comparativamente aos quarenta e oitos picos Raman da estrutura triclínica, conforme deduzido na Tabela A.1. Portanto, conclui-se que a fase monoclinica seja a mais apropriada para descrição da estrutura cristalina da composição $(\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{0,50})(\text{Ca}_{0,50}\text{Nb}_{0,50})\text{O}_3$. Quanto à vizinhança local dos cátions Nb^{5+} , tem-se agora uma redução da coordenação O_h para C_{2h} , sendo consequência do sistema de inclinação octaédrica a^0b^b . É provável que a distorção monoclinica seja localizada e coexista com a fase cúbica, explicando a assimetria do modo em $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$, vide Figura 5.59. Tal assimetria foi igualmente observada por Kiran et al para o modo de respiração A_{1g}

do sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{Mg,Ti})_{0,5}\text{O}_3$ e ajustada pela função Breit-Wigner-Fano, (95,179) oriundo da ressonância Fano que é uma variedade de espalhamento ressonante. Porém, essa assimetria não foi atribuída diretamente à desordem no sítio B do ordenamento 1:1 dos íons Mg^{2+} e Ti^{4+} . Em geral, constata-se que perovskitas duplas com cátions B'' na configuração d^0 possuem um perfil assimétrico para a banda A_{1g} , enquanto que, na configuração d^{10} , esse perfil é puramente lorentziano para composições $\text{Ln}(\text{B}',\text{B}'')\text{O}_3$, quando Ln representa os elementos terras raras e $\text{B}' = \text{Mg}$ ou Zn . (95) Similarmente, Blasse et al reportaram que a ordem estrutural ocorre em maior grau para cátions B'' na configuração d^{10} que para aqueles d^0 , (124) explicando parcialmente a assimetria da banda em $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$, pois os cátions Nb^{5+} possuem configuração d^0 .

Figura 5.59- Espectros Raman à temperatura ambiente para os sistemas $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ ($y = 0,00$) e BaLaCaNbO_6 ($y = 0,50$) em duas regiões, entre: (a) $65\text{--}465 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $490\text{--}840 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se uma clara redução na quantidade de picos, quando y varia de 0,00 a 0,50. Esta redução é condizente com a progressiva perda do ordenamento estrutural 1:2 para 1:1, como consequência da substituição dos íons Ba^{2+} por La^{3+} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

As propriedades morfológicas do sistema $(1-y)\text{BCN-}y\text{LCN}$ foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura, ver Figura 5.60. Constata-se uma pré-sinterização nas partículas e a formação de aglomerados. A introdução do La^{3+} induz um aumento no tamanho médio de partículas. Porém, nota-se a formação de precipitados nos grãos das amostras quando $y \geq 0,10$. Possivelmente, estes precipitados se referem a uma fase de hidróxido de lantânio. Ademais, as partículas possuem aspectos próximos a elipsoides, exceto as partículas precipitadas. Pela Figura 5.61, pode-se concluir que os precipitados interferem no valor do tamanho médio de partículas. Essa observação é respaldada pelo desvio padrão obtido nas amostras quando $y \geq 0,10$, com dispersão máxima em $y = 0,30$. As aglomerações podem chegar a tama-

nhos de até 2 μm . Vale destacar que a precipitação da fase secundária não havia sido observada pela difração de raios X, indicando que sua fração em peso é inferior a $\sim 2\%$. A morfologia dos precipitados assume a forma de agulha e, algumas vezes, retângulo. Finalmente, os pós da solução $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ foram compactados ($D \sim 7 \text{ mm} \times H \sim 2 \text{ mm}$) e sinterizados por 26 h a 1500°C . As caracterizações realizadas nestas amostras serão discutidas nas linhas seguintes.

Figura 5.60- Micrografias dos pós moídos do sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ obtidos a 1300°C por 2 h, sendo $y = 0,00$ (a); $0,02$ (b); $0,05$ (c); $0,10$ (d); $0,30$ (e) e $0,50$ (f). Ainda, aglomerações das partículas podem chegar até $\sim 2 \mu\text{m}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, as propriedades microestruturais das cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ seguem resumidas na Figura 5.62. Ademais, nota-se um crescimento no tamanho médio de grãos até $y = 0,30$, com definição gradativa dos contornos. Quando $y = 0,50$, todavia, constatou-se a formação de precipitações aciculares nas superfícies dos grãos. A anisotropia é um fenômeno recorrente nas microestruturas das cerâmicas. Nitidamente, não há áreas de fase líquida nos contornos de grão. Tal fato ilustra que a dificuldade da formação dessa fase pode ser associada, provavelmente, aos elevados pontos de fusão dos sistemas contendo lantânio. Então, a introdução do La^{3+} atua promovendo o crescimento dos grãos nas cerâmicas. As densidades colhidas pelo método de Arquimedes revelaram uma redução na porosidade total até $y = 0,30$, aumentando subitamente em $y = 0,50$, conforme Figura 5.63. O parâmetro D_g cresceu de $\sim 1,3 \mu\text{m}$ até $\sim 41 \mu\text{m}$, reduzindo para $\sim 29 \mu\text{m}$ ($y = 0,50$). Importante pontuar que ambas as curvas da porosidade e tamanho médio de grãos versus y possuem comportamentos opostos, corroborando resultados gerais do processo de densificação em materiais cerâmicos. (106) A precipitação detec-

tada na composição $y = 0,50$ será discutida na seção seguinte, porém, pode-se supor a segregação de um niobato de lantânio. Tais aspectos gerais das cerâmicas contendo La^{3+} serão interessantes para validação do modelo *Brick-Layer*. Antes, todavia, avaliaremos as propriedades estruturais exibidas pelas cerâmicas $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$: a coexistência dos domínios ordenados.

Figura 5.61- Dependência do tamanho médio de partículas e do desvio padrão em termos de y dos pós moídos do sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Apesar da segregação, pode-se atestar a ocorrência de um crescimento normal de grão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As cerâmicas do sistema sob investigação devem variar entre o domínio 1:2 (BCN) e o 1:1 ($y = 0,50$), sendo a coexistência manifestada quando $0,02 \leq y \leq 0,30$. Portanto, tal sistema permitiria separar, definitivamente, as contribuições isoladas para a condutividade elétrica dos grãos oriundas dos domínios 1:1 e 1:2. Novamente, a estratégia será avaliar o comportamento dos modos Raman entre 650 e 900 cm^{-1} . Potencialmente, a inclusão do La^{3+} diminuirá o valor do parâmetro $|\tau_e|$, passando próximo de zero. Assim, uma superposição das técnicas de espectroscopia Raman e impedância será utilizada no presente estudo objetivando isolar as propriedades dos domínios (1:1 e 1:2) no sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. A Figura 5.64 resume os padrões de difração das cerâmicas, contendo La^{3+} , sinterizadas a 1500°C por 26 h. Simplificadamente, os picos de difração foram indexados segundo a estrutura cúbica 1:1 (O_h^5). Conforme esperado, constata-se o aparecimento da reflexão $(1\ 1\ 1)_c$ a $\sim 18,5^\circ (2\theta)$ com o aumento do percentual de lantânio no sistema. Assim, a transformação $1:2 \rightarrow 1:1$ é reprodutível nas cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Factualmente, essa reflexão ocorre para $y \geq 0,02$. Vale frisar a ocorrência de um pico a $\sim 28,4^\circ$, possivelmente oriundo da segregação de um niobato de lantânio. Na Figura 5.62 (f), como mencionado anteriormente, observou-se a formação de precipitações nos grãos. Pode-se afirmar que, a longo alcance, as cerâmicas em questão possuem caráter cúbico quando $y \geq 0,02$. Visando um estudo detalhado sobre os aspectos locais da estrutura desse sistema,

espectros Raman foram coletados à temperatura ambiente conforme a Figura 5.65. Interessante, a configuração das bandas acima de 700 cm^{-1} é ligeiramente distinta daquela detectada nos pós obtidos a 1300 °C por 2 h. Tal resultado elucida que independente do sistema em questão, a coexistência dos domínios é uma realidade nas perovskitas contendo Ca^{2+} e Nb^{5+} , no sítio B.

Figura 5.62- Micrografias da superfície polida, coletadas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ tratadas a 1500 °C por 26 h, onde $y = 0,00$ (a); $0,02$ (b); $0,05$ (c); $0,10$ (d); $0,30$ (e) e $0,50$ (f).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro Raman da cerâmica $y = 0,50$ exibe um conjunto de quatro modos centrados em $\sim 116, 416, 505$ e 760 cm^{-1} . Conforme discutido previamente, tal composição possui estrutura cúbica O_h^5 (#225), com possível distorção monoclínica (C_{2h}^3). A decomposição da banda em $\sim 760\text{ cm}^{-1}$ revelou a ocorrência de duas Lorentzianas, elucidando que seu perfil assimétrico é decorrência da composição dos modos em ~ 746 e 767 cm^{-1} . Tal fenômeno não representa uma surpresa, pois a redução da simetria tende a aumentar a quantidade de picos Raman no ponto $\Gamma = 0$. Portanto, deve-se enfatizar que o sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ apresenta, claramente, uma coexistência de domínios 1:1 e 1:2 para $0,02 \leq y \leq 0,30$. Na BCN, a intensidade da banda centrada em $\sim 761\text{ cm}^{-1}$ (1:1) é aproximadamente 2,7% daquela centrada em $\sim 821\text{ cm}^{-1}$ (1:2), ilustrando uma quase totalidade da estrutura trigonal D_{3d}^3 . Ademais, a amostra $y = 0,50$ possui domínios com caráter 1:1. O conjunto de resultados abordados até aqui mostram que a coexistência de domínios 1:1 e 1:2 é devidamente sintonizável pelas condições de sinterização (temperatura e tempo), substituição parcial de cátions no sítio A e variação da razão Ca/Nb . Pode-se afirmar que o fenômeno da coexistência é algo não desprezível para o controle de inúmeras

propriedades físicas e químicas nas perovskitas complexas. Neste trabalho, a resposta vibracional foi a principal ferramenta na verificação dos domínios. Não há elementos, entretanto, que permitam a extensão desta ferramenta para outros sistemas similares ao $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, principalmente pela ausência de dados na literatura sobre os espectros Raman de estruturas parcialmente ordenadas. Conforme literatura, domínios são bem detectados via microscopia eletrônica de transmissão, encarecendo sensivelmente o estudo detalhado da desordem estrutural. (83)

Figura 5.63- Comportamento da porosidade total e do tamanho médio de grão (D_g) variando com a incorporação dos íons de La^{3+} nas cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Constatou-se que D_g varia de $\sim 1,3 \mu\text{m}$ até $41 \mu\text{m}$ ($y = 0,30$), reduzindo para $\sim 29 \mu\text{m}$, quando $y = 0,50$. O comportamento inverso a esse foi detectado para a porosidade total.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estudos recentes em sistemas contendo grafeno elucidaram a natureza do alargamento da banda 2D no espectro Raman. Factualmente, deformações de nanodomínios tendem a limitar o transporte dos portadores de carga. Neumann et al ilustraram o papel da inomogeneidade na deformação em nanoescala da estrutura do grafeno. (180) Utilizando-se a largura da banda 2D, foi possível estimar o grau de deformação planar do grafeno. Na prática, tais deformações poderiam ser monitoradas *in situ* durante a fabricação dos dispositivos eletrônicos, assegurando a qualidade e reprodutibilidade dos sistemas. Normalmente, mudanças na posição e largura dos modos Raman são atribuídas ao [1] confinamento de fônons; [2] deformações estruturais; [3] defeitos; [4] relaxação de fônons e [5] tamanho de partícula. (181) Nos sistemas investigados nesta tese, poder-se-ia considerar variações nos modos Raman induzidos por deformações nos domínios, além de variações no seu comprimento de correlação. (182) Resumidamente, os domínios 1:1 e 1:2 deformar-se-iam reciprocamente, afetando a resposta espectral das cerâmicas. Ao menos qualitativamente, a relação das intensidades dos picos entre 700 e 900 cm^{-1} nos permitiu avaliar a dinâmica dos domínios ordenados. Porém, apenas essa análise é insuficien-

te para a caracterização precisa dos domínios pela espectroscopia Raman. Em paralelo ao grafeno e conforme observado anteriormente, a coexistência de domínios atua na mobilidade dos portadores e, portanto, na condutividade elétrica oriunda dos grãos. Em futuras investigações, uma teoria consolidada a este respeito seria útil no monitoramento de sistemas para aplicações como ressoadores e antenas, operando em microondas, e eletrólitos para condução de prótons.

Figura 5.64- Padrões de difração de raios X das cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ no intervalo 2θ entre 10° e 100° e $42,8^\circ$ a $43,9^\circ$ $(4\ 0\ 0)_c$ para os seguintes valores de y : 0; 0,02; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(2\ 0\ 0)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$. Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme discutido, a condutividade elétrica e a permissividade representam observáveis físicos importantes para avaliação da coexistência dos domínios. Na condutividade, sabe-se que seu valor é dependente da mobilidade (μ), segundo a equação: $\sigma_g = (e c_i V_m^{-1}) \mu$. Interessante, a mobilidade e a concentração dos defeitos (c_i) dominam a abordagem microscópica do processo condutivo nos grãos cerâmicos. A mobilidade será dependente, assim, da coexistência dos domínios ordenados. Por sua vez, a concentração c_i dependerá da definição do conjunto de defeitos do sistema. Nas cerâmicas avaliadas, vacâncias de oxigênio obtidas em elevadas temperaturas representam os defeitos pontuais mais comuns. Outrossim, a substituição parcial do Ba^{2+} por La^{3+} é eletricamente compensada pela acréscimo do Ca^{2+} (opostamente ao Nb) na estrutura. No grão, a concentração de defeitos é dependente da posição: r , segundo a descrição das cargas espaciais. (143) No limite dos contornos, a concentração reduz ordens de grandeza, elucidando a razão física da observação experimental, onde $\sigma_{cg} \sim 10^{-3} \sigma_g$. No interior, porém, a concentração é mantida constante: $c_i(\infty)$. Para Du et al, (137) a inhomogeneidade na distribuição dos domínios ordenados nos grãos induz um processo condutivo com característica perco-

lativa. Mais uma vez, demonstra-se que um modelo/teoria para a avaliação dos domínios ordenados pela espectroscopia Raman é uma necessidade básica no âmbito das cerâmicas ordenadas. Nas próximas linhas, os resultados da caracterização dielétrica serão apresentados e discutidos à luz da espectroscopia de impedância. Inicialmente, a permissividade dielétrica fora determinada à temperatura ambiente no intervalo entre $\sim 10^6$ até 10^9 Hz. Então, os espectros de impedância foram obtidos entre $\sim 0,5$ e 10^6 Hz com temperatura entre ~ 668 até 835 K.

Figura 5.65- Espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ no intervalo entre 50 e 950 cm^{-1} , onde duas regiões estão em destaque, a saber, $75-145\text{ cm}^{-1}$ e $725-875\text{ cm}^{-1}$. Abreviatura: INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.66 representa a dependência da perda dielétrica ($\sim 2 \times 10^7$ Hz) e da permissividade relativa com a variação de y La. Nota-se um crescimento na permissividade quando $y = 0,02$, decaindo na sequência para $y \geq 0,05$. Paralelamente, os valores da tangente cresceram no intervalo entre $0,02$ e $0,30$. De novo, o aumento da perda segue intimamente associado aos maiores valores de permissividade. Opostamente às cerâmicas contendo Sr^{2+} , uma sobreposição dos valores máximos, das respectivas curvas, não fora detectada. A permissividade denota um valor médio ao longo do espectro da permissividade no intervalo em questão, isto é, trata-se de um sistema não dispersivo. Factualmente, o presente resultado comprova a existência de uma instabilidade estrutural oriunda da coexistência dos domínios $1:1$ e $1:2$, além de possíveis inclinações octaédricas ($a^0b^+b^-$) na estrutura cúbica O_h^5 ($1:1$). Como já efetuado anteriormente, uma decomposição detalhada dos modos no intervalo $725-875\text{ cm}^{-1}$ foi realizada nos espectros Raman da Figura 5.65 (ver detalhe). Na sequência, os parâmetros, posição e largura, da banda em $\sim 821\text{ cm}^{-1}$ foram determinados em termos de y La, conforme a Figura 5.67. Consta-se

uma semelhança nos comportamentos da permissividade e da posição (modo A_{1g}). Interessante, a correlação da ligação Nb–O com a constante dielétrica manifesta-se novamente, evidenciando a universalidade das propriedades do modo interno A_{1g} na caracterização do desempenho de ressoadores dielétricos baseados em perovskitas complexas (ordenadas e desordenas).

Figura 5.66- Dependência com a variável y La da perda dielétrica $\tan \delta$ e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Constata-se que tais grandezas atingem um ponto de máximo para $y = 0,02$. A tangente de perdas foi coletada em $f \sim 2 \times 10^7$ Hz, enquanto ϵ_g denota a média no intervalo entre 10^6 até 10^9 Hz.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A largura, contudo, apresentou um comportamento contrário ao detectado para a perda dielétrica: a ocorrência de um intervalo ($0,02 \leq y \leq 0,30$) de valores mínimos para largura. Tal fato, conforme abordado previamente, é contrário às expectativas, dado o comportamento das perdas. Assim, pode-se supor que os domínios 1:1 devem atuar mais ativamente na dissipação microscópica da energia elétrica nas cerâmicas contendo lantânio. Todavia, o comportamento da permissividade, bem como da perda, foi condizente com resultados anteriormente reportados para o sistema $(1-y)\text{BZN}-y\text{LZN}$. (176) Não podemos, porém, descartar os efeitos extrínsecos atuando nas propriedades elétricas, ver Figura 5.63, considerando-se a grande variação no tamanho médio de grão. Logo, medidas de impedância foram conduzidas nas cerâmicas contendo lantânio visando a caracterização das contribuições dos grãos e contornos para a resposta elétrica dos mesmos. Resumidamente, observou-se que somente os espectros de impedância das composições $y = 0,05$ e $0,10$ elucidaram contribuições distintas dos grãos e contornos para a resposta elétrica. Nas composições restantes, detectou-se apenas um arco de impedância nas condições experimentais (intervalos: frequência e temperatura) já mencionadas. A Figura 5.68 traz o gráfico de Nyquist (a 720 K) para a impedância da amostra $y = 0,10$. Constata-se, então, a contribuição dos grãos ($C_g \sim 8$ pF) e dos contornos ($C_{cg} \sim 0,1$ nF), após aplicação do mode-

lo *Brick-Layer*. Aqui, verificou-se que a espessura do contorno (δ_{cg}) é ~ 16 nm, considerando-se $D_g \sim 10.8 \mu\text{m}$ (quando $y = 0,10$). Tal resultado concorda com os valores típicos da espessura do contorno encontrados na literatura. (143) Portanto, os ajustes matemáticos permitiram a determinação das resistências e capacitâncias das nano/microrregiões (**cg/g**). Então, as energias de ativação foram devidamente obtidas, respectivamente, conforme será analisado a seguir.

Figura 5.67- Evolução com o valor de $y \text{ La}$ da largura e da posição da banda A_{1g} ajustadas a partir dos espectros Raman das cerâmicas de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Conforme discutido, há uma concordância parcial entre as propriedades dielétricas e os parâmetros desse modo atribuído ao movimento de respiração simétrica dos octaedros NbO_6 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A aplicação da espectroscopia de impedância (no contexto das eletrocerâmicas) possui um significado muito além da determinação da energia de ativação. Nos sistemas com propriedades para detecção gasosa, somente os contornos respondem mediante variação da resistência elétrica. (183) Interessante, a interação entre as cargas espaciais dos contornos **cg** e as moléculas dos gases constitui o objeto de interesse das investigações. Igualmente, eletrólitos para células a combustível são estudados objetivando o detalhamento dos defeitos da estrutura cristalina. Ademais, a influência dos tamanhos de grãos pode ser perfeitamente avaliada mediante modelo *Brick-Layer*. (184) Além dos aspectos experimentais, há um interesse da comunidade internacional na descrição da relaxação dielétrica na matéria condensada. (185) Apesar dos trabalhos seminais assinados por P. Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami e Kohlrausch-Williams-Watts, uma teoria, elementar e geral, para a relaxação dielétrica persiste como uma lacuna importante em sistemas de muitos corpos. Em 1977, então, Jonscher propôs uma lei universal para a dispersão dielétrica, após análise minuciosa das propriedades dielétricas de isolantes e semicondutores. (139) Resumidamente, esta lei considera uma dispersão em baixa frequência no espectro da permissividade, ver Eq (5.2). Nas amostras aqui investigadas,

tal dispersão mostrou-se recorrente num amplo intervalo de temperatura. Todavia, não proporemos modelos visando contribuições teóricas no âmbito da lei universal de Jonscher. O objetivo específico dessa tese consiste na determinação dos parâmetros resistência e capacitância, num intervalo arbitrário de temperatura, conforme Figura 5.69. Na composição $y = 0,10$, nota-se o comportamento típico: a transição dielétrico $\rightarrow$ semicondutor para elevadas temperaturas. Assim, a resistividade decresce com o aumento da temperatura do banho térmico, mostrando a existência de um processo termicamente ativado (com uma energia de ativação característica).

Figura 5.68- Gráfico de Nyquist (= Cole-Cole) a 720 K para a resistividade complexa (p , $\Omega \cdot \text{mm}$) da cerâmica de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ ($y = 0,10$) sinterizada a 1500°C por 26 h. A seta azul indica a frequência de relaxação respectiva de cada contribuição, isto é, grão g e contorno cg . Seguem sumarizados os valores das capacitâncias C_g e C_{cg} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo supracitado, há dois níveis de complexidade intrínsecos no processo condutivo intragranular das cerâmicas investigadas. O primeiro nível consiste na percolação dos portadores de carga entre os domínios coexistentes 1:1 e 1:2. Neste caso, a espectroscopia Raman torna-se uma ferramenta primorosa na detecção das bandas no intervalo $725\text{-}875\text{ cm}^{-1}$. Quanto ao segundo nível, consideramos as vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) como os portadores induzidos em condições de alta temperatura. Nas linhas seguintes, detalhes espectroscópicos do comportamento elétrico da cerâmica $y = 0,10$ serão discutidos, a começar pela Figura 5.70 (a-b), onde os espectros de impedância (partes: real e imaginária) e do módulo (parte: imaginária) seguem resumidos, respectivamente. É claro um perfil assimétrico da parte imaginária da impedância, consequência da proximidade entre as relaxações condutivas dos grãos e contornos. Ademais, há um acordo entre a relaxações condutivas determinadas pela impedância e módulo, caso dos grãos. Nas partes (c-d), o comportamento dispersivo da capacitância e condutividade corrobo-

ra a resposta dielétrica universal (Jonscher). Na capacitância, observa-se ainda o aparecimento de dois patamares (**c** e **cg**), além de possível polarização interfacial nos eletrodos. Interessante ressaltar que a dispersão (ω^α : condutividade e $\omega^{\alpha-1}$: permissividade) ocorre independentemente para cada contribuição de grão e contornos. Logo, uma expressão mais geral para a condutividade elétrica considera dois termos, $A\omega^\alpha$, modificando a Eq (5.1). Pode-se confirmar, analiticamente, que tal prerrogativa é consequência do modelo da Figura 5.44 (d) (#1). Como citado, o circuito da Figura 5.16 carrega as informações fundamentais sobre o comportamento dispersivo do material, sendo o elemento de fase constante responsável majoritário por tal dispersão.

Figura 5.69- Gráfico de Cole-Cole a 743, 774, 808 e 834 K para a resistividade complexa (ρ , $\Omega \cdot \text{mm}$) da cerâmica de $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$ ($y = 0,10$) sinterizada a 1500°C por 26 h. A seta azul indica a frequência de relaxação respectiva de cada contribuição: grão (g) e contorno (cg). Seguem sinalizados os valores das capacitâncias C_g e C_{cg} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Factualmente, o expoente $(i\omega)^\alpha$ da impedância-CPE descreve a dispersão nos espectros da condutividade e permissividade. Tal declaração é contundente e encontra respaldo, como:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + \lambda Q \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \omega^\alpha, \quad (5.29)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_g + \lambda Q \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \omega^{\alpha-1}, \quad (5.30)$$

onde, os termos Q/α denotam os parâmetros característicos do CPE e λ representa o parâmetro geométrico da amostra. Nesse ínterim, os parâmetros dispersivos **A** e **B** são resumidos, como:

$$A = \lambda Q \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right), \quad (5.31)$$

$$B = \lambda Q \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right). \quad (5.32)$$

Na literatura, porém, algumas práticas no ajuste numérico dos espectros levam à redundâncias e inconsistências. Uma inconsistência reside no ajuste da impedância como sendo: um circuito constituído por uma associação paralelo entre um resistor e um CPE. Tal abordagem necessita da definição de uma capacitância efetiva, dependente de $\mathbf{R}$, $\mathbf{Q}$ e α . Contudo, quando empregado o modelo da Figura 5.16, a permissividade na saturação ϵ_g (ou $\mathbf{C}_g$) ocorre naturalmente nas deduções, ver Eq (5.30). Quanto à redundância, muitos autores costumam ajustar os espectros da impedância independentemente do espectro da condutividade, ignorando a correlação entre os parâmetros dispersivos ($\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$) e os dados ajustados $\mathbf{R}$, $\mathbf{Q}$ e α . Logo, pode-se confirmar que há importantes caminhos no âmbito da espectroscopia de impedância para avaliações teóricas.

Figura 5.70- Espectros de Bode para eletrocerâmica $y = 0,10$, tal que: (a) resistividade complexa (ρ , $\Omega\cdot\text{mm}$); (b) módulo elétrico ($\mathbf{M}$); (c) parte real da capacitância ($\mathbf{C}$, pF) e (d) parte real da condutividade (σ). O processo de ajuste demonstrou a ocorrência das contribuições dos grãos ($\mathbf{g}$) e contornos ($\mathbf{cg}$), nas temperaturas assinaladas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas eletrocerâmicas, devemos supor a dispersão das contribuições de grãos/contornos, independentemente, garantindo a correta caracterização dos seus comportamentos. Concomitantemente, os ajustes permitiram a obtenção da condutividade σ_0 e a frequência de relaxação $\mathbf{f}_m$ (para: $\mathbf{g}$ e $\mathbf{cg}$) em termos da temperatura do sistema, ver Figura 5.71. Nas partes (a-b), constata-se a dependência com a temperatura dos parâmetros dispersivos (para $\mathbf{cg}$) e os gráficos de Arrhenius para σ_0 e $\mathbf{f}_m$. Particularmente, tal análise resume-se ao sistema $y = 0,10$. As energias de ativação foram 1,25 (E_σ) e 1,41 (E_f) eV. Conforme mencionado, diferenças nos valores das energias costumam ser atribuídas às cargas espaciais distribuídas nos contornos $\mathbf{cg}$. Nas partes (c-d), analisamos os resultados dos ajustes pertinentes à resposta elétrica dos grãos. Constata-

se uma concordância entre as energias de ativação: 1,20 (E_σ) e 1,21 (E_f) eV. Este ponto corrobora a prerrogativa anterior sobre o portador iônico (vacâncias) como majoritário no processo condutivo intragranular. Quanto aos parâmetros dispersivos, A_{cg} é sempre maior que o correspondente A_g , ilustrando que os contornos não mais atuam como bloqueio total. A avaliação do fenômeno de bloqueio possui grande relevância quando os grãos cerâmicos são nanométricos, pois a resistência dos contornos é inversamente proporcional ao tamanho dos grãos: Eq (5.17). Ademais, o comportamento da permissividade com a temperatura será estudado, como segue.

Figura 5.71- Na cerâmica (1-y)BCN-yLCN ($y = 0,10$): (a) Parâmetros A_{cg} e B_{cg} com a temperatura T ; (b) Gráfico de Arrhenius para σ_{cg} e f_{cg} ; (c) Parâmetros A_g e B_g com a temperatura T e (d) Gráfico de Arrhenius para σ_g e f_g .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.72 mostra a dependência da permissividade e do parâmetro τ_ϵ com y . Constatase que tais grandezas possuem comportamentos opostos entre si. Interessante, a permissividade ϵ_g a 1 MHz descreve curva similar àquela determinada no intervalo, entre $\sim 10^6$ até 10^9 Hz (Figura 5.66). Quanto ao parâmetro τ_ϵ , nota-se a inversão do sinal para $y \geq 0,30$. Na região de coexistência dos domínios ($0,02 \leq y \leq 0,10$), a instabilidade estrutural deve ser a razão fundamental da variação detectada em τ_ϵ . Como evidência, o comportamento da largura do modo A_{lg} (Figura 5.67) guarda semelhanças com a curva τ_ϵ versus y La. Portanto, algumas observações merecem destaque: [1] coexistência de domínios ordenados induz instabilidades estruturais e [2] instabilidades induzem uma elevação da permissividade e redução do τ_ϵ . Geralmente, tais instabilidades são atribuídas às inclinações octaédricas nas perovskitas. Contudo, deve-

se considerar uma descrição mais geral, onde a instabilidade será governada tanto pela coexistência dos domínios, quanto por inclinações. Esta hipótese é corroborada pela equação abaixo:

$$\tau_{\varepsilon} = \frac{(\varepsilon_g - 1)(\varepsilon_g + 2)}{3\varepsilon_g} \cdot (A + B + C), \quad (5.33)$$

onde, A denota a dependência da polarizabilidade com a temperatura, B e C atestam efeitos da expansão volumétrica ($B + C \approx 0$). (186) Para Colla et al, (149) o coeficiente A guarda dependência majoritária com a estrutura cristalina, desprezando a composição química. Então, fatores que modificam as propriedades estruturais (e.g. inclinação octaédrica e domínios) deverão desempenhar papel relevante no módulo/sinal do parâmetro τ_{ε} , conforme elaboramos até aqui.

Figura 5.72- Valores do coeficiente τ_{ε} e da permissividade ε_g (a ~ 835 K e 1 MHz) em termos da introdução dos cátions y La. Como previsto, a instabilidade estrutural eleva a magnitude do coeficiente térmico, correspondendo aos valores máximos da permissividade ε_g . O valor de y para a estabilidade ideal está na região entre 0,10 e 0,30.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, a condutividade σ_g das composições (1-y)BCN-yLCN foram determinadas no intervalo de temperatura entre 668 e 835 K, além do coeficiente α_R . Devemos assinalar que este coeficiente fora considerado nulo para todas as composições, excetuando $y = 0,05$ e 0,10. Nestas amostras ($\alpha_R \neq 0$), o bloqueio é apenas parcial, ver Figura 5.73 (a). Na parte (b), observa-se a dependência da condutividade σ_g com a incorporação dos íons de La^{3+} , para diferentes temperaturas. É possível notar um valor máximo da condutividade para $y = 0,05$, pois a curva apresenta um perfil de um pico assimétrico centrado em $\sim 0,05$. Novamente, a coexistência de domínios 1:1 e 1:2 é um ponto fundamental nesses sistemas, ver Figura 5.74. O ponto mínimo da energia de ativação corresponde à situação em que a razão $\Psi_{1:1} \sim 0,6$. Logo, a interpretação do fenômeno é a seguinte: materiais com apenas ordem 1:1 e 1:2 possuem baixa condutividade, porém diferentes. Usualmente, ressoadores baseados em perovskitas ordenadas 1:1 possu-

em perdas dielétricas superiores àsquelas de perovskitas 1:2. (7) Nesse ínterim, a engenharia de domínios torna-se um ferramenta importante para sintonização da perda dielétrica ou condutividade, sendo esta imprescindível em condutores protônicos, conforme tratado anteriormente.

Figura 5.73- (a) Evolução do coeficiente α_R com a introdução de $y \text{ La}$ para várias temperaturas e (b) Dependência da condutividade σ_g igualmente com $y \text{ La}$ e temperatura. É notório que o comportamento da condutividade tende a um patamar para $y \geq 0,05$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.74- Dependência com a variável $y \text{ La}$ da energia de ativação E_σ e da razão $\Psi_{1:1}$. A correlação entre essas grandezas evidencia que a coexistência de domínios atua no processo condutivo das cerâmicas $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$. Particularmente, a razão $\Psi_{1:1}$ fora derivada dos espectros Raman coletados à temperatura ambiente (Figura 5.65).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.1 Conclusões parciais

Nos pós, a transição trigonal (D_{3d}^3) $\rightarrow$ cúbica (O_h^5) fora notada pelo surgimento de um pico centrado em $(2\theta) \sim 35,5^\circ$, indexado como $(3 \ 1 \ 1)_c$. Distorções monoclinicas na fase cúbica da amostra BaLaCaNbO_6 foram atribuídas à inclinação octaédrica. Outrossim, verificou-se a coexistência de ambas as fases trigonal e cúbica na solução: $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$, para $y \leq 0,30$. Nas cerâmicas, confirmou-se uma região de instabilidade em $0,02 \leq y \leq 0,10$, refletindo-se no

coeficiente τ_e e na permissividade. Sumariamente, os resultados elucidam que as propriedades elétricas oriundas dos grãos são influenciadas pela coexistência dos domínios, além da distorção estrutural como as inclinações octaédrais. Outro ponto é que há um entrave entre o desenvolvimento de ressoadores termicamente estáveis e, ao mesmo tempo, com alta permissividade, conforme resultados abordados até aqui. Na próxima seção, a cerâmica BaLaCaNbO_6 será estudada em detalhes, focando no aspecto estrutural e microestrutural para aplicação em MW.

5.4 Sistema BaLaCaNbO₆: otimização e propriedade

A Figura 5.75 ilustra os resultados da termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (CED) para a mistura seca a 80 °C por 24 h dos precursores utilizados: BaCO₃, La₂O₃, CaCO₃ e Nb₂O₅. Esse experimento foi realizado mediante uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e no intervalo entre 25 até 1325 °C. No perfil, nota-se três zonas de perda localizadas nos intervalos: 285-375 °C, 400-550 °C e 600-1000 °C. Vale salientar que o La₂O₃ possui caráter higroscópico, absorvendo umidade e, posteriormente, convertendo-se em hidróxido de lantânio. (187) Portanto, tal óxido foi tratado previamente a 950 °C por 12 h. A perda inicial é atribuída não apenas à eliminação de resíduos oriundos da homogeneização, (117) todavia contabiliza a conversão do La(OH)₃ em LaOOH (pico endotérmico a ~ 330 °C). Ainda, a segunda perda denota a conversão do LaOOH em La₂O₃ (pico a ~ 505 °C). Na última região, inicia-se a decomposição dos carbonatos e sucessiva liberação do CO₂, contabilizando uma perda total de ~ 17,1% em 985 °C. Considerando-se que o La₂O₃ anteriormente tratado retorna à sua fase inicial de La(OH)₃, durante a mistura, a perda em 985 °C deve ser subtraída daquela associada à conversão La(OH)₃ → La₂O₃ (~ 2,6% em 505 °C), objetivando isolar a contribuição da liberação do CO₂. Logo, a perda em 985 °C será convertida em 14,5%, afirmando o valor teórico de 14,8%. Outros dois eventos ocorreram nas temperaturas de ~ 710 e 830 °C.

Figura 5.75- Perfis de perda de massa (TG) e calorimetria exploratória diferencial (CED) da mistura seca a 80 °C por 24 h. Os números de 1 a 5 destacam a ocorrência dos seguintes eventos: (1) decomposição de resíduos orgânicos e conversão La(OH)₃ → LaOOH; (2) transição do LaOOH → La₂O₃; (3) perda associada à decomposição dos carbonatos e da liberação do CO₂; (4) transição de fase do BaCO₃ e (5) temperatura da formação do BLCN.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sucintamente, os eventos supracitados são referentes à liberação do CO₂ no composto CaCO₃ e à transição do BaCO₃, da fase α → β, respectivamente. Em 985 °C, nota-se a produ-

ção do composto BaLaCaNbO_6 (BLCN), pois a perda corrigida ($\sim 14,5\%$) é muito próxima do porcentual teórico ($\sim 14,8\%$) de CO_2 na mistura estequiométrica entre BaCO_3 , La_2O_3 , CaCO_3 e Nb_2O_5 . A estabilidade do processo de perda de massa é atingida para temperaturas acima de 985°C , coincidindo com um pico exotérmico em 985°C no perfil de CED. Conforme constatado previamente, o tratamento a 1300°C por 2 h da solução $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$, $y \geq 0,10$, induz a precipitação do hidróxido de lantânio. Para evitar esta segregação, a mistura foi submetida a duas etapas sucessivas de calcinação: 1100°C e 1200°C por 2 h. Então, os pós resultantes foram caracterizados pelas técnicas: difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Logo, a Figura 5.76 representa os padrões de difração da composição BLCN após as etapas de calcinação. Nota-se uma redução na intensidade dos picos atribuídos à fase de hidróxido de lantânio (ICDD#36-1481) entre o primeiro e o segundo tratamentos. Os índices representam as reflexões próprias da fase cúbica O_h^5 . O aparecimento desta fase denota a precipitação do La_2O_3 durante o tratamento térmico. Portanto, tal óxido será transformado em hidróxido à temperatura ambiente, dada sua higroscopicidade. Para elucidar o evento anterior, o pó recalcinado foi submetido a medidas de difração de raios X *in situ*, vide Figura 5.77.

Figura 5.76- Padrões de difração de raios X da composição BLCN: primeiro tratamento a 1100°C por 2 h e a recalcinação a 1200°C por 2 h. Os picos de baixa intensidade localizados na região 2θ $18-22^\circ$, referentes à supercelas ordenada 1:1, seguem ilustrados no detalhe. Fase secundária identificada foi o hidróxido de lantânio (♦).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A varredura no intervalo entre 298 e 1073 K demonstrou a transformação do hidróxido de lantânio em La_2O_3 (ICDD#73-2141). Nota-se que os picos do hidróxido desaparecem entre as temperaturas 373 e 573 K . Ademais, os picos da fase do óxido de lantânio ocorrem a partir de 773 K , corroborando os resultados das técnicas de TG e CED. Como resultado da expansão da cela unitária, os picos da fase cúbica (BLCN) mostraram desvios para baixos ângulos, con-

forme elevação da temperatura. O parâmetro de rede obtido a ~ 298 K vale $(8,360 \pm 0,002)$ Å, sendo tal valor alterado para $(8,426 \pm 0,002)$ Å a ~ 1073 K. Importante salientar que a dependência do parâmetro de rede com a temperatura é linear, sendo o coeficiente angular da ordem de $\sim 8,6 \times 10^{-5}$ Å.K⁻¹. Não há evidências de transições estruturais induzidas pela temperatura. Conforme previamente discutido, é possível que a fase cúbica O_h^5 possua distorções monoclinicas C_{2h}^3 , explicando os modos extras no espectro Raman à temperatura ambiente. Isto posto, o espectro Raman do pó recalcinado de BLCN foi colhido, sendo representado na Figura 5.78.

Figura 5.77- Padrões de difração de raios X da composição BLCN, no intervalo 2θ 15-31°, em termos da temperatura (entre 298 até 1073 K). Constata-se a decomposição da fase $La(OH)_3 \rightarrow La_2O_3$, conforme detectado mediante calorimetria exploratória diferencial (CED). O coeficiente angular da curva a_F vs. T foi de $8,6 \times 10^{-5}$ Å.K⁻¹.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, um total de nove bandas foi determinado no espectro Raman da amostra em pó de BLCN, das quais quatro são características da fase cúbica (com ordem 1:1), segundo ilustrado na Figura 5.78. As bandas F_{2g} (415 cm^{-1}), E_g (505 cm^{-1}) e A_{1g} (756 cm^{-1}) são ocasionados pelas vibrações dos átomos de O. Outrossim, o movimento do Ba induz o aparecimento da banda F_{2g} (117 cm^{-1}). Os modos A_{1g} , E_g e F_{2g} remetem ao estiramento totalmente simétrico e assimétricos dos octaedros NbO_6 , respectivamente. Porém, cinco picos extras ocorreram nas posições 86, 161, 257, 296 e 370 cm^{-1} . Estruturalmente, a incorporação do La^{3+} pode introduzir uma instabilidade, induzindo uma inclinação octaedral e, portanto, o abaixamento da simetria da rede. A fase mais provável, proposta previamente, foi a monoclinica C_{2h}^3 (#12), sendo essa derivada da fase cúbica O_h^5 mediante inclinações fora de fase ($a^0b^-b^-$). Obviamente, estudos posteriores serão necessários para a completa modelagem estrutural da perovskita BLCN.

Entretanto, os doze modos esperados para a estrutura monoclnica ($7A_g \oplus 5B_g$) seguem concordando com o número de bandas detectadas no espectro Raman da Figura 5.78. Interessante salientar que a alta simetria da fase O_h^5 induz a degenerescência das bandas E_g e F_{2g} . Porém, o abaixamento da ordem do grupo espacial diminui a simetria dos movimentos, quebrando possíveis degenerescências. Dada a redução da simetria interna $O_h \rightarrow C_{2h}$, a vibração E_g tenderá a $2A_g$, enquanto F_{2g} tenderá a $A_g \oplus 2B_g$. Outrossim, a banda A_{1g} é não degenerada, corroborando sua manutenção na simetria monoclnica ($A_{1g} \rightarrow A_g$). Tal desordem local responsável pelo abaixamento da simetria é comum em perovskitas parcialmente ordenadas, desempenhando as inclinações octaédricas papel preponderante. (29) Os modos Raman de outros sistemas similares ao BLCN seguem ilustrados na Tabela 5.2, onde a simetria é consoante com o sistema O_h^5 .

Figura 5.78- Espectro Raman à temperatura ambiente do pó BLCN recalcinado a 1200 °C por 2 h no intervalo de 50 até 950 cm^{-1} . Um total de nove modos foram observados à temperatura ambiente. *Abreviatura:* INT. NORM., intensidade Raman normalizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados tabulados são úteis para situar o espectro Raman da amostra BLCN, comparativamente aos resultados da literatura. Particularmente, há um acordo nas bandas detectadas nos espectros das composições BLCN e BSWO, sendo o grupo espacial proposto monoclnico C_{2h}^3 (#12). Um ponto interessante é a proximidade entre os valores determinados para os fatores de tolerância desses sistemas: 0,924 e 0,928, respectivamente. Para valores próximos de 1, espera-se estruturas mais simétricas, caso do BCMO ($t \approx 0,967$) e BMWO ($t \approx 1,033$), ambos possuindo cela cúbica O_h^5 (#225). Contudo, a perovskita BYNO ($t \approx 0,986$) pertence ao grupo espacial C_{4h}^5 (#87), consequência das inclinações octaédricas ($a^0 a^0 c^-$). (29) Isto posto, pode-se intuir que a espectroscopia Raman possui uma boa sensibilidade na detecção dos processos de (des)ordem local e inclinação octaédrica nas perovskitas complexas. Importante notar que os modos Raman decorrentes da redução da simetria ocorrem em baixos números de onda (< 400

cm^{-1}) nos sistemas BLCN e BSWO. Tal fenômeno ocorre, uma vez que a transição estrutural afeta apenas a configuração espacial da rede, isto é, as modos atribuídas aos movimentos dos íons no sítio A. Porém, os modos internos dos octaedros NbO_6 são preservados, não apresentando nenhuma influência da rede cristalina. (97) Tal característica estrutural possui caráter intrínseco, mantendo-se nas cerâmicas. Visando os ressoadores dielétricos, as características morfológicas do pó foram estudadas via microscopia eletrônica de varredura, ver Figura 5.79.

Tabela 5.2- Lista dos modos Raman experimentais ($\tilde{\nu}$, expt.), à temperatura ambiente, recorrentes no espectro do pó-calcinado de BLCN. Esses modos foram comparados àqueles das perovskitas: BSWO (Ba_2SrWO_6); BCMO ($\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$); (178) BYNO (Ba_2YNbO_6) (29) e BMWO (Ba_2MgWO_6), (94) exemplos difundidos de ordem 1:1.

BLCN $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	BSWO $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	BYNO $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	BCMO $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	BMWO $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Simetria
86	98				
117	108	95	105	126	$\text{F}_{2g}(1)$
161	163				
257	250				
296	341	299			
370	402				
415	414	372	325	441	$\text{F}_{2g}(2)$
		426			
505	501	534	407	538	$\text{E}_g(1)$
	643	716			
	768	734			
756	817	800	801	812	$\text{A}_{1g}(1)$
	860	837			

Fonte: Elaborada pelo autor.

De pronto, nota-se que a recalcinação a 1200°C induziu um crescimento no tamanho médio de partícula, comparativamente ao tratamento a $\sim 1100^\circ\text{C}$. Ademais, o tamanho médio final chegou a $0,79\ \mu\text{m}$. Importante frisar um grau de pré-sinterização nas partículas preparadas pelo método convencional de reação no estado sólido. Os aglomerados foram ainda detectados nas micrografias. É possível observar tal fenômeno pela elevação da frequência relativa no intervalo entre $2,1$ e $2,3\ \mu\text{m}$, denotando que partículas individuais com aglomerados devem possuir um tamanho médio superior a $0,79\ \mu\text{m}$. Visando confirmar tal hipótese, uma distribuição de tamanho foi determinada pela técnica de sedimentação, vide Figura 5.80. Nota-se que a assimetria característica da distribuição log-normal ocorre nitidamente, cujo tamanho médio $\sim 1,67\ \mu\text{m}$. Esse resultado ilustra que as partículas de BLCN são formadas por metades, contendo diâmetros similares e iguais a $\sim 0,79\ \mu\text{m}$. Através da micrografia, percebe-se que partículas aglomeradas possuem duas partes definidas e conectadas por um pescoço. Importante salientar que esta descrição é igualmente válida para os pós calcinados a $\sim 1100^\circ\text{C}$. Factualmente, a pré-sinterização tende a dificultar a sinterização do pó compactado a verde, necessitando altas

temperaturas de sinterização. Portanto, estudos de otimização serão conduzidos, objetivando a obtenção de eletrocerâmicas densas. Isto permitirá ainda a mudança das características microestruturais, sendo, então, fundamental na análise das propriedades dielétricas com a porosidade e tamanho de grão. Os parágrafos seguintes serão elaborados visando abordar tais assuntos. Inicialmente, a parte microestrutural será investigada e, assim, a aplicação como ressoadores.

Figura 5.79- Micrografias dos pós BLCN (a) tratados a 1100 °C por 2 h e (b) retratados a 1200 °C por 2 h, registradas por um microscópio eletrônico de varredura. A distribuição de tamanho de partícula referente ao pó recalcinado foi ajustada por uma curva log-normal. Nota-se, portanto, um ligeira aumento no tamanho das partículas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas cerâmicas óxidas, o controle dos parâmetros ϵ_g , Q_u e τ_f para aplicações nas microondas depende de fatores extrínsecos, ou seja, pureza dos precursores, técnicas de conformação, temperatura/tempo de calcinação/sinterização e atmosferas controladas. Particularmente, cerâmicas preparadas pelo método convencional exigem elevadas temperaturas e prolongados tempos de sinterização. Esta situação pode ser contornada, entretanto, empregando-se aditivos durante a manufatura. Ademais, um desempenho satisfatório em ressoadores cerâmicos ocorre nas amostras densas. (7) Particularmente, a perovskita BLCN possui uma fase cúbica, estável,

com possíveis distorções monoclinicas. Essa prerrogativa indica que mudanças estruturais não ocorrerão quando alteradas as condições de sinterização (temperatura/tempo). Porém, somente variações microestruturais devem acontecer nas cerâmicas de BLCN, tornando-as interessante para avaliação do efeito isolado da microestrutura nas propriedades dielétricas em microondas do sistema BaLaCaNbO₆. Especificamente, o ponto principal de interesse consiste no aumento do tamanho médio de grãos, sendo provocado pela elevação da temperatura de sinterização.

Figura 5.80- Curvas de distribuição de partícula, frequência em massa e frequência em massa acumulada em termos do tamanho de partícula (diâmetro médio equivalente), para o pó de BLCN recalcinado a ~ 1200 °C por 2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Então, os pós de BLCN foram compactados e, posteriormente, sinterizados durante 4 h a diferentes temperaturas (1375, 1400, 1450, 1475, 1500 e 1525 °C). Este protocolo objetivou a obtenção de cerâmicas com mudanças na microestrutura. As propriedades microestruturais das cerâmicas de BLCN seguem representados na Figura 5.81. Nitidamente, a temperatura de sinterização induziu um crescimento de grãos. Factualmente, o parâmetro D_g variou de ~ 4 µm até 24 µm, conforme representado na Figura 5.82. Constata-se ainda o aparecimento de poros na superfície polida, além de incrustações contendo resíduos derivados do polimento e de uma segregação. No primeiro caso, o resíduo corresponde à alumina utilizada como abrasivo. Quanto à segregação, observa-se uma elevação no comprimento das partículas, cuja tendência consiste na formação objetos aciculares. Outrossim, as cerâmicas de BLCN apresentaram densidades relativas superiores a ~ 96%. A diminuição da porosidade, com a temperatura de sinterização, é uma consequência do crescimento dos grãos. Nos contornos, não há evidência de fase líquida, excetuando as partículas segregadas. É válido pontuar sobre o aparecimento de hábitos de crescimento na superfície dos grãos cerâmicos. Estruturalmente, os padrões de difração das cerâmicas de BLCN apresentaram características gerais similares ao reportado

na ficha ICDD#49-042, sendo os picos indexados segundo a cela cúbica O_h^5 (#225). Constatase que os padrões são parecidos entre si, possuindo a mesma configuração de picos de difração. Tal fato corrobora a prerrogativa prévia sobre a estabilidade da estrutural do sistema BLCN. Ademais, não há evidência da segregação de fase nos padrões de difração, contrariando os resultados obtidos nas micrografias da Figura 5.81. A natureza dessa segregação pode ser conectada ao hidróxido de lantânio no pó-calcinado, possivelmente, reagindo com algum resíduo de óxido de nióbio. Assim, haverá a tendência de segregação de uma fase de niobato de lantânio. Visando verificar a hipótese anterior, um mapeamento químico da superfície polida foi conduzido, conforme ilustração da Figura 5.84. Inicialmente, micrografias detalhadas das partículas segregadas foram registradas nas cerâmicas de BLCN, atestando-se sua tendência de crescimento com a elevação da temperatura de sinterização. Constatase ainda que tal segregação pode ocorrer nas regiões de grão e contorno, mantendo-se todavia a acicularidade.

Figura 5.81- Micrografias da superfície polida, coletadas por microscopia eletrônica de varredura, das cerâmicas de BLCN sinterizadas por 4 h a ~ 1375 °C (a); 1400 °C (b); 1450 °C (c); 1475 °C (d); 1500 °C (e) e 1525 °C (f).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outrossim, a distribuição dos elementos químicos revelou uma deficiência dos átomos de Ba e Ca nos precipitados, sendo tais ricos em La e Nb. Portanto, a hipótese da precipitação de um niobato de lantânio foi confirmada a partir do mapeamento da Figura 5.84. A micrografia obtida via elétrons retroespalhados elucida que a fase de niobato de lantânio deve apresentar uma densidade física superior ao sistema BLCN ($\sim 5,64 \text{ g.cm}^{-3}$). Tal observação, portanto, mostra que as fases de niobato plausíveis devem ser LaNbO_4 , La_3NbO_7 e $\text{LaNb}_7\text{O}_{12}$. Ademais,

é possível que haja uma deficiência de La^{3+} e Nb^{5+} na fase BLCN, podendo levar à formação de vacâncias de oxigênio e aumento das perdas dielétricas. Factualmente, defeitos em excesso induzem a deterioração das propriedades físicas do material, porém, em quantidades moderadas, podem acelerar o processo de densificação da cerâmica. (188) Investigações futuras serão imperativas visando contornar esta segregação de fase e, assim, determinar seu papel nas propriedades dielétricas das cerâmicas de BLCN. Até agora, não há dados sobre a síntese e caracterização de cerâmicas do sistema BaLaCaNbO_6 disponíveis na literatura. O ponto fundamental aqui consiste em avaliar o desempenho de uma estrutura cúbica 1:1, com distorções monoclinicas, como ressonador dielétrico operando em microondas. Antes, porém, faz-se necessário avaliar a propriedade vibracional das cerâmicas de BLCN em paralelo com a teoria de grupos.

Figura 5.82- Comportamento da porosidade total e do tamanho médio de grão (D_g) variando com a temperatura de sinterização. Consta-se que D_g varia entre ~ 4 até 24 μm , quase linearmente. Tal resultado é compatível com o comportamento da porosidade, com uma tendência de anular-se com a elevação da temperatura de sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros Raman das cerâmicas de BLCN sinterizadas por 4 h seguem ilustrados na Figura 5.85. Visualmente, qualquer alteração nos espectros, induzida pelo tratamento térmico, não é perceptível. Este resultado significa que variações estruturais, no BLCN, independem de fatores externos, como as condições de sinterização. Vale salientar ainda que os modos oriundos da distorção monoclinica são preservados nas amostras. Comparativamente ao pó recalcinado, constata-se uma maior definição no perfil dos picos representativos de modos externos. Não há mais incertezas, assim, que a distorção monoclinica é uma característica intrínseca das cerâmicas de BLCN, conforme previsto pela análise do fator de tolerância. Haverá, portanto, uma rede octaedral com inclinações fora de fase ($a^0b\bar{b}$), cuja função será introduzir instabilidades estruturais. Ademais, os espectros Raman não atestam a presença dos modos caracterís-

ticos da fase segregada. Similarmente ao ordenamento 1:2, uma estrutura 1:1 pode apresentar desordem oriunda de defeitos de antisítio, onde os cátions Ca^{2+} e Nb^{5+} alternam suas posições especiais. Esta propriedade estrutural induz o crescimento de domínios 1:1 conectados por um contorno desordenado. A detecção desses domínios exige, todavia, o emprego da microscopia eletrônica de transmissão. Estudos recentes reportados na literatura elucidam que a redução da estrutura de domínios desordenados tende a aumentar o fator de qualidade descarregado, sendo a desordem o amortecimento do sistema. (84) O desempenho das cerâmicas será avaliado para aplicação como ressoadores dielétricos operando em microondas, vide parágrafos posteriores.

Figura 5.83- Padrões de difração de raios X de eletrocerâmicas de BLCN no intervalo 2θ de 10° até 100° e $29,4^\circ$ a $30,6^\circ$. As setas denotam guias para melhor verificação da evolução de determinados picos de difração: $(1\ 1\ 1)_c$ e $(3\ 1\ 1)_c$. Não há mudanças significativas nos picos, denotando a manutenção da estrutura cristalina do sistema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O reconhecimento da coexistência de domínios ordenados nas perovskitas complexas 1:2 é fundamental para manipulação e melhoria do desempenho de ressoadores baseados nestes óxidos. Usualmente, a estrutura ordenada 1:2 ocorre em domínios com dimensões entre 20 e 50 nm. Portanto, o controle do seu crescimento é imprescindível na preparação de ressoadores dielétricos de baixa perda (alto Q_u), (189) conforme exemplo do BCN. A incorporação dos íons de La^{3+} na estrutura propicia duas situações: coexistência de domínios e inclinações octaédricas. Factualmente, a proporção do domínio 1:2 tende a ser reduzida com aumento dos íons de lantânio. No sistema $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$, a coexistência perdura até $y = 0,10$. Para $y = 0,50$, o ordenamento 1:1 torna-se o único arranjo detectável para os cátions Ca^{2+} e Nb^{5+} . Porém, ainda não há nenhum resultado na literatura sobre as características estruturais da perovskita BLCN.

Ademais, a constatação das inclinações octaédricas, nesse sistema, foi realizada via espectroscopia Raman. Provavelmente, inclinações fora de fase ($a^0b\bar{b}$) devem aparecer na estrutura do BLCN, reduzindo, o grupo espacial de O_h^5 para C_{2h}^3 . Portanto, algumas previsões poderão ser assinaladas, com base no conhecimento estrutural atingido até então. Evidentemente, as inclinações octaédricas introduzem instabilidades, resultando na inversão do sinal de τ_f , comparativamente ao BCN ($\tau_f \approx 277 \text{ ppm.K}^{-1}$). Ademais, ressoadores dielétricos baseados nas perovskitas 1:1 apresentam perdas dielétricas superiores aos sistemas 1:2. (148) Porém, o conhecimento detalhado do desempenho dos ressoadores do sistema BLCN ainda é um vazio na literatura.

Figura 5.84- Detalhes das regiões com segregação de fase nas cerâmicas sinterizadas a 1375 °C (a); 1400 °C (b); 1450 °C (c); 1475 °C (d); 1500 °C (e) e 1525 °C (f). Os segregados foram indexados como o niobato de lantânio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados do desempenho obtido nas cerâmicas de BLCN, como ressoadores dielétricos operando em microondas, serão abordados nas linhas seguintes. Então, os modos transversais (TE_{01} e TE_{018}) foram devidamente caracterizados para determinação da permissividade relativa e da perda dielétrica ($\tan \delta$). A Figura 5.86 representa a dependência das grandezas anteriores com a temperatura de sinterização. Observa-se que o aumento da temperatura induz

uma redução da perda entre ~ 8 e 6×10^{-4} . Concomitantemente, a permissividade cresce entre $\sim 25,4$ e $26,3 \pm 0,2$. Portanto, nota-se a redução da permissividade na amostra BLCN, comparativamente ao sistema BCN. Conforme atestado pela espectroscopia Raman, variações estruturais não são induzidas pela temperatura de sinterização. Espera-se, portanto, que as propriedades dielétricas sejam majoritariamente afetadas pela microestrutura. Factualmente, o fator Q_u variou de 7.758 GHz ($f_R \sim 6,16$ GHz; 1375 °C) até 10.506 GHz ($f_R \sim 6,09$ GHz; 1525 °C). Nas respectivas cerâmicas, a densidade relativa se elevou de $\sim 96,2$ a 99,8%, confirmando que a redução da porosidade contribui para a diminuição das perdas em microondas nas amostras.

Figura 5.85- Espectros Raman à temperatura ambiente, reduzidos e normalizados, das cerâmicas de BLCN sintetizadas por 4 h a 1375 °C (a); 1400 °C (b); 1450 °C (c); 1475 °C (d); 1500 °C (e) e 1525 °C (f). No intervalo 670-830 cm^{-1} , uma decomposição foi feita visando a obtenção de parâmetros, como: a posição ($\tilde{\nu}$) e a largura (γ).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um dado interessante sobre o desempenho de ressoadores dielétricos baseados nas perovskitas complexas: a permissividade usualmente é proporcional ao parâmetro τ_f . Portanto, altos valores de τ_f são esperados para sistemas com alta permissividade (caso do BCN). Sendo a permissividade $\epsilon_g \sim 26$, no BLCN, espera-se um valor de τ_f inferior neste sistema, comparativamente ao BCN. A Tabela 5.3 resume os resultados do desempenho obtido nas amostras de BLCN como ressoador dielétrico. Observa-se um valor negativo para o parâmetro τ_f , corroborando resultados anteriormente obtidos pela espectroscopia de impedância. Ademais, a origem do sinal negativo guarda estreita relação com inclinações octaédricas fora de fase pertencentes ao sistema ($a^0b^0b^0$). A Figura 5.87 traz a cela unitária da estrutura monoclinica C_{2h}^3 , destacando-se os planos (0 0 1)_m (b), (1 0 0)_m (c) e (0 1 0)_m (d). Prontamente, constata-se uma configu-

ração de inclinações octaédricas no sistema BLCN. Vale ressaltar algumas características desta estrutura, como: a cela de corpo-centrado ($I2/m$) com o íon Ca na posição central. Ademais, os parâmetros da estrutura monoclinica valem: $a_m \approx 2^{1/2}a_0$, $b_m = 2^{1/2}a_0$, $c_m \approx 2a_0$ e $\beta \neq 0$. Particularmente, o parâmetro a_0 representa a constante de rede da cela cúbica O_h^1 . Então, a modificação estrutural induzida pelas inclinações reduz, aproximadamente, pela metade o volume atribuído à cela unitária do BLCN, quando considerada a fase C_{2h}^3 ($V_m \approx 4a_0^3 \sin \beta$). Na estrutura cúbica O_h^5 , entretanto, $V_F = 8a_0^3$. (70) Investigações posteriores serão necessárias para análise detalhada do modelo estrutural monoclinico proposto neste trabalho para a perovskita BLCN.

Figura 5.86- Dependência com a temperatura de sinterização da perda dielétrica $\tan \delta$ e da permissividade relativa (ϵ_g) referente às cerâmicas (de BLCN). O comportamento da $\tan \delta$ decresce linearmente com a temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.3- Resumo dos dados microestruturais e propriedades dielétricas em microondas das eletrocerâmicas de BLCN, sinterizadas por 4 h: 1375, 1400, 1450, 1475, 1500 e 1525 °C. O melhor desempenho foi BLCN 1525 °C.

Temperatura [°C]	D_g / w_g [μm]	ϵ_g	f_R [GHz]	$Q_u \times f_R$ [GHz]	τ_f [ppm.K ⁻¹]
1375	4,2 / 0,4	25,4 ± 0,2	6,16	7.758	-72 ± 5
1400	5,5 / 0,4	25,6 ± 0,2	6,09	8.197	-61 ± 1
1450	10,3 / 0,4	26,1 ± 0,2	6,10	9.274	-87 ± 5
1475	13,9 / 0,4	26,3 ± 0,2	6,10	9.738	-65 ± 1
1500	18,8 / 0,4	26,5 ± 0,2	6,13	10.188	-79 ± 3
1525	24,2 / 0,4	26,3 ± 0,2	6,09	10.506	-55 ± 2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tais análises devem incluir uma caracterização por difração de raios X em alta resolução para solução definitiva da estrutura monoclinica. Até aqui, porém, a técnica de espectroscopia Raman mostrou-se eficaz na previsão de distorções na estrutura cristalina das perovskitas complexas investigadas neste trabalho. Isto ocorre dada sua sensibilidade local, alcançan-

do com facilidade sítios atômicos e regiões com ordem a curta distância (< 1 nm). Quanto aos sítios, tal propriedade justifica o uso da teoria de grupos pelo método do grupo fator elaborado por Rousseau. (92) No último caso, a sensibilidade a curtas distâncias permite a identificação precisa de domínios estruturais na amostra. Outrossim, a elucidação das propriedades estruturais das perovskitas depende de um modelo pré-estabelecido. Conforme citado anteriormente, três processos são responsáveis pela perda da simetria O_h^1 em perovskitas simples: (i) inclinação octaédrica; (ii) deslocamento do cátion B e (iii) distorção geométrica nos octaedros. Particularmente, os diversos trabalhos publicados nas últimas décadas mostraram detalhadamente todas as possíveis estruturas cristalinas oriundas de inclinações octaédricas, conforme descrito por Woodward (70) e Howard (99), nas perovskitas com ordenamento no sítio B. Com base nesses modelos estruturais, pode-se calcular portanto a distribuição de fônons no ponto $\Gamma = 0$.

Figura 5.87- Representação pictórica da rede monoclinica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 ($I2/m$ ou #12) referente à perovskita ordenada $A_2B'B''X_6$, nas seguintes perspectivas: (a) tridimensional; (b) plano $(0\ 0\ 1)_m$; (c) plano $(1\ 0\ 0)_m$ e (d) $(0\ 1\ 0)_m$. A legenda indicativa do tipo de átomo pode ser consultada no retângulo à esquerda. Dados cristalográficos retirados de WOODWARD (70).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4.1 Conclusões parciais

Portanto, tal procedimento foi útil na detecção da distorção monoclinica no sistema $BaLaCaNbO_6$, confirmando ainda os resultados do desempenho como ressonador dielétrico, especialmente o coeficiente $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹ (1525 °C por 4 h). As eletrocerâmicas de BLCN

apresentaram ainda uma segregação de fase, atribuída à precipitação do La_2O_3 no pó recalcinado. Essa subfase foi afirmada por medidas de difração de raios X com a temperatura. O desempenho das cerâmicas de BLCN como ressoador dielétrico em microondas foi otimizado na condição: 1525 °C por 4 h (i.e. permissividade relativa $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506$ GHz e o coeficiente $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹).

6

Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões finais

Nessa tese, perovskitas complexas e ordenadas baseadas no composto $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ foram preparadas pelo método de reação no estado sólido para, principalmente, aplicações como ressoadores dielétricos (RDs) operando em microondas. Os resultados mostraram a coexistência entre domínios ordenados na estrutura. Estes domínios correspondem à regiões nos cristallitos com diferentes tipos de ordenamento no sítio B, particularmente, 1:1 (estrutura cúbica) e 1:2 (estrutura trigonal). Experimentos realizados via espalhamento Raman elucidaram que tais domínios são fortemente dependentes das condições de sinterização, especialmente a temperatura e o tempo. O detalhamento teórico foi conduzido via método do grupo fator para interpretação dos espectros Raman. Assim, duas questões foram pautadas: 1) como os domínios interferem na condutividade elétrica dos grãos (σ_g)? e 2) como o desempenho das eletrocerâmicas ressoadoras é afetado pela coexistência de domínios? No primeiro caso, amostras foram sinterizadas a 1590 °C por 2h e 1500 °C por 32 h para obtenção de sistemas com aproximadamente monodomínios 1:1 e 1:2, respectivamente. Após medidas de espectroscopia de impedância, ficou claro que as cerâmicas 1:1 conduzem mais que aquelas 1:2. No caso 1:1, esta propriedade encontra grande aplicação em condutores protônicos: $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. Quanto aos ressoadores, cerâmicas com diferentes graus de coexistência foram obtidas, alterando-se o patamar de sinterização entre 2 até 32 h. Os resultados mostraram que a perda será menor quanto maior o porcentual de domínios 1:2. Dois fatores intrínsecos alteram o desempenho dos ressoadores baseados em $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, i.e. o amortecimento da rede e dissipação energética nos domínios 1:1. As bandas centradas em ~ 760 e 820 cm^{-1} foram empregadas na estimativa qualitativa dos domínios, sendo a largura dessa última atribuída ao amortecimento da propagação dos fônons. Ainda, as eletrocerâmicas de $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ mostraram-se instáveis termicamente, com um coeficiente $\tau_f \sim 278 \text{ ppm.K}^{-1}$. Como $t \approx 0,986$ para o BCN, essa instabilidade foi associada à iminência de uma transição de fase por inclinação octaedral, como mostrado na Figura 5.26.

Visando a estabilidade térmica ($\tau_f \sim 0 \text{ ppm.K}^{-1}$) da amostra $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, substituições no sítio Ba^{2+} por Sr^{2+} foram realizadas. Segundo a literatura, (125) esse processo é endereçado por inclinações octaédricas. Ocorre que o sinal de τ_f é positivo para sistemas com Ba^{2+} e negativo naqueles com Sr^{2+} , justificando a obtenção do sistema $(1-x)\text{BCN}-x\text{SCN}$. Factualmente, os espectros Raman elucidaram a ocorrência da fase monoclinica C_{2h}^3 com ordem 1:2, entretanto com inclinação octaédrica $a^0b^-b^-$, para $x \geq 0,70$. O ponto primário foi isolar o papel da estrutura distorcida no desempenho como ressoador dielétrico. Porém, nas condições de sinterização a 1500 °C por 26 h, as cerâmicas com $x \geq 0,30$ mostraram uma tendência ao ordenamento 1:1, com coexistência do 1:2. Pela espectroscopia de impedância, correlacionamos tal coexistência

com a condutividade σ_g . Como os domínios 1:1 e 1:2 possuem condutividades diferentes entre si, um processo percolativo deve atuar nos grãos cerâmicos, conforme resultados já reportados na literatura (137). Há dois aspectos práticos: 1) controlar a condutividade denota a manipulação dos domínios e 2) estimativas da propriedade condutiva podem ser feitas via espectroscopia Raman, caso do sistema $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$. A incorporação do Sr^{2+} provocou a instabilidade do coeficiente τ_ϵ em $x = 0,30$. A mudança de sinal nesse parâmetro foi em $x > 0,70$, corroborando as previsões da análise do fator de tolerância. Todavia, resta saber como, isoladamente, a transição estrutural e a coexistência de domínios alteram o coeficiente τ_ϵ e a permissividade, pois os resultados aqui mostrados (grãos com coexistência) reproduzem aqueles da literatura, onde amostras possuem monodomínios 1:2 e fase monoclinica pertencente ao grupo espacial: C_{2h}^3 .

A substituição do Ba^{2+} pelo La^{3+} possui dois aspectos básicos: 1) alteração da cavidade dodecaédrica AO_{12} e 2) mudança na razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ de $1/2$ para $(1+y)/(2-y)$. Quando $y = 0,50$, tem-se a razão $\text{Ca}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ igual a 1, correspondendo à ordem 1:1. Portanto, o sistema contendo lantânio, $(1-y)\text{BCN}-y\text{LCN}$, possui, além da coexistência, os monodomínios 1:1 e 1:2, conforme detectado pela difração de raios X e espalhamento Raman. Particularmente, a composição possui simetria trigonal (D_{3d}^3) em $y = 0,00$ e, assim, fase cúbica (O_h^5) em $y = 0,50$. Pela espectroscopia de impedância, constatou-se que a condutividade σ_g possui valores máximos quando da coexistência igualmente distribuída entre os domínios: $0,6 < \Psi_{1:1} < 0,7$. O comportamento oposto, concomitantemente, foi observado para a energia de ativação na condução intragranular. Com base nos resultados até aqui mostrados, pode-se atestar que a manipulação da condutividade depende de dois fatores, 1) permissividade e 2) perda dielétrica, pois: $\sigma' \sim \omega(\tan \delta)\epsilon'$. Estudos futuros serão necessários para a correta modelagem da atuação microscópica dos domínios. Provavelmente, a deformação induzida por eles deve elevar a permissividade dielétrica, enquanto que a perda deve ser atribuída à dissipação causada pela descontinuidade na propagação da corrente elétrica. Conforme citado anteriormente, tais eletrocerâmicas apresentam dois grãos de complexidade: 1) grão e contorno (detectado em baixas frequências) e 2) domínios no grão. No caso 2), a interação interfacial entre ambos deve ser o ponto crucial na modificação das propriedades dielétricas. Nessa tese, mostramos que a espectroscopia Raman possui grande capacidade analítica para detectar a dinâmica dos domínios e sua dependência com condições de sinterização, precisando, porém, de uma teoria elementar para sua interpretação.

A amostra ordenada BaLaCaNbO_6 foi investigada em detalhes e seu desempenho avaliado em termos das condições de sinterização. Uma segregação do óxido de lantânio introduziu a precipitação do niobato de lantânio nas eletrocerâmicas. Embora essa perovskita possua os elementos de uma fase cúbica (O_h^5), a espectroscopia Raman evidenciou o aparecimento de distorções monoclinicas oriundas de inclinações octaédricas do sistema $a^0b^+b^-$. A decomposi-

ção espectral confirmou a presença de 10 bandas no espectro Raman, concordando com a previsão da teoria de grupos para a estrutura monoclinica C_{2h}^3 ($I2/m$). Resultados similares foram obtidos por Dias et al, (178) para o sistema Ba_2SrWO_6 . Um ponto importante que confirmou a distorção detectada foi o valor do fator de tolerância para o BLCN $t \approx 0,924$. Pela Figura 5.26, valores de τ_f entre -50 e -75 ppm.K⁻¹ são esperados para amostras com este fator de tolerância. Factualmente, o desempenho como ressonador dielétrico das eletrocerâmicas de BLCN sinterizadas a 1525 °C por 4 h revelou uma permissividade relativa $\epsilon_g \sim 26$, $Q_u \times f_R \sim 10.506$ GHz e coeficiente $\tau_f \sim -55$ ppm.K⁻¹. Portanto, este sistema mostrou-se mais estável termicamente que o BCN. Vale pontual, ainda, que não só a instabilidade induzida por inclinações octaédricas é um fator básico para o desempenho, como também a instabilidade induzida pela coexistência. A Figura 6.1 lista os valores obtidos para a permissividade ϵ_g , coeficiente τ_e e perda dielétrica em função do fator de tolerância das composições $(1-x)BCN-xSCN$ e $(1-y)BCN-yLCN$ avaliadas nessa tese. Factualmente, há um claro comprometimento na obtenção de sistemas com alta permissividade e, ao mesmo tempo, apresentando uma estabilidade térmica. Estruturalmente, as inclinações octaédricas induzem instabilidades que elevam a permissividade, tornando todavia o sistema termicamente instável. A perda dielétrica, porém, pode ser manipulada através do controle dos domínios 1:1 e 1:2, conforme reportamos nesse trabalho para o $Ba_3CaNb_2O_9$.

6.2 Perspectivas

Com base nos resultados enumerados na presente tese, futuras abordagens poderão ser conduzidas na preparação de compósitos cerâmicos laminados, formados por duas partes com materiais de coeficientes com sinais opostos, como o BCN e o BLCN. Com a correta otimização da fração volumétrica das partes, tem-se um ressonador termicamente estável. Obviamente, cuidados são necessários na interface, sendo plausível a ocorrência de deformações mecânicas oriundas da contração das partes. No sistema $(1-x)BCN-xSCN$, há uma demanda por amostras sem coexistência de domínios, objetivando isolar o papel apenas das distorções octaédricas no desempenho como ressonador dielétrico. Tal otimização, como mostramos, pode ser monitorada mediante espectroscopia Raman. Do lado teórico, uma abordagem elementar sobre as propriedades dos domínios, como a elasticidade, faz-se necessária para a análise das suas propriedades espectroscópicas, especialmente: 1) como os domínios ordenados interagem e 2) como tal interação interfere nas bandas em ~ 760 e 820 cm⁻¹. Ademais, futuros estudos deverão pausar a detecção da estrutura de domínios ordenados pela microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 6.1- Valores da permissividade ϵ_g (a), coeficiente τ_g (b) e perda dielétrica ($\tan \delta$) (c) em função do fator de tolerância para os sistemas $(1-x)BCN-xSCN$ e $(1-y)BCN-yLCN$. A linha vermelha/amarela representa uma guia para melhor verificação da tendência geral.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Referências

- 1 HUGHES, H.; IDDLES, D. M.; REANEY, I. M. Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 18, p. 2952. doi: 10.1063/1.1414296.
- 2 PULLAR, R.C. Properties, and applications of columbite niobates ($M^{2+}Nb_2O_6$): a critical review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 563–577, 2009. doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02919.x.
- 3 GALASSO, F.; DARBY, W. Ordering of octahedrally coordinated cation position in perovskite structure. **Journal of Physical Chemistry**, v. 66, p. 131–132, 1962. doi: 10.1021/j100807a028.
- 4 WERSING, W. Microwave ceramics for resonators and filters. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, p. 715–731, 1996. doi: 10.1016/S1359-0286(96)80056-8.
- 5 CASTRO, P. J. **Ressoadores dielétricos e sua aplicação em osciladores de microondas**. 1989. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.
- 6 VANDERAH, T. A. Talking ceramics. **Science**, v. 298, p. 1182–1184, 2002. doi: 10.1126/science.1078489.
- 7 SEBASTIAN, M. **Dielectric materials for wireless communication**. New York: Elsevier, 2008.
- 8 PLOURDE, J. K.; LINN, D. F.; O'BRYAN, J. R.; JOHN THOMSON, J. $Ba_2Ti_9O_{20}$ as a microwave dielectric resonator. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, p. 418–420, 1975. doi: 10.1111/j.1151-2916.1975.tb19013.x.
- 9 MASSE, D. J.; PUCCEL, R. A.; READEY, D. W.; MAGUIRE, E. A.; HARTWIG, C. P. A new low-loss high-k temperature-compensated dielectric for microwave applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 59, p. 1628–1629, 1971. doi: 10.1109/PROC.1971.8508.
- 10 WAKINO, K.; MINAI, K.; TAMURA, H. Microwave characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ dielectric resonators. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 278–281, 1984. doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb18847.x.
- 11 TAMURA, H.; SAGALA, D. A.; WAKINO, K. Lattice vibrations of $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ crystal with ordered perovskite structure. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 787–791, 1986. doi: 10.1143/JJAP.25.787.
- 12 YUE, Z.; ZHAO, F.; ZHANG, Y.; GUI, Z.; LI, L. Microwave dielectric properties of $Ba[(Zn_{1-x}Co_x)_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ ceramics. **Materials Letters**, v. 58, p. 1830–1834, 2004. doi: 10.1016/j.matlet.2003.09.056.
- 13 TAMURA, H.; KONOIKE, T.; SAKABE, Y.; WAKINO, K. Improved high-Q dielectric resonator with complex perovskite structure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. c59–c61, 1984. doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb18828.x.

- 14 LORD RAYLEIGH. On the passage of electric waves through tubes, or the vibrations of dielectric cylinders. **Philosophical Magazine Series 5**, v. 43, p. 125–132, 1897. doi: 10.1080/14786449708620969.
- 15 RICHTMYER, R. D. Dielectric resonators. **Journal of Applied Physics**, v. 10, p. 391–398, 1939. doi: 10.1063/1.1707320.
- 16 SCHLICKE, H. M. Quasi-degenerated modes in high- ϵ dielectric cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 187, 1953. doi: 10.1063/1.1721236.
- 17 OKAYA, A.; BARASH, L. F. The dielectric microwave resonator. **Proceedings of the IRE**, v. 50, p. 2081–2092, 1962. doi: 10.1109/JRPROC.1962.288245.
- 18 COHN, S. B. Microwave bandpass filters containing high-Q dielectric resonators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 16, p. 218–227, 1968. doi: 10.1109/TMTT.1968.1126654.
- 19 WAKINO, K.; NISHIKAWA, T.; TAMURA, S.; ISHIKAWA, Y. Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. In: INTERNATIONAL MICROWAVE SYMPOSIUM DISGEST, MTT-S, 1987-1975, Las Vegas, Nevada. **Proceedings**. Washington, IEEE, 1987. v.2, p. 63–66.
- 20 KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric resonators**. 2. ed. Atlanta: Noble Publishing Corporation, 1998.
- 21 SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. **International Materials Reviews**, v. 60, p. 392–412, 2015. doi: 10.1179/1743280415Y.0000000007.
- 22 PENN, S. J.; ALFORD, N. M.; TEMPLETON, A.; WANG, X.; XU, M.; REECE, M.; SCHRAPEL, K. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1885–1888, 1997. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x.
- 23 ROY, R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, p. 581–588, 1954. doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13992.x.
- 24 REANEY, I. M.; COLLA, E. L.; SETTER, N. Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 33, p. 3984–3990, 1994. doi: 10.1143/JJAP.33.3984.
- 25 DAVIES, P. K.; TONG, J.; NEGAS, T. Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 perovskite microwave dielectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1727–1740, 1997. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03046.x.
- 26 WAKINO, K.; MURATA, M.; TAMURA, H. Far infrared reflection spectra of $\text{Ba}(\text{Zn,Ta})\text{O}_3$ - BaZrO_3 dielectric resonator material. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, p. 34–37, 1986. doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04689.x.
- 27 VASALA, S.; KARPPINEN, M. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, p. 1–36, 2015. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001.

- 28 MOREIRA, R. L.; MATINAGA, F. M.; DIAS, A. Raman-spectroscopic evaluation of the long-range order in $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 428, 2001. doi: 10.1063/1.1339254.
- 29 DIAS, A.; SÁ, R. G.; MOREIRA, R. L. Disorder-induced symmetry lowering in $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics probed by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1805–1810, 2008. doi: 10.1002/jrs.2043.
- 30 CHAKHMOURADIAN, A. R.; WOODWARD, P. M. Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 41, p. 387–391, 2014. doi: 10.1007/s00269-014-0678-9.
- 31 TIKHONOV, M. **Congress of Russian geographical society may be held in Karelia**. Disponível em: <http://www.gov.karelia.ru/News/2010/01/0120_12_e.html>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- 32 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 3–26, 2000. doi: 10.1007/s100190000062.
- 33 TITANIUM ALLOY MANUFACTURING CO. Eugene Wainer, Salomon Allen N. **Method of making titanate dielectric ceramic**. US 2443211A, 19 May 1943, 15 June 1948.
- 34 RANDALL, C. A.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. **History of the first ferroelectric oxide, BaTiO_3** . Disponível em: <http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/05/first_ferroelectric_oxide_ba_tio3.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- 35 MEGAW, H. D. Crystal structure of barium titanate. **Nature**, v. 155, p. 484–485, 1945. doi: 10.1038/155484b0.
- 36 GOLDSCHMIDT, V. M. Die gesetze der krystallochemie. **Die Naturwissenschaften**, v. 14, p. 477–485, 1926. doi: 10.1007/BF01507527.
- 37 PAULING, L. **The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry**. 3rd ed. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- 38 MOREIRA, R. L.; DIAS, A. Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites”. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 1617–1622, 2007. doi: 10.1016/j.jpcs.2007.03.050.
- 39 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751–767, 1976. doi: 10.1107/S0567739476001551.
- 40 BESKOW, G. V. M. Goldschmidt: geochemische verteilungsgesetze der elemente. **Geologiska Föreningen i Stockholm. Föreläsningar**, v. 46, p. 738–743, 1924. doi: 10.1080/11035892409454037.

- 41 JIANG, L. Q.; GUO, J. K.; LIU, H. B.; ZHU, M.; ZHOU, X.; WU, P.; LI, C. H. Prediction of lattice constant in cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1531–1536, 2006. doi: 10.1016/j.jpcs.2006.02.004.
- 42 VERMA, A. S.; JINDAL, V. K. Lattice constant of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, p. 514–518, 2009. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.001.
- 43 BROWN, I. D. **The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model**. Oxford: Oxford University Press, 2006.
- 44 LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. **Acta Crystallographica Section B: structural science**, v. 57, p. 725–38, 2001. doi: 10.1107/S0108768101015282.
- 45 YE, C.; YANG, J.; YAO, L.; CHEN, N. Regularities of formation and lattice distortion of perovskite-type compounds. **Chinese Science Bulletin**, v. 47, p. 458, 2002. doi: 10.1360/02tb9105.
- 46 KUMAR, A.; VERMA, A. S. Lattice constant of orthorhombic perovskite solids. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, p. 650–657, 2009. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.02.004.
- 47 OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. L. B. **Introdução a física do estado sólido**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- 48 ROY, R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, p. 581–588, 1954. doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13992.x.
- 49 SILVA, E. N. **Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas**. 2008. 180f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2008.
- 50 DAGOTTO, E. **Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance**. Berlin: Springer Verlag, 2003. p. 9–21. (Springer Series in Solid-State Sciences, 136).
- 51 JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. **Physica**, v. 16, p. 337–349, 1950. doi: 10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- 52 CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. Remembering Bernard Jaffe. **Ferroelectrics**, v. 51, p. 157–158, 1983. doi: 10.1080/00150198408232551.
- 53 SMOLENSKIY, G. A.; AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. **Soviet Physics Technical Physics**, v. 3, n. 7, p. 1380–1389, 1958.
- 54 KEITH, M. L.; ROY, R. Structural relations among double oxides of trivalent elements. **American Mineralogist**, v. 39, n. 1, p. 1–23, 1954.
- 55 SLATER, J. The Lorentz correction in barium titanate. **Physical Review**, v. 78, p. 748–761, 1950. doi: 10.1103/PhysRev.78.748.
- 56 SHIRANE, G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. Phase transitions in solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray study. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 7, p. 12–18, 1952. doi: 10.1143/JPSJ.7.12.

- 57 TRIEBWASSER, S. Study of ferroelectric transitions of solid-solution single crystals of $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$. **Physical Review**, v. 114, p. 63–70, 1959. doi: 10.1103/PhysRev.114.63.
- 58 GALASSO, R.; KATZ, F. S.; WARD, L. Substitution in the octahedrally coordinated cation positions in compounds of the perovskite type. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 820–823, 1959. doi: 10.1021/ja01513a018.
- 59 SMOLENSKII, G. A.; BOKOV, V. A. Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 35, p. 915, 1964. doi: 10.1063/1.1713535.
- 60 PERRY, C.; MCCARTHY, D.; RUPPRECHT, G. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. **Physical Review**, v. 138, p. A1537–A1538, 1965. doi: 10.1103/PhysRev.138.A1537.
- 61 GOLDRICH, F.; BIRMAN, J. Theory of symmetry change in second-order phase transitions in perovskite structure. **Physical Review**, v. 167, p. 528–532, 1968. doi: 10.1103/PhysRev.167.528.
- 62 MEGAW, H. D. **Crystal structures: a working approach**. Philadelphia: Saunders, 1973.
- 63 GLAZER, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. **Acta Crystallographica Section A**, v. 31, p. 756–762, 1975. doi: 10.1107/S0567739475001635.
- 64 JIN, L.; LI, F.; ZHANG, S. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 1–27, 2014. doi: 10.1111/jace.12773.
- 65 GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: structural crystallography and crystal chemistry**, v. 28, p. 3384–3392, 1972. doi: 10.1107/S0567740872007976.
- 66 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- 67 GLAZER, M.; BURNS, G. **Space groups for solid state scientists**. 3rd ed. New York: Elsevier Science, 2013.
- 68 ALEKSANDROV, K. S.; BARTOLOMÉ, J. Structural distortions in families of perovskite-like crystals. **Phase Transitions**, v. 74, p. 255–335, 2001. doi: 10.1080/01411590108228754.
- 69 GLAZER, A. M. A brief history of tilts. **Phase Transitions**, v. 84, p. 405–420, 2011. DOI: 10.1080/01411594.2010.544732.
- 70 WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. **Acta Crystallographica Section B: structural science**, v. 53, p. 32–43, 1997. doi: 10.1107/S0108768196010713.
- 71 BENZI, P.; BOTTIZZO, E.; RIZZI, N. Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors. **Journal of Crystal Growth**, v. 269, p. 625–629, 2004. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.05.082.

- 72 KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 5785, 2010.
doi: 10.1039/b926757c.
- 73 BURTON, B. P.; COCKAYNE, E. Why $\text{Pb}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ perovskites disorder at lower temperatures than $\text{Ba}(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ perovskites. **Physical Review B**, v. 60, p. R12542–R12545, 1999.
doi: 10.1103/PhysRevB.60.R12542.
- 74 BARÓN-GONZÁLEZ, A. J.; FRONTERA, C.; GARCÍA-MUÑOZ, J. L.; RIVAS-MURIAS, B.; BLASCO, J. Effect of cation disorder on structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ double perovskite. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 23, p. 496003, 2011. doi: 10.1088/0953-8984/23/49/496003.
- 75 STRAMARE, S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W. Lithium lanthanum titanates: A review. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3974–3990, 2003. doi: 10.1021/cm0300516.
- 76 DAVIES, P. K.; WU, H.; BORISEVICH, A. Y.; MOLODETSKY, I. E.; FARBER, L. Crystal chemistry of complex perovskites: New cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 369–401, 2008.
doi: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084356.
- 77 AKBAS, M. A.; DAVIES, P. K. Domain growth in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite relaxor ferroelectric oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 2933–2936, 1997.
doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03214.x.
- 78 DIAS, A.; CIMINELLI, V.; MATINAGA, F.; MOREIRA, R. Raman scattering and X-ray diffraction investigations on hydrothermal barium magnesium niobate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2739–2744, 2001.
doi: 10.1016/S0955-2219(01)00355-7.
- 79 WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. New York: Dover Publications, 1969. p. 208–219.
- 80 RANDALL, C. A.; BHALLA, A. S. Nanostructural-property relations in complex lead perovskites. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 29, p. 327–333, 1990.
doi: 10.1143/JJAP.29.327.
- 81 LU, C.-H.; TSAI, C.-C. Reaction kinetics, sintering characteristics, and ordering behavior of microwave dielectrics: Barium magnesium tantalate. **Journal of Materials Research**, v. 11, p. 1219–1227, 1996. doi: 10.1557/JMR.1996.0156.
- 82 MA, P. P.; GU, H.; CHEN, X. M. Determination of 1:2 ordered domain boundaries in $\text{Ba}[(\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$ dielectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, p. 1299–1304, 2016. doi: 10.1111/jace.14107.
- 83 MA, P. P.; GU, H.; CHEN, X. M. Evaluation of the 1:2 ordered structure of $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ perovskites along various zone axes using transmission electron microscopy. **Journal Materials Chemistry C**, v. 3, p. 10755–10760, 2015.
doi: 10.1039/C5TC02221E.
- 84 AZOUGH, F.; FREER, R.; IDDLES, D.; SHIMADA, T.; SCHAFFER, B. The effect of cation ordering and domain boundaries on low loss $\text{Ba}(\text{B}^{\text{I}}_{1/3}\text{B}^{\text{II}}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite dielectrics

revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HA-ADF STEM). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 2285–2297, 2014. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.007.

85 EGOAVIL, R.; HÜHN, S.; JUNGBAUER, M.; GAUQUELIN, N.; BÉCHÉ, A.; VAN TENDELOO, G.; VERBEECK, J.; MOSHNYAGA, V. Phase problem in the B-site ordering of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$: impact on structure and magnetism. **Nanoscale**, v. 7, p. 9835–9843, 2015. doi: 10.1039/C5NR01642H.

86 WANG, C.-H.; JING, X.-P.; WANG, L.; LU, J. XRD and Raman studies on the ordering/disordering of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 1547–1551, 2009. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03067.x.

87 PETZELT, J.; SETTER, N. Far infrared spectroscopy and origin of microwave losses in low-loss ceramics. **Ferroelectrics**, v. 150, p. 89–102, 1993. doi: 10.1080/00150199308008697.

88 DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Far-infrared spectroscopy in ordered and disordered $\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ microwave ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 3414, 2003. doi: 10.1063/1.1598634.

89 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy**: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York: Dover Publications, 1978.

90 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 2004.

91 HOFMANN, P. **Solid state physics**: an introduction. New York: Wiley, 2011.

92 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253–290, 1981. doi: 10.1002/jrs.1250100152.

93 WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular vibrations**: the theory of infrared and raman vibrational spectra. New York: Dover Publications, 1955.

94 DIAO, C.-L.; WANG, C.-H.; LUO, N.-N.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; WANG, Y.-Y.; LU, J.; SHI, F.; JING, X.-P. First-principle calculation and assignment for vibrational spectra of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 2898–2905, 2013. doi: 10.1111/jace.12429.

95 KIRAN, S. R.; BABU, G. S.; NARAYANA, C.; MURTHY, V. R. K.; SUBRAMANIAN, V. Long range B-site cation ordering and Briet–Wigner–Fano line shape of A_{1g} -like Raman mode in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 194–199, 2013. doi: 10.1016/j.materresbull.2012.09.056.

96 CHEN, M. Y.; CHANG, P. J.; CHIA, C. T.; LEE, Y. C.; LIN, I. N.; LIN, L.-J.; LEE, J. F.; LEE, H. Y.; SHIMADA, T. Extended X-ray absorption fine structure, X-ray diffraction and Raman analysis of nickel-doped $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2995–2999, 2007. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.025.

- 97 AYALA, A. P.; GUEDES, I.; SILVA, E. N.; AUGSBURGER, M. S.; DEL C. VIOLA, M.; PEDREGOSA, J. C. Raman investigation of A_2CoBO_6 ($A = Sr$ and Ca , $B = Te$ and W) double perovskites. **Journal of Applied Physics**, v. 101, 2007. doi: 10.1063/1.2745088.
- 98 HLINKA, J.; PETZELT, J.; KAMBA, S.; NOUJNI, D.; OSTAPCHUK, T. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. **Phase Transitions**, v. 79, p. 41–78, 2006. doi: 10.1080/01411590500476438.
- 99 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. **Acta Crystallographica Section B: structural science**, v. 60, p. 674–84, 2004. doi: 10.1107/S0108768104019901.
- 100 LUFASO, M. W. Crystal structures, modeling , and dielectric property relationships of 2:1 ordered $Ba_3MM'_2O_9$ ($M = Mg, Ni, Zn$; $M' = Nb, Ta$) Perovskites. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 2148–2156, 2004. doi: 10.1021/cm049831k.
- 101 DIAO, C.-L.; WANG, C.-H.; LUO, N.-N.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; WANG, Y.-Y.; LU, J.; WANG, Q.-C.; KUANG, X.-J.; FANG, L.; SHI, F.; JING, X.-P. First-principle calculation and assignment for vibrational spectra of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ microwave dielectric ceramic. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 114103, 2014. doi: 10.1063/1.4868226.
- 102 DIAS, A.; PASCHOAL, C. W. A.; MOREIRA, R. L. Infrared spectroscopic investigations in ordered barium magnesium niobate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 1985–1987, 2003. doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03597.x.
- 103 ANDREWS, R. L.; HEYNS, A. M.; WOODWARD, P. M. Raman studies of A_2MWO_6 tungstate double perovskites. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 10700–10707, 2015. doi: 10.1039/C4DT03789H.
- 104 ISLAM, M. A.; RONDINELLI, J. M.; SPANIER, J. E. Normal mode determination of perovskite crystal structures with octahedral rotations: theory and applications. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 25, p. 175902, 2013. doi: 10.1088/0953-8984/25/17/175902.
- 105 CARTER, C. M.; NORTON, M. G. **Ceramic materials science and engineering**. New York: Springer Science, 2007.
- 106 BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. **Ceramic materials: processes, properties, and applications**. New York: Wiley, 2010.
- 107 SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- 108 VALDEZ-RAMÍREZ, O.; GÓMEZ-GARCÍA, F.; CAMACHO-LÓPEZ, M. A.; RUIZ-TREJO, E. Influence of the calcium excess in the structural and spectroscopic properties of the complex perovskite $Ba_3CaNb_2O_9$. **Journal of Electroceramics**, v. 28, p. 226–232, 2012. doi: 10.1007/s10832-012-9716-5.
- 109 RODRIGUES, J. E. F. S.; MORAIS BEZERRA, D.; PEREIRA MACIEL, A.; PASCHOAL, C. W. A. Synthesis and structural ordering of nano-sized $Ba_3B'Nb_2O_9$ ($B' = Ca$ and Zn) powders. **Ceramics International**, v. 40, p. 5921–5930, 2014. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.037.

- 110 HE, B. B. **Two-dimensional X-ray diffraction**. New York: Wiley, 2011.
- 111 KRISHNAN, R. S.; SHANKAR, R. K. Raman effect: History of the discovery. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 1–8, 1981. doi: 10.1002/jrs.1250100103.
- 112 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. Ed. São Paulo: UNESP, 2008.
- 113 DE SANTANA, W. A. L.; FREIRE JUNIOR, O. Contribuição do físico Brasileiro Sergio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 32, p. 1–10, 2010. doi: 10.1590/S1806-11172010000300015.
- 114 MARK, B. T.; ORAZEM, E. **Electrochemical impedance spectroscopy**. New York: John Wiley, 2008.
- 115 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2. ed. New York: Wiley Science, 2005.
- 116 ROSS MACDONALD, J. Note on the parameterization of the constant-phase admittance element. **Solid State Ionics**, v. 13, p. 147–149, 1984. doi: 10.1016/0167-2738(84)90049-3.
- 117 WONGMANEERUNG, R.; SARAKONSRI, T.; YIMNIRUN, R.; ANANTA, S. Effects of milling method and calcination condition on phase and morphology characteristics of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 130, p. 246–253, 2006. doi: 10.1016/j.mseb.2006.03.027.
- 118 KAN, W. H.; LUSSIER, J.; BIERINGER, M.; THANGADURAI, V. Studies on polymorphic sequence during the formation of the 1:1 ordered perovskite-type $\text{Ba-Ca}_{0.335}\text{M}_{0.165}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$) using in situ and ex situ powder X-ray diffraction. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 10085–93, 2014. doi: 10.1021/ic501270k.
- 119 ANTAO, S. M.; HASSAN, I. BaCO_3 : high-temperature crystal structures and the $\text{Pmcn} \rightarrow \text{R3m}$ phase transition at 811 °C. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 34, p. 573–580, 2007. doi: 10.1007/s00269-007-0172-8.
- 120 MALLINSON, P. M.; CLARIDGE, J. B.; ROSSEINSKY, M. J.; IBBERSON, R. M.; WRIGHT, J. P.; FITCH, A. N. High-temperature processing of $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$: an *in situ* study using synchrotron X-ray powder diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 4731–4740, 2007. doi: 10.1021/cm071249j.
- 121 WANG, S.; CHEN, Y.; FANG, S.; ZHANG, L.; TANG, M.; NA, K.; BRINKMAN, K. S.; CHEN, F. Novel chemically stable $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82-x}\text{Y}_x\text{O}_{9-\delta}$ proton conductor: improved proton conductivity through tailored cation ordering. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 2021–2029, 2014. doi: 10.1021/cm403684b.
- 122 SINY, I. G.; KATIYAR, R. S.; BHALLA, A. S. Cation arrangement in the complex perovskites and vibrational spectra. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n. 5, p. 385–390, 1998.
- 123 GALASSO, J.; PYLE, F. Ordering in Compounds of the $\text{A}(\text{B}'_{0.33}\text{Ta}_{0.67})\text{O}_3$ Type. **Inorganic Chemistry**, v. 2, p. 482–484, 1963. doi: 10.1021/ic50007a013.

- 124 BLASSE, G.; CORSMIT, A. F. Vibrational spectra of 1:2 ordered perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 10, p. 39–45, 1974. doi: 10.1016/0022-4596(74)90007-3.
- 125 REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 2063–2072, 2006. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01025.X.
- 126 NOWICK, A.; DU, Y.; LIANG, K. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. **Solid State Ionics**, v. 125, p. 303–311, 1999. doi: 10.1016/S0167-2738(99)00189-7.
- 127 AYALA, A.; PASCHOAL, C.; GUEDES, I.; PARAGUASSU, W.; FREIRE, P.; MENDES FILHO, J.; MOREIRA, R.; GESLAND, J.-Y. Disorder-induced symmetry lowering in the CsInMgF₆ pyrochlore crystal. **Physical Review B**, v. 66, p. 214105, 2002. doi: 10.1103/PhysRevB.66.214105.
- 128 DENG, J.; CHEN, J.; YU, R.; LIU, G.; XING, X.; HAN, S.; LIU, Y.; CHEN, D.; HE, L. Neutron powder diffraction study and B-site ordering in microwave dielectric ceramics Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 170–175, 2009. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.05.014.
- 129 TIAN, Z.-Q.; LIN, L.; MENG, F.; HUANG, W. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 158, p. 88–91, 2009. doi: 10.1016/j.mseb.2009.01.023.
- 130 TSAI, C.-C.; TENG, H. Synthesis of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ microwave ceramics through a sol-gel route using acetate salts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, p. 2080–2085, 2004. doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06363.x.
- 131 SHI, Y.; SHEN, J.; ZHOU, J.; XU, J.; CHEN, W.; QI, Y.; JIAO, L. Structure and optical properties of Sn⁴⁺ doped Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ transparent ceramics. **Ceramics International**, v. 41, p. 253–257, 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.066.
- 132 LI, M.; FETEIRA, A.; MIRSANEH, M.; LEE, S.; LANAGAN, M. T.; RANDALL, C. A.; SINCLAIR, D. C. Influence of nonstoichiometry on extrinsic electrical conduction and microwave dielectric loss of BaCo_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 4087–4095, 2010. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03999.x.
- 133 DENG, J.; CHEN, J.; YU, R.; LIU, G.; XING, X. Crystallographic and Raman spectroscopic studies of microwave dielectric ceramics Ba(Ca_{1/3}Nb_{2/3})O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 502–506, 2009. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.05.006.
- 134 JANASWAMY, S.; SREENIVASA MURTHY, G.; DIAS, E.; MURTHY, V. R. Structural analysis of BaMg_{1/3}(Ta,Nb)_{2/3}O₃ ceramics. **Materials Letters**, v. 55, p. 414–419, 2002. doi: 10.1016/S0167-577X(02)00404-4.
- 135 RODRIGUES, J. E. F. S.; MOREIRA, E.; BEZERRA, D. M.; MACIEL, A. P.; ARAUJO PASCHOAL, C. W. Ordering and phonons in Ba₃CaNb₂O₉ complex perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 3298–3303, 2013. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.005.

- 136 MARCONDES, S. P.; RODRIGUES, J. E. F. S.; ANDREETA, M. R. B.; HERNANDES, A. C. Resonance Raman spectroscopy of NdAlO₃ single-crystal fibers grown by the laser-heated pedestal growth technique. **Vibrational Spectroscopy**, v. 73, p. 144–149, 2014. doi: 10.1016/j.vibspec.2014.06.003.
- 137 DU, Y.; NOWICK, A. S. Structural transitions and proton conduction in nonstoichiometric A₃B'B''₂O₉ perovskite-type oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, p. 3033–3039, 1995. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09079.x.
- 138 ALMOND, D. P.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of “real” dispersive conductors. **Solid State Ionics**, v. 11, p. 57–64, 1983. doi: 10.1016/0167-2738(83)90063-2.
- 139 JONSCHER, A. K. The “universal” dielectric response. **Nature**, v. 267, p. 673–679, 1977. doi: 10.1038/267673a0.
- 140 DISSADO, L. A.; HILL, R. M. Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems. **Nature**, v. 279, p. 685–689, 1979. doi: 10.1038/279685a0.
- 141 BRUCE, P.; WEST, A.; ALMOND, D. A new analysis of ac conductivity data in single crystal β -alumina. **Solid State Ionics**, v. 7, p. 57–60, 1982. doi: 10.1016/0167-2738(82)90069-8.
- 142 DELGADO, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, J.-C.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, p. 1062, 2003. doi: 10.1021/ed080p1062.
- 143 GUO, X.; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 151–210, 2006. doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.07.001.
- 144 ŚWIERGIEL, J.; JADŻYN, J. Electric relaxational effects induced by ionic conductivity in dielectric materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 11935–11941, 2011. doi: 10.1021/ie201172t.
- 145 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, p. 443–446, 1969. doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x.
- 146 KUBALL, M.; HAYES, J. M.; SHI, Y.; EDGAR, J. H. Phonon lifetimes in bulk AlN and their temperature dependence. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 1958, 2000. doi: 10.1063/1.1311948.
- 147 BERGMAN, L.; ALEXSON, D.; MURPHY, P.; NEMANICH, R.; DUTTA, M.; STROSCIO, M.; BALKAS, C.; SHIN, H.; DAVIS, R. Raman analysis of phonon lifetimes in AlN and GaN of wurtzite structure. **Physical Review B**, v. 59, p. 12977–12982, 1999. doi: 10.1103/PhysRevB.59.12977.
- 148 SAGALA, D. A.; NAMBU, S. Microscopic calculation of dielectric loss at microwave frequencies for complex perovskite Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 2573–2575, 1992. doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05613.x.

- 149 COLLA, E. L.; REANEY, I. M.; SETTER, N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity. **Journal of Applied Physics**, v. 74, p. 3414–3425, 1993. doi: 10.1063/1.354569.
- 150 LEE, H. J.; PARK, H. M.; CHO, Y. K.; SONG, Y. W.; NAHM, S.; BYUN, J.-D. Microstructural characteristics of strontium magnesium niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 3032–3036, 2001. doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01132.x.
- 151 DIAS, A.; MATINAGA, F. M.; MOREIRA, R. L. Raman spectroscopy of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions from microwave-hydrothermal powders. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 2335–2341, 2007. doi: 10.1021/cm0630035.
- 152 NAGAI, T.; SUGIYAMA, M.; SANDO, M.; NIIHARA, K. Structural changes in $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ -type perovskite compounds upon tilting of oxygen octahedra. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 1146–1153, 1997. doi: 10.1143/JJAP.36.1146.
- 153 LUFASO, M. W.; BARNES, P. W.; WOODWARD, P. M. Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS. **Acta Crystallographica Section B: structural science**, v. 62, p. 397–410, 2006. doi: 10.1107/S010876810600262X.
- 154 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegards law. **Physical Review A**, v. 43, p. 3161–3164, 1991. doi: 10.1103/PhysRevA.43.3161.
- 155 DAI, Y.; ZHAO, G.; LIU, H. First-principles study of the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 34111, 2009. doi: 10.1063/1.3077191.
- 156 SOO KIM, E.; HYUN YOON, K. Microwave dielectric properties of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. **Ferroelectrics**, v. 133, p. 187–192, 1992. doi: 10.1080/00150199208217997.
- 157 TURJO, R. M.; MOUSHARRAF, A. **Emergence of ceramic dielectric resonators in wireless communication**. Disponível em: <http://www.wirelessdesignmag.com/blogs/2012/08/emergence-ceramic-dielectric-resonators-wireless-communication>>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- 158 LONG, D. A. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. London: John Wiley & Sons, 2002.
- 159 KATZ, L.; WARD, R. Structure relations in mixed metal oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 3, p. 205–211, 1964. doi: 10.1021/ic50012a013.
- 160 JANASWAMY, S.; MURTHY, G. S.; DIAS, E. D.; MURTHY, V. R. K. Structure analysis on the $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ ceramics: Coexistence of order and disorder. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 655–664, 2008. doi: 10.1016/j.materresbull.2007.04.009.
- 161 SUGIYAMA, M.; NAGAI, T. Anomaly of dielectric constant of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution and its relation to structural change. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 4360–4363, 1993. doi: 10.1143/JJAP.32.4360.

- 162 REANEY, I. M.; COLLA, E. L.; SETTER, N. Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 33, p. 3984–3990, 1994. doi: 10.1143/JJAP.33.3984.
- 163 ONODA, M.; KUWATA, J.; KANETA, K.; TOYAMA, K.; NOMURA, S. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ solid solution ceramics with temperature-stable high dielectric constant and low microwave loss. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 1707–1710, 1982. doi: 10.1143/JJAP.21.1707.
- 164 TAGANTSEV, A. K.; SHERMAN, V. O.; ASTAFIEV, K. F.; VENKATESH, J.; SETTER, N. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. **Journal of Electroceramics**, v. 11, p. 5–66, 2003. doi: 10.1023/B:JECR.0000015661.81386.e6.
- 165 CHANG, P.-J.; CHIA, C.-T.; LIN, I.-N.; LEE, J.-F.; LIN, C. M.; WU, K. T. Characterizing $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + (1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave ceramics using extended x-ray absorption fine structure method. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 242907, 2006. doi: 10.1063/1.2213514.
- 166 WEST, A. R.; SINCLAIR, D. C.; HIROSE, N. Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, v. 1, p. 65–71, 1997. doi: 10.1023/A:1009950415758.
- 167 VAN DIJK, T.; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-x/2} solid solutions. **Physica Status Solidi A**, v. 63, p. 229–240, 1981. doi: 10.1002/pssa.2210630131.
- 168 KIM, S.; AVILA-PAREDES, H. J.; WANG, S.; CHEN, C.-T.; DE SOUZA, R. A.; MARTIN, M.; MUNIR, Z. A. On the conduction pathway for protons in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 3035, 2009. doi: 10.1039/b901623f.
- 169 KINGERY, W. D. Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena: I, Grain-boundary characteristics, structure, and electrostatic potential. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, p. 1–8, 1974. doi: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb11350.x.
- 170 KIM, S.; MAIER, J. On the conductivity mechanism of nanocrystalline ceria. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. J73, 2002. doi: 10.1149/1.1507597.
- 171 HODGE, I. M.; INGRAM, M. D.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 74, p. 125–143, 1976. doi: 10.1016/S0022-0728(76)80229-X.
- 172 DURAN, P.; JURADO, J. R.; MOURE, C.; VALVERDE, N.; STEELE, B. C. H. High oxygen ion conduction in some Bi₂O₃–Y₂O₃ (Er₂O₃) solid solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 18, p. 287–294, 1987. doi: 10.1016/0254-0584(87)90142-8.
- 173 MALKI, M.; HOO, C. M.; MECARTNEY, M. L.; SCHNEIDER, H. Electrical conductivity of mullite ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, p. 1923–1930, 2014. doi: 10.1111/jace.12867.

- 174 KJØLSETH, C.; FJELD, H.; PRYTZ, Ø.; DAHL, P. I.; ESTOURNÈS, C.; HAUGSRUD, R.; NORBY, T. Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 268–275, 2010. doi: 10.1016/j.ssi.2010.01.014.
- 175 VENKATESH, J.; SUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V. R. Far-IR reflectance study on $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectric resonators as a function of tolerance factor. **Physica B: condensed matter**, v. 293, p. 118–124, 2000. doi: 10.1016/S0921-4526(00)00515-9.
- 176 LEE, H. J.; PARK, H. M.; CHO, Y. K.; RYU, H.; PAIK, J. H.; NAHM, S.; BYUN, J.-D. Dielectric and structural characteristics in barium lanthanum magnesium niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 937–942, 2000. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01298.x.
- 177 LEE, C.-T.; LIN, Y.-C.; HUANG, C.-Y.; SU, C.-Y.; HU, C.-L. Structural and dielectric characteristics of barium lanthanum zinc niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 3662–3668, 2006. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01312.x.
- 178 DIAS, A.; SIQUEIRA, K. P. F.; MOREIRA, R. L. Crystal structures and phonon modes of $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ca}_{1/2}\text{Mo}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskites investigated by Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 93–97, 2010. doi: 10.1002/jrs.2399.
- 179 QUITTET, A.; BELL, M.; KRAUZMAN, M.; RACCAH, P. Anomalous scattering and asymmetrical line shapes in Raman spectra of orthorhombic KNbO_3 . **Physical Review B**, v. 14, p. 5068–5072, 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.14.5068.
- 180 NEUMANN, C.; REICHARDT, S.; VENEZUELA, P.; DRÖGELER, M.; BANSZERUS, L.; SCHMITZ, M.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MAURI, F.; BESCHOTEN, B.; ROTKIN, S. V.; STAMPFER, C. Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene. **Nature Communications**, v. 6, p. 8429, 2015. doi: 10.1038/ncomms9429.
- 181 GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 1–56, 2007. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.
- 182 KOSACKI, I.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H. U.; COLOMBAN, P. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films. **Solid State Ionics**, v. 149, p. 99–105, 2002. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00104-2.
- 183 RHEAUME, J. M.; PISANO, A. P. A review of recent progress in sensing of gas concentration by impedance change. **Ionics**, v. 17, p. 99–108, 2011. doi: 10.1007/s11581-010-0515-1.
- 184 NUNES, L. M.; ANTONELLI, E.; BERNARDI, M. I. B.; OLADEINDE, T. O.; CACERES, J. A. S.; M'PEKO, J.-C. How grain boundaries modify the high-temperature dielectric response of ferroelectric electroceramics like BaTiO_3 ?. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 136–139, 2011. doi: 10.1016/j.materresbull.2010.09.027.
- 185 FU, J. Y. On the theory of the universal dielectric relaxation. **Philosophical Magazine**, v. 94, p. 1788–1815, 2014. doi: 10.1080/14786435.2014.897037.

186 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics**: materials, properties, applications. 2. ed. London: John Wiley, 2003.

187 BERNAL, S.; BOTANA, F. J.; GARCÍA, R.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J. M. Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 66, p. 139–145, 1993. doi: 10.1016/0040-6031(93)85026-6.

188 KHALAM, L. A.; SEBASTIAN, M. T. Effect of cation substitution and non-stoichiometry on the microwave dielectric properties of $\text{Sr}(\text{B}'_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ [$\text{B}' = \text{Lanthanides}$] Perovskites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 3689–3695, 2006. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01321.x.

189 KAWASHIMA, S.; NISHIDA, M.; UEDA, I.; OUCHI, H. $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, p. 421–423, 1983. doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10074.x.

Anexo A

Análise do grupo fator para as estruturas cristalinas investigadas

Nas Tabelas seguintes, os modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin ($\Gamma = 0$) são previstos através do método da análise do grupo fator proposto por Rousseau (92), em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais associados a cada um dos grupos espaciais que descrevem as estruturas cristalinas discutidas nessa tese, conforme discutido previamente para as estruturas heptotípicas com ordenamento 1:1 e 1:2 (consultar Tabela 3.8).

Tabela A.1- Análise do grupo fator para a estrutura ordenada 1:1 $A_2B'B''O_6$, pertencente ao grupo espacial C_i^1 .
Abreviaturas: Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: WOODWARD (70).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema triclínico: C_i^1 ; $F-1$; #2; $a^-b^-c^-$			
A1	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
A2	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
A3	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
A4	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
B'1	$1a$	C_i	$3A_u$
B'2	$1e$	C_i	$3A_u$
B'3	$1f$	C_i	$3A_u$
B'4	$1g$	C_i	$3A_u$
B''1	$1b$	C_i	$3A_u$
B''2	$1c$	C_i	$3A_u$
B''3	$1d$	C_i	$3A_u$
B''4	$1h$	C_i	$3A_u$
O1	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O2	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O3	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O4	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O5	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O6	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O7	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O8	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O9	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O10	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O11	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
O12	$2i$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
Γ_T	$48A_g \oplus 72A_u$		
Γ_{Ac}	$3A_u$		
Γ_{Si}	0		
Γ_{IV}	$69A_u$		
Γ_R	$48A_g$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela A.2- Análise do grupo fator para a estrutura ordenada 1:1 $A_2B'B''O_6$, pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 .
Abreviaturas: Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: WOODWARD (70).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema monoclínico: C_{2h}^3 ; $I2/m$; #12; $a^0b^-b^-$			
A	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
B'	$2a$	C_{2h}	$A_u \oplus 2B_u$
B''	$2d$	C_{2h}	$A_u \oplus 2B_u$
O1	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O2	$8j$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Γ_T	$7A_g \oplus 5B_g \oplus 7A_u \oplus 11B_u$		
Γ_{Ac}	$A_u \oplus 2B_u$		
Γ_{Si}	0		
Γ_{IV}	$6A_u \oplus 9B_u$		
Γ_R	$7A_g \oplus 5B_g$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela A.3- Análise do grupo fator para a rede ordenada 1:2 ($A_3B'B''_2O_9$), pertencente ao grupo espacial C_{2h}^3 .
Abreviaturas: Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: HOWARD (99).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema monoclínico: C_{2h}^3 ; $A2/m$; #12; $a^0b^-b^-$			
A1	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
A2	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
A3	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
B'1	$2a$	C_{2h}	$A_u \oplus 2B_u$
B'2	$2d$	C_{2h}	$A_u \oplus 2B_u$
B''1	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
B''2	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O1	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O2	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O3	$4i$	C_S	$2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$
O4	$8j$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O5	$8j$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O6	$8j$	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Γ_T	$25A_g \oplus 17B_g \oplus 19A_u \oplus 29B_u$		
Γ_{Ac}	$A_u \oplus 2B_u$		
Γ_{Si}	0		
Γ_{IV}	$18A_u \oplus 27B_u$		
Γ_R	$25A_g \oplus 17B_g$		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela A.4- Análise do grupo fator para a rede ordenada 1:2 ($A_3B'B''_2O_9$), pertencente ao grupo espacial D_{3d}^4 .
Abreviaturas: Γ_T , distribuição total; Γ_{Ac} , fônons acústicos; Γ_{Si} , modos silenciosos; Γ_{IV} , fônons infravermelho ativos; Γ_R , fônons Raman ativos. As posições cristalográficas dos íons foram determinadas por: HOWARD (99).

Íon	S. de Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
Sistema trigonal: D_{3d}^4 ; $P\bar{3}c1$; #165; $a\bar{a}a\bar{a}$			
A1	$2a$	D_3	$A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
A2	$4d$	C_3	$A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$
B'	$2b$	S_6	$A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u$
B''	$4d$	C_3	$A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$
O1	$6f$	C_2	$A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
O2	$12g$	C_1	$3A_{1g} \oplus 3A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 6E_g \oplus 6E_u$
Γ_T	$6A_{1g} \oplus 8A_{2g} \oplus 14E_g \oplus 7A_{1u} \oplus 9A_{2u} \oplus 16E_u$		
Γ_{Ac}	$A_{2u} \oplus E_u$		
Γ_{Si}	$8A_{2g} \oplus 7A_{1u}$		
Γ_{IV}	$8A_{2u} \oplus 15E_u$		
Γ_R	$6A_{1g} \oplus 14E_g$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Anexo B

Publicações relativas ao projeto de tese

1 J. E. RODRIGUES; P. J. CASTRO; P. S. PIZANI; W. R. CORRER; A. C. HERNANDES. Structural ordering and dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ -based microwave ceramics. **Ceramics International**, v. 42, p. 18087–18093, 2016.
doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.113.

2 J. E. RODRIGUES; D. M. BEZERRA; R. C. COSTA; P. S. PIZANI; A. C. HERNANDES. Raman signatures of monoclinic distortion in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ complex perovskites. **Journal of Raman Spectroscopy**, no prelo.
doi: 10.1002/jrs.5195.

3 J. E. RODRIGUES; D. M. BEZERRA; A. C. HERNANDES. Ordering effect on the electrical properties of stoichiometric $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ -based perovskite ceramics. **Ceramics International**, no prelo.
doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.133.

4 J. E. RODRIGUES; A. C. HERNANDES. Lattice dynamical study of 1:1 and 1:2 double perovskites. **Spectrochimica Acta Part A**, em fase de finalização.

Outras publicações

1 J. E. RODRIGUES; C. W. PASCHOAL; E. N. SILVA; K. A. MINCE; M. W. LUFASO. Relaxations in $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ ceramics investigated by impedance and electric modulus spectroscopies. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 878–882, 2012.
doi: 10.1016/j.materresbull.2011.11.036.

2 J. E. RODRIGUES; E. MOREIRA; D. M. BEZERRA; A. P. MACIEL; C. W. PASCHOAL. Ordering and phonons in $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ complex perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 3298–3303, 2013.
doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.005.

3 J. E. RODRIGUES; D. M. BEZERRA; A. R. PASCHOAL; A. P. MACIEL; C. W. PASCHOAL. Probing phase formation and structural ordering in $\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ films using confocal Raman microscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, p. 8–14, 2014.
doi: 10.1016/j.vibspec.2014.02.001.

4 J. E. RODRIGUES; D. M. BEZERRA; A. P. MACIEL; C. W. PASCHOAL. Synthesis and structural ordering of nano-sized $\text{Ba}_3\text{B}'\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{B}' = \text{Ca}$ and Zn) powders. **Ceramics International**, v. 40, p. 5921–5930, 2014.
doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.037.

- 5 S. P. MARCONDES; J. E. RODRIGUES; M. R. B. ANDREETA; A. C. HERNANDES. Resonance Raman spectroscopy of NdAlO₃ single-crystal fibers grown by the laser-heated pedestal growth technique. **Vibrational Spectroscopy**, v. 73, p. 144–149, 2014. doi: 10.1016/j.vibspec.2014.06.003.
- 6 D. M. BEZERRA; J. E. RODRIGUES; A. P. MACIEL. Ordered complex perovskites to the carbon monoxide oxidation reaction. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 2049–2065, 2015. doi: 10.5935/1984-6835.20150121.
- 7 D. M. BEZERRA; J. E. RODRIGUES; E. M. ASSAF. Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺ cations. **Materials Characterization**, v. 125, p. 29–36, 2017. doi: 10.1016/j.matchar.2017.01.015.
- 8 D. M. BEZERRA; J. E. RODRIGUES. Influence of the preparation method on structural properties of mixed metal oxides. **Ceramics International**, submetido.
- 9 D. M. BEZERRA; J. E. RODRIGUES. Structural investigations on the memory effect of the layered double hydroxides contained Ni²⁺, Zr⁴⁺ and Al³⁺ cations. **Journal of Alloys and Compounds**, submetido.
- 10 R. C. COSTA; J. E. RODRIGUES; T. R. CUNHA; A. GUALDI; A. G. RODRIGUES; P. S. PIZANI. Dielectric and magnetic properties of Ni_xPb_{1-x}TiO₃ solid solution and composite: The coexistence of ferroelectric and antiferromagnetic order. **Journal of Alloys and Compounds**, em fase de finalização.