



**Maria Paula da Silva
Seabra**

**Materiais baseados em $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ para
aplicações nas microondas**





**Maria Paula da Silva
Seabra**

**Materiais baseados em $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ para
aplicações nas microondas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Dr. Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor Helmut Robert Maloneck
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José Luís Pires Ribeiro
Professor Associado com Agregação da Universidade do Minho

Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutor Ian Michael Reaney
Professor Associado da Universidade de Sheffield, U.K.

agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o fundamental contributo de diversas pessoas e entidades, às quais desejo expressar o meu mais profundo reconhecimento.

Ao meu orientador, Prof. Doutor Victor Ferreira, pela orientação científica, encorajamento e compreensão prestadas.

Ao Prof. Doutor Ian Reaney que, desde logo, me iniciou no mundo da microscopia electrónica de transmissão e, nomeadamente, me deu um apoio excepcional na realização, interpretação e discussão das medidas.

Ao Doutor José Luís Ribeiro e ao Doutor Luís Vieira, do Departamento de Física da Universidade do Minho, pela execução das medidas no infravermelho e subsequente discussão; sem esquecer a constante disponibilidade manifestada ao longo do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Electrónica e Eléctrica da Universidade de Southbank, em particular, à Anna Axelsson, ao Rob Pullar e ao Prof. Doutor Neil Alford, pela gentileza com que me acolheram e por me terem possibilitado a realização de algumas medidas, o que de outro modo teria sido impossível.

Ao Maxim Avdeev, a amizade e a importante colaboração na caracterização estrutural.

À Universidade de Aveiro e a todo o pessoal do DECV os meus sinceros agradecimentos. Em particular ao Luís Augusto Lopes, pela ajuda preciosa com a microscopia electrónica de varrimento e não só, e ao Andrei Salak que colaborou comigo em vários trabalhos.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia a Bolsa PRAXIS XXI/BD/21216/99.

À minha família.

resumo

Os sistemas de telecomunicações foram um dos sectores da indústria electrónica com maiores taxas de desenvolvimento nas últimas duas décadas. De modo a conseguir maior densidade e velocidade de tráfego de comunicações estas deslocaram-se para frequências superiores, as das microondas. A consequente necessidade de componentes para estes sistemas conduziu ao desenvolvimento de novos materiais dieléctricos com aplicações à frequência das microondas, onde é vital o controle das suas propriedades dieléctricas, nomeadamente, da permissividade (ϵ_r), das perdas e da variação da sua frequência de ressonância com a temperatura ambiente (τ_f). Uma forma de ajustar estas propriedades tem sido o recurso à formação de soluções sólidas ou misturas de compostos, de modo a conseguir cumprir os requisitos fundamentais, isto é, elevada ϵ_r , perdas dieléctricas diminutas e $\tau_f \approx 0$.

Com o intuito de compreender os factores que afectam as propriedades dieléctricas à frequência das microondas, foram estudadas as relações entre o processamento, a estrutura e as referidas propriedades de materiais cerâmicos baseados em $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [LMT]. Este material cerâmico dieléctrico é promissor dado que exhibe um factor de qualidade relativamente elevado, $Q \cdot f_0 = 114000$ GHz a 7GHz, e $\epsilon_r = 27$. No entanto, apresenta um valor elevado para o τ_f (-81 ppm/K), pelo que é imprescindível proceder ao seu ajuste. A mistura de materiais dieléctricos com valores de τ_f de sinal oposto tem sido a prática empírica corrente para o ajuste referido, no entanto, é necessário para um desenvolvimento mais eficaz de materiais para estas aplicações conhecer e compreender os mecanismos responsáveis pela variação destas propriedades. Alguns materiais com estrutura perovsquítica têm sido estudados para este tipo de aplicações, precisamente porque exibem um conjunto de características estruturais que podem influenciar as propriedades dieléctricas à frequência das microondas, constituindo-se assim como um excelente meio de estudo dos mecanismos determinantes.

Neste trabalho foram usados para formar soluções sólidas de estrutura perovsquítica com o LMT, um grupo de titanatos de alcalino-terrosos (CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3) visando alterar a estrutura e as propriedades dieléctricas do material base.

O processamento adequado dos pós condiciona de uma forma dramática as características dieléctricas dos cerâmicos e, assim, recorreu-se a um método de preparação por via química alternativo ao método convencional de mistura de óxidos. A partir dos pós obtidos por esta via, comparativamente à convencional, foi possível preparar cerâmicos densos, monofásicos e com microestruturas homogéneas a temperaturas bastante inferiores. Estes cerâmicos apresentam ainda perdas dieléctricas menores do que as obtidas em materiais preparados pela via convencional.

Neste âmbito, foi optimizado o processamento de todas as composições das soluções sólidas $[(1-x)\text{LMT}-x\text{AT}]$, com $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba ; $0 \leq x < 1$, tendo sido atingido o objectivo de conseguir cerâmicos densos (>95%), monofásicos e homogéneos, fundamental quer para os estudos de caracterização dieléctrica quer para as próprias propriedades dieléctricas finais destes materiais.

A estrutura cristalina dos materiais perovskíticos pode influenciar as suas propriedades dieléctricas pelo que, neste trabalho, procedeu-se a um estudo detalhado da estrutura das soluções sólidas referidas anteriormente, recorrendo a técnicas de difracção de raios-X, coadjuvadas por análise de refinamento de Rietveld e de microscopia electrónica de transmissão. O material base [LMT] pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$) e, a formação de soluções sólidas, com a substituição parcial no sítio A da estrutura perovskítica, conduziu a uma série de modificações estruturais diferentes para os três catiões (Ca, Sr, Ba) envolvidos. O sistema LMT-CT foi o que apresentou menores alterações tendo-se observado apenas o desaparecimento da ordenação catiónica para $x > 0.1$, pertencendo estes materiais ao grupo espacial $Pbnm$ ($a^-a^-c^+$). Em relação ao sistema LMT-ST, este exhibe diversas alterações estruturais à medida que o teor de ST aumenta [$P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, ordenado no sítio B) \rightarrow $Pbnm$ ($a^-a^-c^+$) \rightarrow $Imma$ ($a^-a^-c^0$) \rightarrow $I4/mcm$ ($a^0a^0c^-$)]. Para o sistema LMT-BT observaram-se as variações estruturais mais acentuadas [$P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, ordenado no sítio B) \rightarrow $Pbnm$ ($a^-a^-c^+$) \rightarrow $I4/mcm$ ($a^0a^0c^-$) \rightarrow $Pm3m$ ($a^0a^0a^0$)].

Com a finalidade de correlacionar o processamento, a estrutura cristalina com as propriedades dieléctricas dos materiais destes sistemas, estas últimas foram caracterizadas à frequências das microondas (GHz), à frequência rádio (MHz) e, para o estudo dos mecanismos responsáveis, foram complementadas por medidas a frequências superiores (espectroscopia no infravermelho longínquo).

As propriedades dieléctricas variam ao longo das soluções sólidas. A variação da ϵ_r é monotónica e segue a regra clássica das misturas atingindo-se valores interessantes para as aplicações nas microondas ($\epsilon_r > 40$). O τ_f varia de forma semelhante tendo-se conseguido, para os três sistemas, valores nulos para composições próximas de $x = 0.5$. Esta característica varia linearmente com a ϵ_r em toda a extensão das soluções sólidas LMT-CT e LMT-ST. Este facto é um forte indício de que a diluição da polarizabilidade iónica é o mecanismo que controla o τ_f . Para o sistema LMT-BT esta linearidade é interrompida para $x > 0.5$, o que pressupõe que o ajuste do τ_f é também condicionado pelo aparecimento da rotação dos octaedros de oxigénio.

As perdas dieléctricas, descritas frequentemente através do seu inverso, o factor de qualidade dos ressonadores (Q), varia de forma semelhante para os três sistemas. O aumento do teor de AT provoca uma diminuição do Q, que é mais acentuada para $x = 0.1$, apresentando um valor mínimo para $x = 0.5$ embora tecnologicamente interessante. A queda inicial acentuada de Q resulta da diminuição da ordenação catiónica da estrutura sendo o mínimo verificado para $x = 0.5$ relacionado com a presença de ordem a curta distância confirmada por espectroscopia Raman. A espectroscopia no infravermelho longínquo revelou-se útil para avaliar os contributos de carácter intrínseco e extrínseco para a perda dieléctrica.

Ainda em relação ao sistema LMT-BT, é de realçar a descoberta da existência de um comportamento relaxor na zona da solução sólida rica em BT. Este é um dado importante tendo em conta tratar-se de um sistema relaxor constituído por materiais sem chumbo.

abstract

Telecommunications systems are one of the sectors of electronic industry showing more dramatic growth in the last two decades. In order to achieve the highest communication densities or traffic these have moved on to higher frequencies such as the microwave range. The increasing need for components for these systems lead to the development of new dielectric materials suitable for applications at microwave systems, where the control of dielectric properties like permittivity (ϵ_r), losses and temperature stability of resonant frequency is fundamental. One way to tune these properties has been achieved through the formation of solid solutions or mixtures in order to fulfil the fundamental requirements, such as high permittivity, low dielectric losses and a temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) close to zero.

Aiming to understand the factors affecting microwave dielectric properties, the relationships between processing, structure and dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [LMT] based materials were studied. This dielectric ceramic material is a promising one since it shows a high quality factor, $Q \cdot f_0 = 114000$ GHz at 7GHz, and a $\epsilon_r = 27$. Nevertheless, it presents a high τ_f (-81ppm/K) that needs to be adjusted. Mixing dielectric materials with opposite τ_f values has been the current practice but a more efficient materials development rather imposes the understanding of the responsible mechanisms controlling these relevant properties.

In this work, perovskite solid solutions based on LMT and a group of earth-alkaline titanates (CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3) were used in order to change the structure and dielectric properties of the base material.

Powder processing has a great influence on the ceramic dielectric characteristics and so a chemical powder preparation was used instead of the conventional mixed oxide route. With the chemically prepared powders it was possible to prepare dense, single phase ceramics with homogeneous microstructures at lower temperatures. These ceramics even presented lower dielectric losses than the ones obtained by the conventional route.

Processing of all compositions resulting from solid solution formation with calcium, strontium and barium titanates [(1-x)LMT-xAT, and A = Ca, Sr and Ba; $0 \leq x < 1$] was optimized. For all compositions the objective of getting dense (>95%), single phase and homogeneous ceramics was achieved, which is fundamental for dielectric characterization studies as well as for the final dielectric properties of microwave materials.

Crystallographic structure of perovskite materials may influence their dielectric properties which led to the detailed study in this work of those solid solutions structure, with the help of techniques such as X-ray diffraction, together with Rietveld refinements studies, and transmission electron microscopy. The base material [LMT] belongs to $P2_1/n$ space group ($a^-a^+c^+$ tilt system) and presents a 1:1 B-site ordered monoclinic structure, with in-phase and anti-phase tilting of the oxygen octahedra, and anti-parallel shift of the lanthanum cations (A site).

Formation of solid solutions with A-site partial substitution led to a series of structural modifications which were different for the three used cations (Ca, Sr, Ba). LMT-CT system was the one that presented slighter changes since all compositions with $x > 0.1$ belong to the same space group (Pbnm) and present anti-parallel of A-site cations, in-phase and anti-phase tilting of oxygen octahedra ($a^-a^-c^+$ tilt system). Regarding LMT-ST system, it exhibits several structural changes with the increase of ST content (x) [$P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, B site ordered) \rightarrow Pbnm ($a^-a^-c^+$) \rightarrow Imma ($a^-a^-c^0$) \rightarrow I4/mcm ($a^0a^0c^-$)]. For LMT-BT solid solutions greater variations were observed [$P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, B site ordered) \rightarrow Pbnm ($a^-a^-c^+$) \rightarrow I4/mcm ($a^0a^0c^-$) \rightarrow Pm3m ($a^0a^0a^0$)]. These observations were confirmed by TEM with the help of electron diffraction patterns and dark-field imaging.

Aiming to correlate processing, structure and dielectric properties of the materials in these systems, these last ones were measured at microwave frequencies (GHz), at radiofrequency (MHz) and, for the study of its responsible mechanisms, they were complemented by measurements at even higher frequencies (far infrared spectroscopy).

Dielectric properties changes with the composition of these solid solutions. Permittivity variation is monotonic, following the classic mixture rule and interesting values for microwave frequencies ($\epsilon_r > 40$) were obtained. Temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) varies in a similar way for the three systems and close to zero values were obtained for compositions near $x=0.5$. This property varies linearly with permittivity throughout the entire LMT-CT and LMT-ST solid solutions. This behaviour strongly indicates that ionic polarizability dilution is the main τ_f controlling mechanism. For LMT-BT this linearity is cut off around $x > 0.5$, which may indicate that τ_f tuning is also conditioned by the onset of oxygen octahedral tilting happening in this range.

Dielectric losses, often described by the quality factor (Q) vary in a similar way for the three studied systems. The AT increase causes a Q decrease, which is more pronounced for $x=0.1$ and presenting a minimum for $x=0.5$, although with technological interesting values. The initial drop in Q values results from the decrease of the cation ordering whereas the minimum at $x=0.5$ is related with the presence of short range order as confirmed from Raman spectroscopy. Far infrared spectroscopy as revealed to be useful for the evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to dielectric loss.

Still regarding the LMT-BT system, it is worth to emphasise the appearance of a relaxor behaviour in the BT-rich compositions. This is particularly important since it is a lead-free material relaxor system.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução	1
1.1. Estrutura cristalina do tipo perovsquítico	9
1.1.1. Estrutura perovsquítica ideal	10
1.1.2. Critérios de estabilidade	11
1.1.3. Perovsquites distorcidas	12
1.2. Materiais dieléctricos para aplicações à frequência das microondas ..	19
1.2.1. Materiais	19
1.2.2. Propriedades dieléctricas à frequência das microondas	22
1.2.2.1. Factores que afectam a perda dieléctrica	22
1.2.2.2. Factores determinantes para a permitividade dieléctrica	36
1.2.2.3. Factores determinantes para o τ_f	38
2. Procedimento Experimental	45
2.1. Introdução	45
2.2. Preparação dos pós	46
2.2.1. Reagentes	46
2.2.2. Método de preparação dos pós.....	46
2.2.2.1. Preparação do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	46
2.2.2.2. Preparação das soluções sólidas	47
2.2.3. Caracterização dos pós	48
2.3. Preparação das amostras cerâmicas	49
2.3.1. Prensagem	49
2.3.2. Sinterização	49

2.4. Caracterização das amostras	51
2.4.1. Microestrutura	51
2.4.2. Estrutura cristalina	52
2.4.2.1. Difracção de raios-X	52
2.4.2.2. Microscopia electrónica de transmissão	54
2.4.2.3. Espectroscopia de Raman	55
2.4.3. Características dieléctricas	55
2.4.3.1. Medidas à frequência das microondas	55
2.4.3.2. Medidas a baixa frequência	60
2.4.3.3. Espectroscopia de infravermelho	61
3. Processamento	63
3.1. Preparação dos pós	63
3.1.1. Síntese	63
3.1.2. Calcinação	64
3.1.3. Moagem	65
3.2. Preparação dos cerâmicos	67
3.2.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [LMT].....	67
3.2.1.1. Sinterização	67
3.2.1.2. Fases presentes	68
3.2.1.3. Microestrutura	69
3.2.2. Sistemas LMT-AT (A=Ca, Sr e Ba)	73
3.2.2.1. Sistema LMT-CT	73
3.2.2.2. Sistema LMT-ST	76
3.2.2.3. Sistema LMT-BT	78

4. Estrutura e propriedades dielétricas dos sistemas baseados em LMT	83
4.1. Estrutura cristalina	83
4.1.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	83
4.1.2. Sistemas $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - ATiO_3 (A = Ca, Sr e Ba)	93
4.1.2.1. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - CaTiO_3	93
4.1.2.2. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - SrTiO_3	101
4.1.2.3. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BaTiO_3	111
4.1.3. Conclusões	123
4.2. Propriedades dielétricas	127
4.2.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$	128
4.2.2. Sistemas $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - ATiO_3 (A = Ca, Sr e Ba)	136
4.2.2.1. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - CaTiO_3	136
4.2.2.2. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - SrTiO_3	149
4.2.2.3. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BaTiO_3	163
4.3. Correlação entre a estrutura e as propriedades dielétricas	188
5. Conclusões	195
6. Referências Bibliográficas	201

SIMBOLOGIA

A	- Área
a_p	- Parâmetro da célula unitária cúbica
a,b,c	- Parâmetros da célula unitária
a,b,c	- Símbolos da notação de Glazer
α_L	- Coeficiente de expansão térmica linear
C	- Capacitância
C	- Constante de Curie
D	- Diâmetro do ressonador
d	- Distância entre planos atômicos equivalentes
d	- Espessura
E_A	- Energia de activação
$\Delta\varepsilon$	- Força dielétrica dos modos
ε_r	- Constante dielétrica ou permitividade dielétrica relativa
ε_0	- Permitividade dielétrica do vazio
ε'	- Permitividade
ε''	- Factor de perda dielétrica
f	- Frequência
f_0	- Frequência de ressonância
f_0	- Factor pré-exponencial
Δf_0	- Largura da banda
γ	- Amortecimento dos modos
k	- Constante de Boltzmann
Ω	- Frequência dos modos
Q	- Factor de qualidade
λ	- Comprimento de onda
λ_0	- Comprimento de onda no vazio
μ_0	- Permeabilidade do vazio
R	- Raio iónico
R_A	- Raio iónico dos catiões A
R_B	- Raio iónico dos catiões B

R_O	- Raio iónico dos iões O^{2-}
S	- Parâmetro de ordem a longa distância
σ	- Condutividade
t	- Factor de tolerância
$\text{tg } \delta$	- Perda dieléctrica
T	- Temperatura
T_f	- Temperatura de congelamento
T_c	- Temperatura de Curie-Weiss (ou de transição)
T_m	- Temperatura a que ocorre o máximo de permitividade de um ferroeléctrico relaxor (ou temperatura de transição)
τ_f	- Coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura
τ_e	- Coeficiente de temperatura da permitividade
τ_C	- Coeficiente de temperatura da capacitância
θ	- Ângulo de reflexão
V	- Volume do corpo ressonante
Z	- Multiplicidade
ω	- Frequência angular
χ^2	- Qualidade ou precisão do ajuste

ACRÓNIMOS

ATG	- Análise termogravimétrica
DRX	- Difracción de raios-X
EDS	- Espectrómetria de dispersão de energia
FTIR	- Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (“ <i>Fourier Transform Infrared</i> ”)
FWHM	- Largura do pico a meia altura
IV	- Infravermelho
LO	- Modo óptico longitudinal
LRO	- Ordenação a longa distância (“ <i>Long range order</i> ”)
MET	- Microscopia electrónica de transmissão
MEV	- Microscopia electrónica de varrimento
MW	- Microondas
RF	- Radiofrequências
SRO	- Ordenação a curta distância (“ <i>Short range order</i> ”)
TO	- Modo óptico transversal

Abreviaturas de compostos

BCN	- Ba(Co _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
BMT	- Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃
BNN	- Ba(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
BSZN	- (Ba,Sr)Zn _{1/3} Nb _{2/3} O ₃
BT	- BaTiO ₃
BT ₄	- BaTi ₄ O ₉
B ₂ T ₉	- Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀
BZN	- Ba(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
BZT	- Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃
CCN	- Ca(Ca _{1/3} Nb _{2/3})O ₃

CT	- CaTiO ₃
CTNA	- CaTiO ₃ - NdAlO ₃
CTLG	- CaTiO ₃ - LaGaO ₃
CTSMN	- CaTiO ₃ - Sr(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
CZ	- CaZrO ₃
LG	- LaGaO ₃
LMT	- La(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃
NA	- NdAlO ₃
NBT	- (Na _{0.5} Bi _{0.5})TiO ₃
PMN	- Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
PMT	- Pb(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃
PMW	- Pb(Mg _{0.5} W _{0.5})O ₃
PST	- Pb(Sc _{0.5} Ta _{0.5})O ₃
ST	- SrTiO ₃
SMM	- Sr(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
STLA	- SrTiO ₃ - LaAlO ₃
SZN	- Sr(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
ZTS	- Zr _{0.8} TiSn _{0.2} O ₄

1. Introdução

O nosso quotidiano é essencialmente *tecnológico*. À pesquisa científica, tradicionalmente distante e confinada às quatro paredes de um laboratório, tem vindo a ser reclamada uma dimensão social que transfigurou o dia-a-dia das nossas sociedades. Obviamente, nos seus fundamentos e pressupostos, a pesquisa científica continua afastada das representações do senso-comum e, por isso, dificilmente comunicável como tal mas, na sua dimensão tecnológica, introduziu-se de uma forma cada vez mais preponderante nos mais variados aspectos da nossa vida. Deste modo, a nossa “realidade” é cada vez mais uma realidade *criada* do que *dada*, e a tecnologia quase uma extensão *natural* das nossas faculdades humanas.

Exemplo paradigmático desta transformação é a evolução que ocorreu nas últimas duas décadas na área das comunicações móveis que, como em todos os sistemas tecnológicos, assentou numa evolução correlativa ao nível dos *materiais* que lhe servem de base. Os materiais usados nos circuitos de telecomunicações partilham as características de outras tecnologias baseadas na microelectrónica e a investigação, nesta área, procura incessantemente alcançar materiais que vão ao encontro das suas necessidades específicas. Ora, na área dos sistemas de comunicação o tamanho dos equipamentos é um factor muito importante. Assim, após a utilização das microondas se ter tornado popular como frequência de comunicação devido ao maior tráfego que permite, a miniaturização dos aparelhos foi o principal objectivo a ser atingido. O propósito de produzir equipamentos cada vez mais pequenos, mais leves e com melhor desempenho tem sido a força motriz para a descoberta e para o desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados, para desempenharem ou a mesma função ou uma função melhorada, mas com menor tamanho e peso. Um caso exemplar é o da redução de peso e tamanho dos telemóveis nos últimos anos.

Os materiais dieléctricos são particularmente interessantes para alcançar este objectivo, quando usados como ressonadores e filtros em equipamentos de transporte de informação à frequência das microondas. Estas peças cerâmicas são designadas como ressonadores dieléctricos porque, filtrando a frequência do transportador de sinal, permitem que este seja separado de uma forma eficiente de outros sinais da banda das

microondas – dependendo a frequência de ressonância dos componentes dielétricos da constante dielétrica ou permissividade dielétrica relativa (ϵ_r) do material e do tamanho do ressonador. Ora a grande vantagem em usar materiais cerâmicos dielétricos, com uma constante dielétrica elevada, é precisamente a redução do tamanho dos equipamentos para aplicações à frequência das microondas. Uma vez que o comprimento de onda (λ) nos dielétricos é inversamente proporcional à $\sqrt{\epsilon_r}$ ($\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$, λ_0 - comprimento de onda no vázio), para uma determinada frequência o tamanho do ressonador depende do inverso da raiz quadrada da constante dielétrica do material, ou seja, quanto maior for o seu valor menor será o tamanho do cerâmico. Comparando uma cavidade em vácuo e um material dielétrico com $\epsilon_r = 36$ este último terá a mesma frequência de ressonância para 1/6 do tamanho. Assim, materiais com constantes dielétricas elevadas parecem ser ideais para conseguir a redução do tamanho dos equipamentos.

O termo “ressonador dielétrico” foi inicialmente descrito por Richtmeyer [1] em 1939. Este autor mostrou que os materiais dielétricos podiam confinar as ondas electromagnéticas de elevada frequência e assim formar um ressonador semelhante às cavidades metálicas. Richtmeyer [1] observou também que um ressonador dielétrico aberto irradiava para o espaço, o que conduziria mais tarde ao desenvolvimento das antenas dielétricas ressonadoras. Basicamente, um ressonador dielétrico consiste num elemento cerâmico com uma constante dielétrica elevada, o qual funciona como um ressonador devido às reflexões internas das ondas electromagnéticas na fronteira entre o material com elevada constante dielétrica e o ar. Este facto leva ao confinamento da energia no interior e na vizinhança do elemento cerâmico formando assim uma estrutura ressonante.

A ideia de um material dielétrico que confinasse as ondas electromagnéticas data do princípio do século XX [2,3]. No início dos anos sessenta, Cohn [4] e Harrison [5] tentaram usar o TiO_2 como ressonador dielétrico. No entanto, apesar deste material ter uma elevada constante dielétrica e uma perda reduzida, apresenta uma elevada variação da frequência de ressonância com a temperatura. Foi apenas nos anos setenta que se desenvolveram as primeiras aplicações práticas e que se iniciou a comercialização de ressonadores dielétricos. O desenvolvimento tecnológico dos materiais cerâmicos permitiu alcançar melhorias significativas e um interesse acrescido na sua aplicação, com

diversas configurações, em circuitos para a região de frequência das microondas. O grande impulso iniciou-se com o desenvolvimento de materiais como o BaTi₄O₉ [6] e com o trabalho pioneiro de O'Bryan *et al.* [7] com o Ba₂Ti₉O₂₀. Estes autores mostraram que podiam ser preparados materiais com propriedades interessantes, isto é, constante dielétrica razoavelmente elevada, perdas reduzidas e estabilidade da frequência de ressonância com a temperatura ambiente. O objectivo primordial da pesquisa dos materiais dieléctricos para ressonadores continua a ser a optimização destes três parâmetros. Um dos sucessos significativos no desenvolvimento destes materiais foi conseguido no Japão [8,9], onde se iniciou a produção de materiais cerâmicos dieléctricos de elevada qualidade com propriedades interessantes.

As grandes vantagens da substituição dos ressonadores convencionais pelos ressonadores dieléctricos são:

- a redução do tamanho dos circuitos;
- a maior integração dos mesmos devido ao melhor e mais fácil acoplamento;
- o melhor desempenho do circuito no que diz respeito às perdas e à estabilidade térmica, dado que possuem menores perdas dieléctricas e maior estabilidade das propriedades dieléctricas com a temperatura de operação;
- a redução dos custos para o mesmo nível de desempenho.

Requisitos dos materiais

Existem três requisitos básicos importantes, referentes às propriedades dieléctricas destes cerâmicos, que condicionam a sua aplicação à frequência das microondas: a *constante dieléctrica* (ϵ_r), o *factor de qualidade* (Q) e o *coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura* (τ_f) [10-12].

A *constante dieléctrica* (ϵ_r) do material controla o tamanho do ressonador, o qual é particularmente importante para sistemas de comunicações móveis e por satélite. Para que o ressonador dieléctrico seja pequeno é necessário que o material apresente uma elevada constante dieléctrica pois a sua dimensão é inversamente proporcional à $\sqrt{\epsilon_r}$ de acordo com a equação:

$$D = \lambda_o \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.1)$$

onde D é o diâmetro do ressonador e λ_0 é o comprimento de onda no vázio à frequência de ressonância. O valor da constante dielétrica determina também a mais baixa frequência à qual é possível usar o material. À medida que a frequência de ressonância diminui o tamanho do ressonador dielétrico aumenta ($f_0 \propto 1/D$) até um valor em que não é tecnologicamente viável produzir um cerâmico tão grande. A relação entre a frequência de ressonância (f_0) e a ϵ_r é dada pela equação:

$$f_0 \propto \frac{1}{V\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.2)$$

Assim, a manipulação adequada de ϵ_r e V (volume do corpo ressonante) pode levar à redução do tamanho da cavidade sem alterar a frequência de ressonância [12].

O *factor de qualidade* (Q) é definido a partir do pico de ressonância como a razão entre a sua frequência (f_0) e a sua largura de banda (Δf_0) a 3dB abaixo da altura máxima (figura 1.1):

$$Q = f_0/\Delta f_0 \quad (1.3)$$

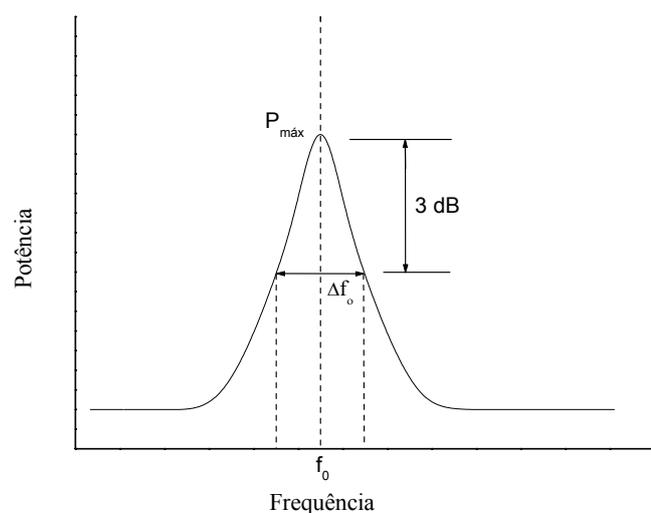


Figura 1.1 – Esquema do pico de ressonância mostrando a definição de Q .

O valor de Q representa assim uma medida directa da capacidade que o corpo ressonante tem para filtrar com eficácia uma determinada frequência. Um valor elevado para o Q, ou seja, um valor reduzido para a *perda dieléctrica* ($\text{tg } \delta \approx 1/Q$), é essencial para equipamentos de elevada performance pois materiais com perdas dieléctricas reduzidas exibem uma maior eficiência e uma melhor selectividade. Infelizmente, valores de permitividade elevados estão normalmente associados a perdas elevadas. De entre estas três propriedades o Q é a mais sensível às condições de preparação e de processamento dos materiais. Dado que o Q depende da frequência, diminuindo quando esta aumenta, é importante saber a que frequência foi medido. Deste modo, a caracterização dos materiais é frequentemente apresentada em termos do produto $Q \cdot f_0$, que é constante na região das microondas.

O *coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura* (τ_f) é outra característica muito importante nestes materiais indicando quanto é que a frequência de ressonância se altera com a variação da temperatura ambiente. Para que um ressonador tenha utilidade prática a sua frequência de ressonância (f_0) deve ser estável face às alterações da temperatura do seu ambiente de operação. O τ_f é definido como:

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial T} \quad (1.4)$$

e, para a maioria das aplicações, deve ser próximo de zero. A variação da frequência de ressonância (f_0) com a temperatura é devida à alteração da ϵ_r e à expansão térmica do material, uma vez que esta altera a dimensão do mesmo. Assim, o τ_f pode ser relacionado com o coeficiente de expansão térmica linear do material (α_L) e com o coeficiente de temperatura da ϵ_r (τ_ϵ) através da equação [10,11]:

$$\tau_f = -\left(\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L\right) \quad (1.5)$$

Para grande parte das aplicações tecnológicas destes materiais o ajuste do valor de τ_f deve ser conseguido com elevada precisão (<2 ppm/K).

Em função do tipo de aplicação a escolha do material depende de um compromisso entre estas três propriedades, o qual é geralmente bastante difícil de conseguir. Nos últimos anos foram desenvolvidos muitos materiais cerâmicos dielétricos não havendo contudo nenhum que satisfaça de forma ideal todos os requisitos. No entanto, existe um conjunto de composições cerâmicas que reúnem as características adequadas e com as quais se têm desenvolvido um grande número de aplicações nesta região de frequências. Todavia, a procura de novos materiais com um balanço óptimo entre as suas propriedades dielétricas é um dos grandes desafios da ciência nesta área.

Aplicações

Os materiais cerâmicos dielétricos têm sido usados principalmente como ressonadores dielétricos, pois são versáteis e adaptáveis a diferentes estruturas e configurações de acoplamento, sendo produzidos com formas bastante diferentes (discos, cilindros, barras, etc.). Os ressonadores dielétricos são usados essencialmente em filtros, osciladores e antenas sendo estes componentes utilizados em diversas aplicações práticas, tais como, telemóveis, sistemas de comunicação e de posicionamento global via satélite (GPS), detectores de radares, sistemas de abertura automática de portas, rádios digitais e antenas [10,12].

Filtros

Os filtros de banda servem para seleccionar a frequência de comunicação e podem, por exemplo, ser produzidos acoplando diversos ressonadores dielétricos de elevado Q. Uma das aplicações práticas destes filtros de banda é na emissão TV via satélite, a qual opera a 12GHz e contém filtros para separar os vários canais. Este tipo de filtro apresenta, quando comparado com o equivalente usado anteriormente, melhor estabilidade térmica e menos de um terço do peso, o que é muito importante neste tipo de equipamentos.

Osciladores

O propósito dos osciladores para as microondas é gerar um sinal, sendo este tipo de dispositivos constituídos por um ressonador, que controla a frequência do sinal das microondas, e por um gerador de potência. Os requisitos para estes osciladores estão relacionados com a frequência devendo esta ser estável e ajustável, além de que o ruído

deve ser mínimo. Em particular, a pureza espectral dos osciladores locais dos transmissores e dos receptores têm um papel fundamental no bom desempenho dos radares e dos sistemas de comunicação. Os ressonadores dieléctricos permitem o desenho de osciladores com um nível de ruído muito baixo. Uma das aplicações tecnológicas deste tipo de osciladores é na emissão de TV via satélite em directo. Quando comparados com as outras tecnologias de osciladores, estes oferecem diversas vantagens tais como: pequeno tamanho, simplicidade estrutural, baixo custo, insensibilidade às vibrações mecânicas e baixo ruído.

Antenas

Os ressonadores dieléctricos podem também ser usados em antenas, as quais apresentam diversas características atractivas, tais como: o facto de poderem ser bastante pequenas (pois o seu tamanho depende da constante dieléctrica do material) e de possuírem uma elevada eficiência (dado que não exibem perdas por condução), além de que são fáceis de acoplar. Nas comunicações nas microondas as antenas têm uma função dupla. No fim do sistema de transmissão a antena transmite o sinal em direcção ao receptor. No caso de se encontrarem no fim do sistema receptor a antena capta o sinal do transmissor da melhor forma possível.

A figura 1.2 apresenta o espectro electromagnético desde 10^6 Hz até 10^{15} Hz, no qual se pode observar, além da frequência e do comprimento de onda, o tipo de sistemas que operam nas diversas gamas de frequências. As radiofrequências englobam as médias, as altas e as muito altas-frequências (MF, HF e VHF, respectivamente), onde operam as emissões de rádio AM e FM e a televisão VHF. A maioria dos sistemas electrónicos e, em particular, os sistemas das microondas operam entre ≈ 400 MHz e 300GHz (figura 1.3), embora a gama importante se situe entre 500MHz e 30GHz.

A gama de frequências das microondas é utilizada para os radares e para as comunicações devido à sua elevada frequência e diminuto comprimento de onda o que permite a transmissão de uma grande densidade de informação.

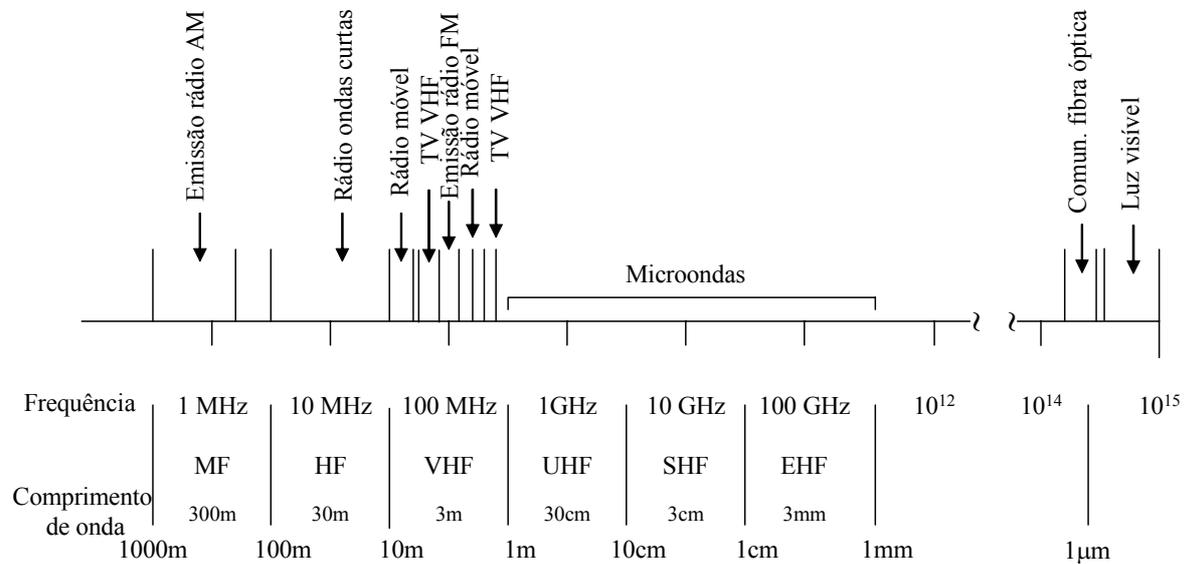


Figura 1.2 – Espectro eletromagnético. (MF – “medium frequency”; HF – “high frequency”; VHF – “very high frequency”; UHF – “ultra-high frequency”; SHF – “super-high frequency”; EHF- “extremely high frequency”) [12].

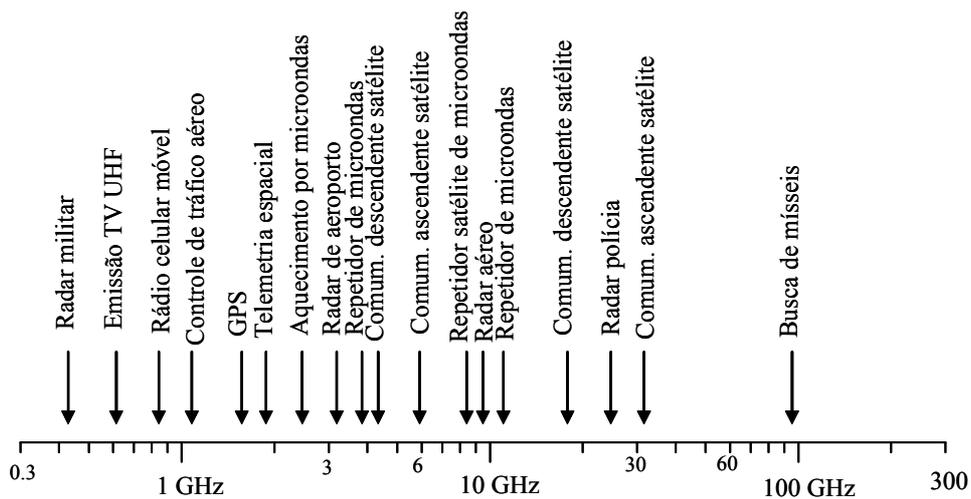


Figura 1.3 – Espectro das microondas com algumas aplicações típicas [12].

A pesquisa nestes últimos anos tem-se centrado principalmente no desenvolvimento de materiais cerâmicos com elevada constante dielétrica e perdas reduzidas existindo diversas composições cerâmicas que são adequadas para estas aplicações à frequência das microondas apresentando um valor para o τ_f próximo de zero. Estas baseiam-se em materiais como os titanatos de bário (BaTi_4O_9 e $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$), o titanato de zircónio e estanho ($\text{Zr}_{0.8}\text{TiSn}_{0.2}\text{O}_4$), as perovsquites complexas do tipo $\text{A}(\text{BB}')\text{O}_3$, tais como o $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [BZT] e o $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [BMT], e composições pertencentes ao sistema Nd_2O_5 - TiO_2 - BaO . Pelas suas propriedades intrínsecas os materiais com estrutura perovsquítica têm vindo a destacar-se enquanto objecto de estudo científico e de aplicações. Antes da revisão sobre os materiais, as suas propriedades dielétricas à frequência das microondas e os factores que as influenciam, pretende-se aqui rever algumas das questões relacionadas com a estrutura cristalina perovsquítica relevantes para as propriedades dielétricas destes materiais.

1.1. Estrutura cristalina do tipo perovsquítico

A classe dos materiais que exibem uma estrutura perovsquítica engloba uma enorme variedade de compostos, podendo estas estruturas incorporar a maioria dos iões metálicos da tabela periódica. No entanto, apesar de este tipo de estrutura ser encontrada para variadíssimas combinações de catiões e aniões, os óxidos e os fluoretos constituem a grande parte dos materiais perovsquíticos [13]. Devido à enorme diversidade de iões que este tipo de estrutura pode acomodar as suas propriedades são muito diversas, pelo que esta classe de compostos tem uma grande importância tecnológica, particularmente no que diz respeito às suas propriedades físicas, nomeadamente dielétricas, magnéticas, eléctricas e ópticas. A importância tecnológica dos materiais com este tipo de estrutura fez com que esta se tornasse uma das mais importantes nos vários campos da ciência e engenharia dos materiais.

Muitas das propriedades dos materiais perovsquíticos variam de forma significativa com a composição, mesmo para casos em que as diferenças estruturais não são muito visíveis. A alteração das propriedades físicas é particularmente notória quando as condições externas, tais como a temperatura e a pressão, são alteradas. De forma geral, estes efeitos ocorrem simultaneamente com a presença de transições de fase do sistema, havendo alterações contínuas ou descontínuas da estrutura perovsquítica. De modo a

entender a origem do comportamento das propriedades físicas, na proximidade das transições de fase, é necessário ter uma descrição tão completa quanto possível da estrutura.

Nos materiais dielétricos com estrutura perovsquítica é largamente reconhecido que as propriedades dielétricas dependem muito da sua estrutura cristalina. Assim, e devido ao elevado número de materiais com uma estrutura perovsquítica, tem havido diversas tentativas para correlacionar as suas características estruturais com as propriedades relevantes.

1.1.1. Estrutura perovsquítica ideal

As perovsquites ideais apresentam a fórmula geral ABX_3 (sendo X geralmente oxigénio ou flúor), onde os catiões A são normalmente maiores dos que os catiões B e com um tamanho similar ao dos aniões X. A estrutura é composta por uma rede tridimensional de octaedros BX_6 ligados nos vértices. Como se mostra na figura 1.4, nesta estrutura os catiões A estão rodeados por 12 aniões numa coordenação cubo-octaédrica e os catiões B estão circundados por 6 aniões numa coordenação octaédrica. Os aniões X estão coordenados por, respectivamente, 2 e 4 catiões de B e de A. No entanto, os materiais mais frequentemente usados, devido às suas características eléctricas, são os que contêm oxigénio no lugar X e, por isso, denominados correntemente por ABO_3 .

As perovsquites que apresentam uma estrutura ideal adoptam o grupo espacial cúbico ($Pm3m$), sendo o $SrTiO_3$ [ST] normalmente visto como o arquétipo da perovsquite cúbica dado que a sua estrutura se aproxima muito da do composto ABO_3 ideal. Embora o mineral denominado perovsquite seja o $CaTiO_3$ [CT], este não adopta a estrutura cúbica, apresentando uma simetria ortorrômbica ($Pbnm$), devido à rotação dos octaedros de oxigénio (TiO_6). Esta distorção é causada pela diferença de tamanho entre a cavidade cubo-octaédrica e o tamanho do ião Ca^{2+} , pois este é demasiado pequeno para ocupar totalmente a cavidade formada pelos 12 iões de oxigénio. Tal como o titanato de cálcio, grande parte dos materiais com a denominada estrutura perovsquítica apresentam distorções, devidas essencialmente ao tamanho dos catiões, as quais conduzem a uma diminuição da simetria. Todavia, nestes materiais a estrutura cúbica ideal é geralmente observada a temperaturas elevadas.

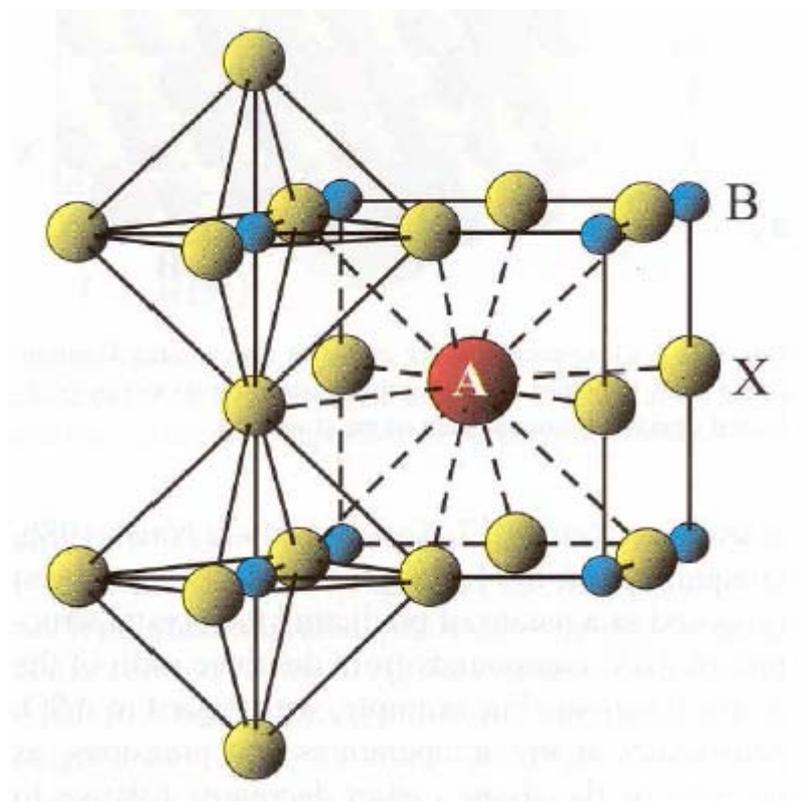


Figura 1.4 - A estrutura da perovskite ideal ABX_3 mostrando a coordenação octaédrica e cubo-octaédrica dos cátions B e A, respectivamente [13].

1.1.2. Critérios de estabilidade

A maioria das perovskites são consideradas como sendo compostos iônicos, pelo que os seus iões podem, numa primeira aproximação, ser vistos como esferas com um raio iónico $R(\text{Å})$. Numa célula unitária desenhada com a origem no cátion do sítio B (figura 1.4), Goldschmidt [14] observou que se os cátions A possuírem o mesmo tamanho que os aniões O, o que se ajusta precisamente à coordenação 12, então o comprimento da linha que une O-A-O é igual a $(2R_O+2R_A)$ ou a $\sqrt{2}$ da aresta da célula unitária cúbica. Esta seria igual a $(2R_O+2R_B)$ e num caso ideal $(R_O+R_A) = \sqrt{2}(R_O+R_B)$. Contudo, nas estruturas reais, devido à diferença de tamanho dos iões A, B e O, esta relação é alterada, definindo-se um parâmetro conhecido como factor de tolerância (t):

$$t = \frac{R_O + R_A}{\sqrt{2}(R_O + R_B)} \quad (1.6)$$

Esta equação exige portanto o uso do raio iónico do catião A com coordenação 12, do catião B com coordenação 6 e do anião O com a coordenação 2.

O factor de tolerância, t , é essencialmente uma medida do ajuste do catião A ao interstício formado pelos octaedros BO_6 , podendo ser uma indicação para saber se uma determinada composição adopta uma estrutura perovsquítica ou não. O caso ideal ($t = 1$, simetria cúbica) só se observa para um número reduzido de composições, observando-se normalmente desvios desta forma ideal. Mesmo em estruturas perovsquíticas simples com apenas dois catiões (A e B) são observados valores típicos para t entre 0.78 e 1.06.

Para uma determinada composição, se $t > 1$ o empacotamento é ditado pelos iões A, tendo os iões B espaço para se movimentarem. Pelo contrário, o empacotamento é determinado pelos iões B e os iões A terão bastante espaço para oscilar no caso de $t < 1$. Se $t = 1$ os iões A e B estão bem empacotados.

1.1.3. Perovsquites distorcidas

Apesar de a estrutura cristalina da perovsqute ideal ser cúbica (Pm3m), a maioria das perovsquites simples (ABO_3) são distorcidas, denominadas como heterotipos e resultando estas distorções principalmente da rotação dos octaedros de oxigénio [15,16]. Este tipo de distorção surge quando o tamanho dos catiões A é demasiado pequeno para preencher o espaço formado pelos 12 aniões, pelo que os octaedros de oxigénio rodam em torno dos eixos pseudo-cúbicos de modo a acomodar estes catiões, atingindo assim um estado de menor energia. Deste modo, são conhecidas estruturas perovsquíticas cúbicas, tetragonais, ortorrômbicas, romboédricas, monoclinicas e triclinicas. Estas distorções estruturais são interessantes, não só sob o ponto de vista cristalográfico, mas também pela influência sobre as propriedades físicas dos materiais, nomeadamente as propriedades dieléctricas. Na maioria dos modelos de rotação é assumido que:

- os octaedros BO_6 são rígidos, mas não necessariamente ideais;
- a rotação dos octaedros BO_6 não interrompe a ligação entre os seus cantos;
- o deslocamento dos catiões A não altera a simetria da fase distorcida.

A rotação dos octaedros de oxigénio resulta em alterações do comprimento das ligações A-O, deixando estas de ser todas iguais, e ainda na alteração da coordenação dos íons A e na redução da simetria.

A rotação dos octaedros de oxigénio que ocorre nas estruturas perovskíticas foi discutida em detalhe por vários autores [15,17-21], no entanto, a notação normalmente usada pela maioria dos investigadores foi introduzida por Glazer [17,18]. Recorrendo a esta notação, um sistema de rotação é descrito em termos da rotação dos octaedros BO_6 em torno de qualquer um dos três eixos cartesianos ortogonais (x , y e z), os quais são coincidentes com os três eixos da célula unitária cúbica do arquétipo. As letras utilizadas na notação de Glazer indicam a grandeza relativa da rotação dos octaedros de oxigénio em torno de um determinado eixo, isto é, o uso das letras a , b e c implica uma amplitude de rotação diferente em torno dos eixos x , y e z . O sentido da rotação dos octaedros de oxigénio em camadas sucessivas e perpendiculares ao eixo de rotação é dado por um super-escrito que pode ser positivo (“+”), negativo (“-“) ou zero (“0”). O super escrito “+” é usado para indicar a rotação, na mesma direcção, dos octaedros de oxigénio localizados em camadas sucessivas sendo denominado por rotação em fase. O super escrito “-“ indica a rotação dos octaedros adjacentes, em direcções opostas, isto é, rotação em anti-fase. Por exemplo, os símbolos $a^+b^+c^+$ indicam a presença de três ângulos de rotação diferentes em torno dos eixos x , y e z e a ocorrência de rotação dos octaedros de oxigénio em camadas adjacentes e perpendiculares a x , y e z , no mesmo sentido, isto é, rotação em fase. Se os ângulos de rotação em torno de cada eixo fossem iguais e os octaedros de oxigénio exibissem rotação em fase, a notação seria $a^+a^+a^+$. Na ausência de rotação dos octaedros de oxigénio em torno de um eixo o super escrito utilizado é “0”, sendo, por exemplo, usada a notação $a^0a^0a^0$ para o arquétipo cúbico.

Na figura 1.5 encontra-se uma ilustração da notação proposta por Glazer para os sistemas de rotação $a^0a^0c^+$ e $a^0a^0c^-$. Nestes sistemas os octaedros estão rodados apenas em torno do eixo z ou $[001]_p$. A rotação de um octaedro provoca a rotação, com o mesmo ângulo mas na direcção oposta, dos quatro octaedros adjacentes. Como se pode observar na figura 1.5 a distorção numa camada é definida por esta primeira rotação, ou seja, a rotação de um octaedro define a rotação de todos os octaedros de uma determinada camada. Os

dois octaedros na camada adjacente segundo z não estão tão constrangidos, sendo livres para rodar no mesmo sentido (rotação em fase, c^+ , figura 1.5(A)) ou no sentido oposto (rotação em anti-fase, c^- , figura 1.5(B)).

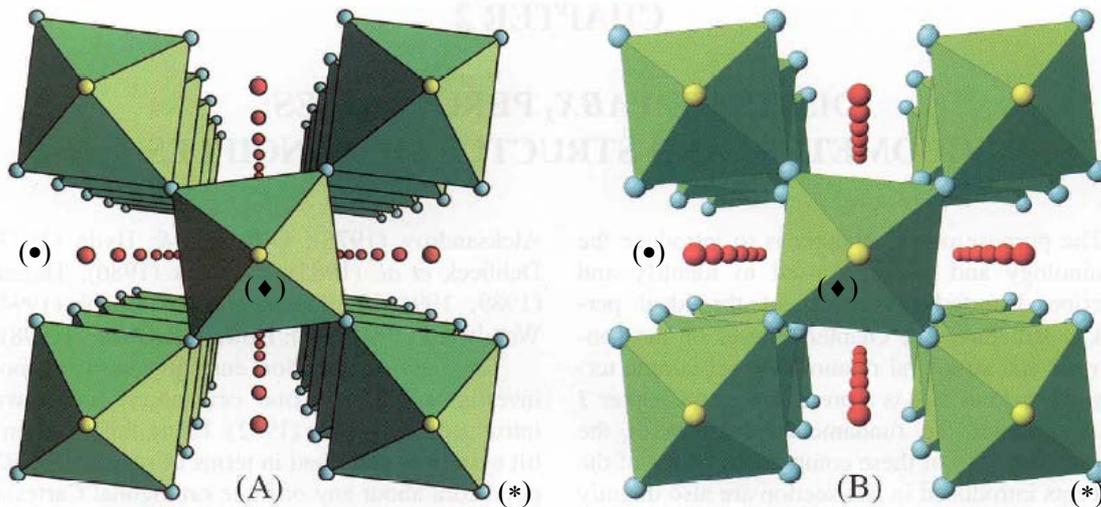


Figura 1.5 – Vistas em perspectiva segundo o eixo z de: (A) sistema de rotação $a^0a^0c^+$ - rotação em fase dos octaedros de oxigénio e (B) sistema de rotação $a^0a^0c^-$ - rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Catiões do sítio A (•); aniões O(1) (♦) e aniões O(2) (*) [13].

A partir de princípios cristalográficos, Glazer [17,18] avaliou as combinações possíveis para a rotação dos octaedros de oxigénio tendo identificado 23 sistemas de rotação. Posteriormente, Woodward [15] confirmou as conclusões reportadas por Glazer e estendeu o estudo às perovskites ordenadas 1:1 no sítio B. Em 1998, Howard e Stokes [20] demonstraram que o número de sistemas de rotação possíveis era 15 e não 23 como havia sido anteriormente proposto por Glazer.

Sistemas de rotação e atribuição do grupo espacial

A rotação dos octaedros de oxigénio reduz necessariamente a simetria relativamente à exibida pelo arquétipo ($Pm3m$, sistema de rotação $a^0a^0a^0$) gerando subgrupos de menor simetria. Glazer [17,18] e Woodward [15] associaram sistemas de rotação particulares a grupos espaciais, tendo sido as relações entre os grupos e os

subgrupos avaliadas por Howard e Stokes [20] e encontrando-se os resultados no diagrama da figura 1.6.

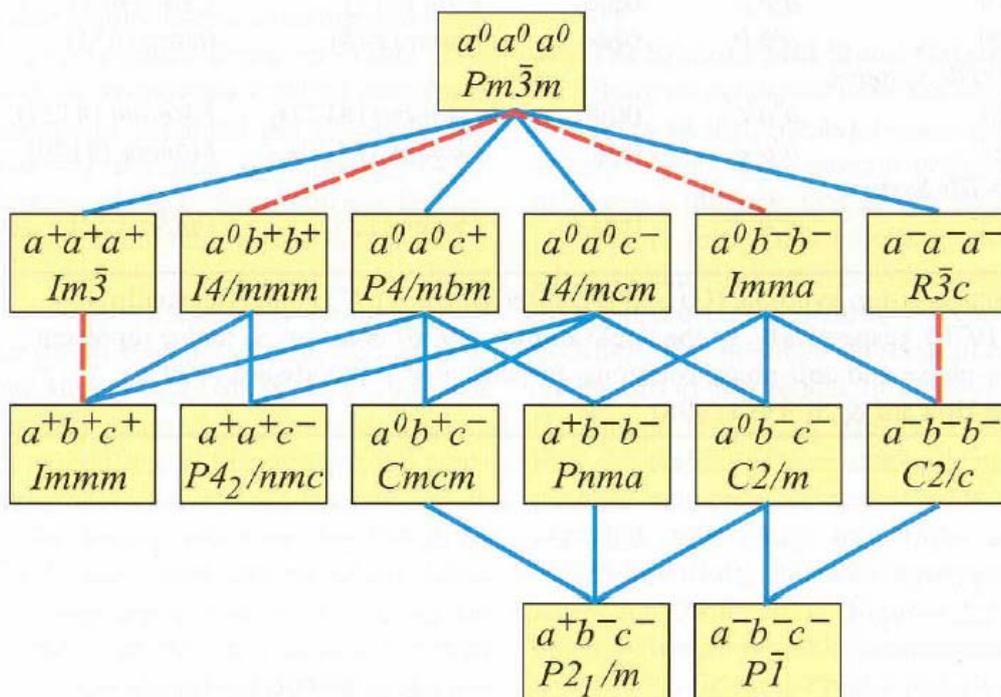


Figura 1.6 – Relações entre grupos espaciais associados com determinados sistemas de rotação avaliadas por Howard e Stokes [20]. A linha contínua indica transições de segunda ordem. A linha tracejada indica transições de primeira ordem.

Neste diagrama podem-se observar as sequências teoricamente possíveis para as alterações dos grupos espaciais devido às transições de fase associadas com a rotação dos octaedros de oxigénio resultantes da alteração da pressão, da temperatura ou da composição. Este diagrama (figura 1.6) distingue as transformações contínuas de segunda ordem (linha contínua) e as discretas de primeira ordem (linha a tracejado).

Identificação do sistema de rotação

A principal consequência da rotação dos octaedros de oxigénio é a duplicação de alguns ou de todos os eixos da célula unitária cúbica (a_p). Esta duplicação provoca o desdobramento e a alteração da intensidade dos picos das reflexões presentes nos padrões de difracção de raios-X das perovsquites cúbicas, bem como o aparecimento de novas reflexões associadas à super rede.

As reflexões associadas à super rede estão directamente relacionadas com o tipo de rotação dos octaedros de oxigénio. Glazer [17,18] demonstrou que, as reflexões da super rede com combinações específicas de índices de Miller ímpares (*odd – o*) ou pares (*even – e*) indicavam a presença de determinados desvios da estrutura cúbica não distorcida. A rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio origina, respectivamente, reflexões do tipo ímpar-ímpar-par (*odd-odd-even*) (*ooe*) e ímpar-ímpar-ímpar (*odd-odd-odd*) (*ooo*, $h+k+l>3$). O deslocamento anti-paralelo dos catiões A também pode ser responsável pelo desvio da estrutura perovsquítica cúbica ideal originando reflexões do tipo ímpar-par-par (*odd-even-even*) (*oeo*).

Recorrendo a estas considerações seria fácil a identificação do sistema de rotação mas podem ocorrer alguns problemas, tais como o facto de as reflexões resultantes da super rede serem pouco intensas ou então serem indistinguíveis, como no caso da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e a ordenação catiónica.

Ordenação catiónica

Além da rotação dos octaedros de oxigénio existe outro mecanismo que pode levar à duplicação da célula unitária: a ordenação catiónica. No caso de ocorrer ordenação de um dos catiões, os compostos são normalmente denominados como perovsquites duplas. As perovsquites com ordenação no sítio B mais comuns exibem a fórmula geral $A_2BB'O_6$ (isto é, $AB_{0.5}B'_{0.5}O_3$) ou $A_3BB'_2O_9$ (isto é, $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$), onde B e B' são catiões com coordenação octaédrica mas situados em locais distintos. Nestes compostos a ordenação é denominada 1:1 e 1:2, respectivamente. A ordenação 1:1 também é conhecida para o catião do sítio A, isto é, $AA'B_2O_6$, onde os catiões A e A' se encontram em posições cristalográficas diferentes. A ordenação 1:3 dos catiões do sítio A, isto é, $AA_3'B_4O_{12}$, é

relativamente comum, no entanto, este mesmo tipo de ordenação mas para o catião no sítio B, isto é, $A_4BB'_3O_{12}$, é relativamente rara [13].

As perovskites com ordenação 1:1 do catião do sítio B apresentam dois grupos baseados na valência do catião A. No caso do catião A ser divalente são possíveis quatro combinações com o catião B: $A_2^{2+}B^{3+}B^{5+}O_6$, $A_2^{2+}B^{4+}B^{4+}O_6$, $A_2^{2+}B^{2+}B^{6+}O_6$ e $A_2^{2+}B^{1+}B^{7+}O_6$. No caso de este ser trivalente existem apenas duas combinações possíveis: $A_2^{3+}B^{2+}B^{4+}O_6$ e $A_2^{3+}B^{1+}B^{5+}O_6$.

As perovskites ideais ordenadas 1:1 resultam das perovskites cúbicas, mas neste caso os catiões B estão ordenados ao longo dos planos $(111)_p$. Estas perovskites exibem ordenação a longa distância sem mistura entre estes catiões, os quais se encontram em duas posições cristalográficas diferentes, não ocorrendo qualquer rotação dos octaedros BO_6 e $B'O_6$. De acordo com a notação proposta por Glazer [17,18], a presença de ordenação química provoca o aparecimento de reflexões extra nas posições ímpar-ímpar-ímpar (*odd-odd-odd*) (*ooo*).

Nas perovskites completamente ordenadas 1:1 as sub-redes de B e de B' estão ocupadas apenas por catiões B e B', respectivamente. No caso da distribuição destes catiões ser completamente aleatória (sem ordem) não se distinguem as sub-redes dos catiões B e B' logo o composto torna-se cúbico. O grau de ordem pode ser avaliado através do parâmetro de ordem a longa distância $S = 2x_B - 1$, onde x_B é a fracção de catiões B na sub-rede B [22]. No caso de $S = 1$ ($x_B = 1$) tem-se uma estrutura completamente ordenada e se $S = 0$ ($x_B = 1/2$) completamente desordenada.

Existem apenas alguns estudos sistemáticos dos mecanismos responsáveis pela ordenação catiónica nas perovskites duplas. O grau de ordem depende não apenas do tamanho, da carga e da polarizabilidade dos catiões do sítio B, mas também da temperatura de formação do composto, do tempo de sinterização e/ou do método de preparação [22-26]. Em geral, quanto maior for a temperatura de recozimento maior será o grau de ordenação. O tamanho relativo dos catiões B tem um papel fundamental no grau de ordem, contudo, a relação não é simples nem completamente conhecida para todos os tipos de estruturas perovskíticas duplas. De qualquer forma, a cinética e os mecanismos responsáveis pela ordenação catiónica nas perovskites complexas ainda não estão

completamente entendidos, apesar de ser evidente que diferenças na carga, no raio iónico e no tipo de ligação têm um efeito preponderante na presença ou na ausência de ordenação química.

O $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [LMT], material em estudo neste trabalho, apresenta uma estrutura perovskítica monoclínica ordenada 1:1 e pertence ao grupo espacial nº14, $P2_1/n$ [27-28], denominado de grupo criolite. Os parâmetros de rede dos compostos $P2_1/n$ ordenados 1:1, como é o caso do LMT, são os seguintes: $a = \sqrt{2} a_p$; $b = \sqrt{2} a_p$; $c = a_p$ e $\beta \approx 90^\circ$. Nestas perovskites os ângulos de rotação dos octaedros BO_6 e $\text{B}'\text{O}_6$ são diferentes o que resulta do facto de o tamanho e do grau de distorção de cada poliedro ser distinto.

Os outros compostos de partida utilizados neste trabalho, para a formação de soluções sólidas com o LMT, foram o CT, o ST e o BaTiO_3 [BT]. O titanato de estrôncio, conforme foi referido anteriormente, apresenta uma estrutura cúbica ($Pm3m$) quase que ideal. O CaTiO_3 exhibe uma estrutura ortorrômbica ($Pbnm$) resultante da rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de TiO_6 . Isto porque o ião de cálcio é demasiado pequeno para ocupar completamente a cavidade cubo-octaédrica formada pelo 12 átomos de oxigénio, ocorrendo então a rotação dos octaedros TiO_6 . O BT exhibe uma estrutura tetragonal ($P4mm$) resultando esta tetragonalidade do facto de o catião Ti^{4+} se encontrar deslocado, ao longo do eixo c , do centro do poliedro não havendo qualquer distorção dos octaedros de oxigénio. O catião de bário também se encontra ligeiramente deslocado no mesmo sentido mas com uma grandeza diferente. O deslocamento dos catiões do centro dos octaedros está na origem das propriedades ferroelétricas exibidas por algumas perovskites, podendo este deslocamento ocorrer com ou sem rotação dos octaedros de oxigénio [13].

1.2. Materiais dieléctricos para aplicações à frequência das microondas

Nesta secção apresentam-se alguns materiais com relevo nas aplicações à frequência das microondas, e discutem-se os factores que influenciam as suas propriedades dieléctricas mais importantes, nomeadamente, o coeficiente da frequência de ressonância (τ_f), a permitividade dieléctrica relativa (ϵ_r) e o factor de qualidade (Q), sobre os quais têm recaído os estudos efectuados nos últimos anos.

1.2.1. Materiais

Existe uma vasta gama de materiais que podem ser considerados cerâmicos dieléctricos com aptidão para estas aplicações a frequências elevadas. A constante dieléctrica dos materiais disponíveis para o uso como ressonadores dieléctricos varia tipicamente entre 10 e 100, encontrando-se na tabela 1.1 alguns dos materiais mais importantes com aplicações nas microondas e as suas respectivas propriedades.

Tabela 1.1 – Propriedades dieléctricas de alguns materiais dieléctricos.

Material	ϵ_r	Q	Q·f ₀ (GHz)	τ_f (ppm/K)	Ref.
TiO ₂	100	17 000@3GHz	51 000	450	[10]
Al ₂ O ₃	10	42 000@9GHz	380 000	-60	[10]
BaTi ₄ O ₉ [BT ₄]	38	13 000@4.5GHz	58 500	14	[29]
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ [B ₂ T ₉]	39	12 000@4.5GHz	54 000	4	[29]
MgTiO ₃ -CaTiO ₃	21	8 000@7GHz	56 000	0	[30]
Zr _{0.8} TiSn _{0.2} O ₄ [ZTS]	38	7 000@7GHz	49 000	0	[31]
Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ [BMT]	24	20 000@10GHz	200 000	0	[32]
Ba(Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ [BZT]	30	12 000@12GHz	144 000	0	[33]
BaO.PbO.Nd ₂ O ₃ .TiO ₂	88	2 000 @ 3 GHz	5 000	0	[31]

O primeiro material a ser estudado para aplicações em filtros ressonadores dieléctricos à frequência das microondas foi a titânia [TiO₂] [4,5]. Este material é atraente pois é barato e tem propriedades muito interessantes ($\epsilon_r = 100$; $Q = 17000$ a 3GHz; $Q \cdot f_0 = 51000$ GHz) [10]. Infelizmente, o valor coeficiente de temperatura da frequência de ressonância é bastante elevado ($\tau_f = +450$ ppm/K) [10] o que o torna inadequado para a maioria das aplicações práticas. Ainda assim, devido à combinação que apresenta para os valores de ϵ_r e Q , a qual não se encontra noutros compostos, é possível utilizá-lo em materiais ressonadores dieléctricos para promover a estabilização térmica. A titânia é, no entanto, sensível à atmosfera de sinterização sendo semicondutor quando deficiente em oxigénio, exibindo, neste caso, perdas dieléctricas muito elevadas.

A alumina, apesar de possuir uma constante dieléctrica baixa ($\epsilon_r = 10$) e um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância elevado ($\tau_f = -60$ ppm/K), é um composto interessante. Isto porque, na sua forma de cristal simples é, de entre os materiais conhecidos, o que apresenta a menor perda dieléctrica, tornando-a útil para ressonadores de Q muito elevado para osciladores com baixo ruído. Além disto, é um material interessante para estudar as causas das perdas dieléctricas devido, quer à sua simplicidade, quer ao facto de estas serem extremamente baixas [10].

Foi apenas nos anos 70 que se iniciou a comercialização dos ressonadores dieléctricos, como resultado do trabalho efectuado sobre cerâmicos baseados em titanatos de bário. Existem duas fases no sistema BaO-TiO₂ úteis para aplicações à frequência das microondas: o BT₄ e o B₂T₉. As suas características dieléctricas são muito sensíveis ao processamento pelo que os valores referidos na literatura variam muito. De acordo com o trabalho efectuado por Negas *et al.* [29] estes materiais apresentam $\epsilon_r = 38/39$, $Q \cdot f_0 = 58500/54000$ GHz, $\tau_f = 14/4$ ppm/K, respectivamente para o BaTi₄O₉ e para o Ba₂Ti₉O₂₀.

Wolfram e Gobel [34] investigaram titanatos de zircónio e estanho (Zr_xTi_ySn_zO₄ onde $x+y+z=2$), tendo observado que existiam cerâmicos monofásicos e com uma estrutura cristalina ortorrômbica para uma gama estreita de composições. Os cerâmicos, para uma determinada gama de composições ($0.15 < z < 0.3$ e $1-z/2 < y < 1.05$), apresentam um Q elevado, um τ_f baixo e permitividades superiores a 35, o que os tornou tecnologicamente

interessantes. Além disto, a variação do conteúdo de Sn permitia controlar o valor do τ_f sem alterar de forma significativa o Q e a ϵ_r . De entre estas composições existe uma que mereceu um interesse especial, o ZTS, por exibir as seguintes propriedades dieléctricas: $\tau_f = 0$, $\epsilon_r = 38$ e $Q = 7000$ a 7 GHz [31]. O uso de cerâmicos deste sistema tornou-se de tal forma comum que o ZTS foi denominado como um cerâmico dieléctrico padrão para as microondas.

O grupo dos materiais perovsquíticos ordenados mostrou-se promissor, tendo os maiores valores de Q sido observados para os cerâmicos dieléctricos baseados em BZT e BMT, tendo sido então denominados como materiais dieléctricos de Q elevado [32-33,35-36]. Kawashima *et al.* [33] relataram propriedades interessantes para os cerâmicos de BZT ($\epsilon_r = 30$; $Q = 12000$ a 12 GHz e $\tau_f = 0 \pm 0.5$ ppm/K). Nomura *et al.* [36] foram os primeiros autores a relatar o uso do BMT como cerâmico dieléctrico. O BMT, dopado com 1% molar de Mn de modo a auxiliar a sinterização, apresentava valores de $\epsilon_r = 25$; $Q = 16800$ a 10 GHz e $\tau_f = 2.7$ ppm/K. Também neste caso a ordenação catiónica entre o Mg e o Ta tem um papel fundamental nos valores obtidos para Q. Têm sido efectuados vários estudos sobre o uso de substituições catiónicas e a alteração das condições de processamento no sentido de tentar melhorar as propriedades dieléctricas destes materiais de estrutura perovsquítica.

Os materiais referidos anteriormente são especialmente adequados para aplicações a frequências superiores a 2GHz. Para frequências mais baixas os ressonadores dieléctricos produzidos com estes materiais tornam-se muito grandes, o que é um problema do ponto de vista do processamento dos cerâmicos e também em termos de aplicações pois maior será o seu tamanho e o seu peso, o que é limitativo.

A gama de frequências entre 800 MHz e 1.8 GHz é particularmente importante para as comunicações móveis, requerendo materiais com uma constante dieléctrica superior à exibida pelo ZTS ($\epsilon_r = 38$), isto é, materiais normalmente denominados de permitividade elevada. Assim, foram encontrados materiais promissores no sistema BaO-Re₂O₅-TiO₂ (Re – terra rara, como por exemplo, o Nd, o Sm ou o La). Particularmente interessante é o sistema BaO:Nd₂O₅:TiO₂, com uma razão molar 1:1:5, o qual apresenta uma permitividade relativa elevada ($\epsilon_r \approx 80$). Algumas substituições catiónicas permitiram ainda elevar mais

este valor. Assim, Ohsato *et al.* [37] substituindo o Nd e o La por Sm e obtendo $\text{Ba}_{6-3x}\text{Sm}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 0.6$) conseguiram um material com $\epsilon_r = 84$, $Q \cdot f_0 = 9000$ GHz e $\tau_f \approx 0$ ppm/K. Wakino *et al.* [31] substituíram o Pb por Ba no $\text{BaO}:\text{Nd}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ com uma razão próxima de 1:1:4, tendo obtido um material com $\epsilon_r = 88$, $Q = 2000$ a 3GHz e $\tau_f \approx 0$ ppm/K. Wersing [11] substituiu parte do Ti no $\text{BaO}:\text{Nd}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (1:1:5) por Bi de modo a obter uma composição próxima da 1:1:4, tendo obtido propriedades semelhantes: $\epsilon_r = 90$, $Q \cdot f_0 = 6000$ GHz e $\tau_f = 3$ ppm/K.

Composições do sistema $\text{Re}_2\text{O}_z\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$, onde Re é uma terra rara, foram também consideradas como sendo promissoras para aplicações dieléctricas [38]. Em 1994 surgiu uma patente da Kyocera Corporation a qual relatava a produção de um composto, com uma estrutura perovsquítica, baseado na solução sólida entre o CaTiO_3 e o NdAlO_3 [CTNA]. Este exibia boa estabilidade térmica ($\tau_f \approx 0$), um elevado $Q \cdot f_0$ ($Q = 16000$ a 2.7GHz, $Q \cdot f_0 = 43000$ GHz) e uma constante dieléctrica de 45 [38]. Posteriormente, apareceu uma outra patente, da mesma companhia, de um material baseado na solução sólida entre o SrTiO_3 e o LaAlO_3 [STLA], o qual exibia um $Q \cdot f_0$ mais elevado ($Q = 35000$ a 2GHz, $Q \cdot f_0 = 70000$ GHz) e uma constante dieléctrica de 39 e $\tau_f \approx 0$ [39]. Estes dois compostos suplantaram o material que se utilizava então no mercado: o ZrTiO_4 dopado com Sn [ZTS].

1.2.2. Propriedades dieléctricas à frequência das microondas

Na óptica do desenvolvimento e optimização de materiais para estas aplicações pretende-se abordar aqui os factores que afectam os três requisitos básicos para a aplicação dos materiais dieléctricos à frequência das microondas: a perda dieléctrica, a permitividade dieléctrica relativa e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância.

1.2.2.1. Factores que afectam a perda dieléctrica

A perda dieléctrica ($\text{tg } \delta$) é, como já foi referido, responsável pela qualidade do componente cerâmico dieléctrico, condicionando a sua aplicação à frequência das microondas. Ao contrário dos outros dois requisitos básicos (ϵ_r e τ_f), que podem ser modificados pela adição ou formação de soluções sólidas com materiais que possuam

valores de ϵ_r elevados e τ_f de sinal oposto ao material base, o factor de qualidade dieléctrica ($Q = 1/\text{tg}\delta = \epsilon'/\epsilon''$) não pode ser modificado da mesma forma dado que depende de diversos contributos. Isto justifica o facto de neste trabalho se dar uma ênfase particular à perda dieléctrica e aos mecanismos por ela responsáveis à frequência das microondas.

A aplicação de um campo dieléctrico a um material isolador provoca um deslocamento dos centros de carga positivos e negativos, desenvolvendo-se assim momentos dipolares eléctricos no material, fenómeno esse que se denomina de polarização eléctrica. Os dieléctricos são materiais onde este fenómeno de polarização é determinante para o seu comportamento eléctrico. A nível microscópico a polarização resulta de várias contribuições: polarização por carga espacial, polarização orientacional ou dipolar, polarização iónica e electrónica. Todos estes fenómenos são induzidos pela aplicação de um campo eléctrico coexistindo no dieléctrico consoante a frequência do mesmo.

Quando as espécies que dão origem à polarização não conseguem acompanhar as variações do campo estes contributos dão origem a uma dispersão dieléctrica (figura 1.7). Se o período dos processos de relaxação é igual ao período do campo aplicado ocorre uma dissipação de energia no dieléctrico que se reflecte num aumento do factor de perda (ϵ'') ou da perda dieléctrica ($\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$) e, simultaneamente, ocorre uma diminuição da permitividade dieléctrica. Isto acontece sempre que um dos contributos para a polarização se torna inoperante. Para um determinado material, às frequências a que isto sucede, a sua aplicação torna-se impossível já que ocorre um aumento elevado da perda dieléctrica. Para as frequências das microondas e para frequências superiores ($\geq 10^9$ Hz) a polarização iónica e electrónica são as que mais contribuem para as características dieléctricas pois são as únicas que continuam operacionais.

Como forma de avaliar, na região de frequências das microondas, a origem das perdas e quais os mecanismos responsáveis pelas mesmas, vários autores [41-63] têm recorrido, como complemento às medidas das características dieléctricas na gama das microondas, a técnicas de espectroscopia vibracional a frequências mais elevadas, em particular no infravermelho, onde as características dieléctricas dependem principalmente da polarização iónica causada pelas vibrações dos átomos na rede [54,64]. Na figura 1.8 apresenta-se esquematicamente uma parte do espectro da radiação electromagnética em função da frequência e do comprimento de onda.

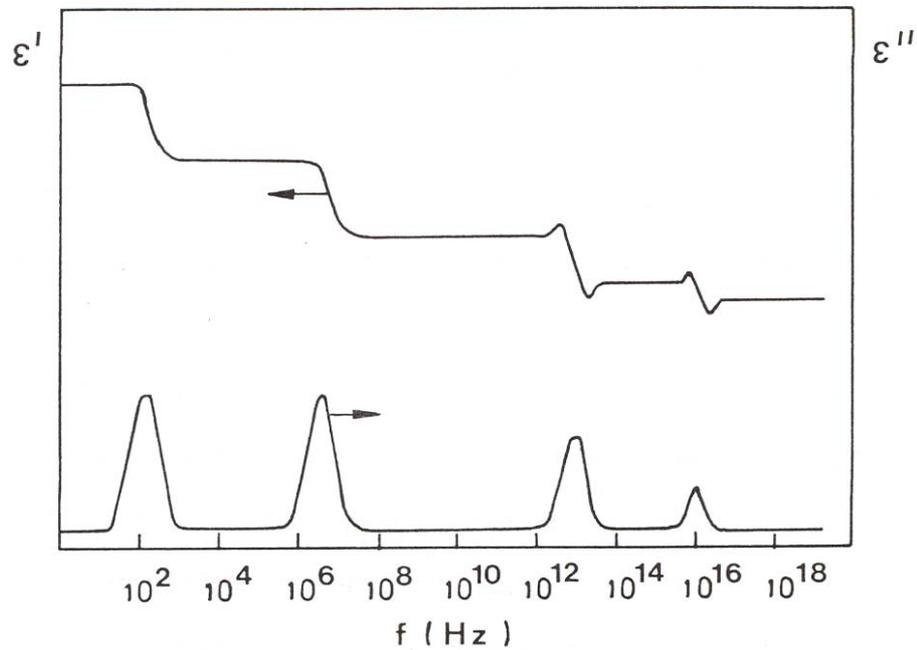


Figura 1.7 – Variação da permitividade (ϵ') e do factor de perda dielétrica (ϵ'') com a frequência do campo aplicado [40].

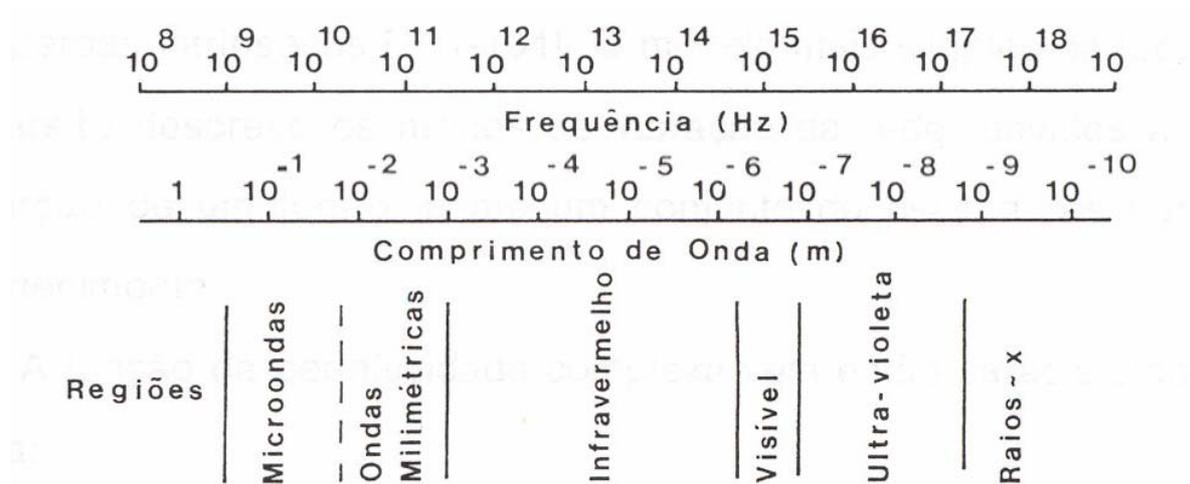


Figura 1.8 – Representação esquemática do espectro da radiação electromagnética em função da frequência e do comprimento de onda.

Nos materiais dieléctricos, as perdas à frequência das microondas são atribuídas à anarmonicidade das vibrações da rede e à existência de imperfeições na mesma, separando-as assim em dois tipos de contribuições: de carácter intrínseco e extrínseco. As perdas de carácter intrínseco advêm dos processos de absorção de energia numa rede ideal resultantes da anarmonicidade dos seus modos de vibração. A estas corresponde o valor mínimo de perdas que um determinado material sem imperfeições apresenta sempre. As perdas de carácter extrínseco resultam das imperfeições da rede ou outras, podendo estas ser induzidas, intencionalmente ou não, durante o processamento dos materiais. Estas imperfeições provocam a dispersão dos fonões e, conseqüentemente, o seu amortecimento, podendo ser divididas em defeitos pontuais (lacunas, dopantes ou impurezas em posições substitucionais ou intersticiais e fenómenos de ordem/desordem), em defeitos lineares (deslocações), em defeitos planares (falhas de empilhamento na estrutura) e em defeitos microestruturais ou volumétricos (poros, inclusões, microfissuras e segundas fases).

Uma vez que as perdas dieléctricas na região de frequência das microondas resultam de factores de carácter extrínseco e intrínseco seria útil, para a pesquisa de novos materiais, saber qual a contribuição de cada um deles. O conhecimento do valor das perdas de carácter intrínseco permitiria avaliar a grandeza das de carácter extrínseco e examinar até que ponto as perdas dos cerâmicos à frequência das microondas, poderiam ser diminuídas (até ao valor das intrínsecas), através da modificação do seu processamento.

Vários autores, entre os quais se podem referir Zurmühlen *et al.* [55-57], efectuaram estudos exaustivos das perdas dieléctricas de diversos compostos cerâmicos $[\text{Ba}(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3]$, tendo concluído que as calculadas, a partir dos dados da espectroscopia no infravermelho, para a frequência das microondas podiam ser interpretadas como sendo o limite inferior das perdas de carácter intrínseco. Assim, a contribuição das perdas de carácter intrínseco para as perdas totais à frequência das microondas podem ser estimadas recorrendo à espectroscopia no infravermelho. Este método tem sido bastante utilizado na caracterização de materiais cerâmicos para aplicações à frequência das microondas.

A medida dos espectros de infravermelhos dos materiais dieléctricos permitiram a diversos autores [47-48,52,56] concluírem também que os dois primeiros modos de frequência mais baixa são os que mais contribuem para as propriedades dieléctricas dos cerâmicos, ou seja, as perdas e a permitividade dieléctrica calculadas a partir dos dados do

infravermelho para baixas frequências são dominadas, principalmente, pela contribuição dos dois primeiros modos.

Para analisar os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho é necessário ajustar os espectros, deduzir a função dieléctrica complexa e calcular os seus valores para a gama de frequências de interesse (microondas) de modo a comparar os resultados obtidos para a permitividade e para a perda dieléctrica com as medidas directas aí efectuadas. A simulação de um espectro de reflexão, obtido por espectroscopia de infravermelho, faz-se recorrendo à relação entre a reflectividade do material e a função dieléctrica [65].

A função dieléctrica complexa pode ser descrita pelo modelo da soma [66] ou pelo modelo do produto [67]. O modelo da soma é o mais simples para descrever a interacção das vibrações da rede com a radiação infravermelha, sendo também designado como modelo de Lorentz ou modelo dos três parâmetros. Neste modelo cada ião é tratado como um oscilador harmónico amortecido e forçado pelo campo eléctrico da radiação, resultando como função dieléctrica:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{TO_j}^2}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TO_j} \omega} \quad (1.7)$$

onde ε_{∞} é o valor da constante dieléctrica para frequências elevadas (teoricamente, quando $\omega \rightarrow \infty$) e Ω_{TO_j} , γ_{TO_j} e $\Delta\varepsilon_j$, representam, para cada oscilador, a frequência dos modos transversais, o amortecimento dos modos transversais e a força dieléctrica, respectivamente. Este modelo foi utilizado por diversos autores [41-46,53,56,62] para estas operações de ajuste e cálculo.

Também se utiliza para o tratamento dos espectros o modelo do produto [67]. Neste modelo a função dieléctrica é dada pela seguinte expressão:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{LO_j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO_j}}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO_j}} \quad (1.8)$$

onde ε_∞ é o valor da constante dielétrica para frequências elevadas (teoricamente quando $\omega \rightarrow \infty$), Ω_{TO_j} e γ_{TO_j} representam, para cada oscilador, a frequência e o amortecimento dos modos transversais (TO) e Ω_{LO_j} e γ_{LO_j} para os longitudinais (LO). Assim, para cada oscilador existem quatro parâmetros ajustáveis, pelo que este modelo também é por vezes referido como o modelo dos quatro parâmetros, tendo sido usado por diversos autores [45,46,51,56,60].

O modelo do produto, com mais um parâmetro ajustável do que o modelo da soma, para cada modo de vibração, está melhor adaptado a materiais para os quais as funções de amortecimento dependem muito da frequência ou apresentam frequências TO e LO muito diferentes. Ou seja, é mais adequado quando as bandas de reflexão são largas, isto é, quando exibem uma diferença substancial entre a frequência dos fonões transversais e longitudinais, pelo que os amortecimentos correspondentes podem ser substancialmente diferentes. Zurmühlen *et al.* [56] utilizaram o modelo dos três e dos quatro parâmetros para o ajuste dos espectros de infravermelho de materiais cerâmicos tendo constatado que o segundo descrevia de forma mais adequada as bandas de reflectividade, a sobreposição e a interacção entre os diferentes modos.

O ajuste dos espectros de reflectividade obtidos por espectroscopia no infravermelho tem sido frequentemente usado, com mais ou menos sucesso, para a extrapolação dos dados dielétricos da gama dos infravermelhos para a gama das microondas. Geralmente, este processo dá boas estimativas para a permitividade ($\pm 5\%$), no caso de o efeito da porosidade ser desprezável, não resultando numa dispersão apreciável nas gama das microondas para materiais com permitividades inferiores a 70. No caso de materiais com permitividades mais elevadas ocorre uma dispersão típica da relaxação abaixo da região das frequências dos fonões polares, sendo a diferença na permitividade causada por esta relaxação adicional abaixo da frequência mais baixa dos fonões e não pela variação na frequência dos fonões polares, cuja origem pode ser a elevada anarmonicidade da rede. No caso das perdas dielétricas, a precisão pode atingir valores de $\pm 30\%$, não sendo estas afectadas de forma significativa pela densidade dos materiais desde que esta seja superior a 95%. Resumindo, a permitividade calculada a partir dos espectros de reflectividade no infravermelho dá uma boa estimativa da

permissividade à frequência das microondas, mas existem algumas limitações que devem ser tidas em consideração na estimativa das perdas, principalmente se o seu valor for elevado [49-50].

Podem ocorrer casos, como os descritos por Petzelt *et al.* [49] para alguns materiais, em que as perdas calculadas a partir dos espectros no infravermelho sejam mesmo superiores às medidas na gama de frequência das microondas, tendo sido argumentado que este comportamento pode resultar da anisotropia dos materiais cerâmicos policristalinos a qual poderia provocar um aumento efectivo das perdas calculadas. O facto das diversas orientações cristalinas poderem causar um alargamento das bandas de reflectividade, o qual afecta os parâmetros do ajuste incluindo um aumento efectivo do amortecimento dos fonões e, conseqüentemente, conduzem a um aumento das perdas extrapoladas.

De forma a tornar a avaliação da perda dieléctrica à frequência das microondas mais precisa, alguns autores recorreram à espectroscopia de transmissão nas regiões submilimétricas e milimétricas do espectro que separam o infravermelho longínquo da região das microondas [45,49,54,58]. No entanto, é necessário ter em consideração que nestas gamas de frequências começam também a revelar-se algumas contribuições extrínsecas para a perda dieléctrica [54,58].

Em conclusão, poder-se-á dizer que, sem esquecer as limitações existentes, a espectroscopia no infravermelho longínquo tem-se afirmado como técnica complementar de avaliação das propriedades dieléctricas e dos seus mecanismos à frequência das microondas. Isto porque a análise das contribuições de carácter intrínseco e extrínseco para as perdas dieléctricas com base na espectroscopia na região do infravermelho permite avaliar o nível mínimo da perda dieléctrica na região das microondas.

A ordenação catiónica e as perdas dieléctricas

Retomando a avaliação dos factores que influenciam a perda dieléctrica, importa referir que existem muitos materiais dieléctricos para aplicações à frequência das microondas que apresentam uma estrutura perovsquítica do tipo $A(BB')O_3$, sendo as suas propriedades dieléctricas muito influenciadas pelo grau e pela natureza da ordenação dos catiões metálicos nos sítios octaédricos. Em particular, a perda dieléctrica à frequência das microondas é influenciada de forma significativa pelo fenómeno ordem/desordem dos catiões do sítio B. Assim, a importância da ordenação catiónica, em especial para a perda dieléctrica, tem sido focada por diversos autores [24,33,63,68-89], os quais a têm referido como factor relevante nas perovsquites complexas.

Nos anos oitenta foi desenvolvida uma série de materiais cerâmicos perovsquíticos com Q elevado (> 10000 a 10 GHz) para aplicações a alta-frequência [32,33,35,36,68], tendo sido observado que as perovsquites que possuíam valores de Q mais elevados eram baseadas na fórmula $Ba(M^{2+}_{1/3}Ta^{+5}_{2/3})O_3$ ($M = Zn, Mg$) e apresentavam uma estrutura perovsquítica ordenada 1:2 dos catiões do sítio B.

Kawashima *et al.* [33] verificaram que nos cerâmicos de BZT o valor de Q aumentava com o tempo de sinterização. Apesar de o máximo da densificação ser atingido ao fim de 32 horas a 1350°C o valor de Q continuava a aumentar com o tempo de sinterização, alcançando o seu valor máximo ao fim de 120 horas. A análise por difracção de raios-X destes cerâmicos mostrou que o aumento de Q resultava da ordenação entre os catiões de Zn e Ta, a qual era completamente atingida ao fim de 120 horas de permanência à temperatura de 1350°C. Desu e O'Bryan [69] e mais recentemente Davies *et al.* [73] verificaram também que a ordenação catiónica tinha um papel importante no valor de Q dos cerâmicos de BZT.

A ordenação catiónica também tem um papel relevante no valor do Q dos cerâmicos de BMT conforme relatado por diversos autores [68,70-72,85], os quais observaram que neste material o valor de Q aumenta com o incremento do tempo de permanência à temperatura de sinterização ou com o tratamento térmico. Neste caso, o aumento de Q é devido ao incremento do grau de ordenação catiónica a qual é acompanhada por uma crescente distorção da rede, medida através da razão c/a da estrutura.

A importância da ordenação catiónica nos valores da perda dieléctrica à frequência das microondas foi também relatada para outros cerâmicos com estrutura perovsquítica.

Por exemplo, Kim *et al.* [77] estudaram a transição ordem/desordem nos cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BNN] tendo atribuído o aumento do valor de $Q \cdot f_0$ com o incremento da temperatura de sinterização, no caso das amostras sinterizadas no estado sólido, ao aumento da ordenação catiónica comprovada por DRX e MET. No caso dos cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BZN] o aumento da temperatura de sinterização promove o desaparecimento da ordenação catiónica e uma diminuição do valor de $Q \cdot f_0$ [84], tendo a presença de ordenação catiónica sido observada por DRX. A variação das perdas dieléctricas foi atribuída à alteração do carácter da ligação quando ocorre a transição ordem/desordem.

Levin *et al.* [24] estudaram as propriedades dieléctricas de três polimorfos de $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [CCN] com arranjos diferentes entre os catiões Ca^{2+} e Nb^{5+} no sítio B da estrutura perovskítica. Neste estudo concluíram que o valor das perdas dieléctricas depende do tipo de ordenação catiónica presente no material, tendo sido o valor mais elevado de Q obtido para o polimorfo que exibía ordenação dos catiões do sítio B do tipo 1:2.

Molodetsky e Davies [80] estudaram o efeito da ordenação catiónica nas propriedades dieléctricas dos cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BCN], tendo verificado que este composto sofre uma transição de fase ordem/desordem para $T \sim 1400^\circ\text{C}$, sendo o valor de $Q \cdot f_0$ da fase ordenada bastante superior ao exibido pela fase desordenada, respectivamente, 64000 e 10800 GHz.

Recentemente, Kolodiazahnyi *et al.* [87], analisaram diversas perovskites complexas com a fórmula geral $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$ e $\text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}$) em termos das fases presentes, do grau de ordenação catiónica e das propriedades dieléctricas. Neste estudo observaram que todas as composições atingiam elevados graus de ordenação 1:2 a temperaturas específicas para cada composição, estando a perda dieléctrica inversamente correlacionada com o grau de ordenação catiónica.

Cho *et al.* [86] estudaram as propriedades dieléctricas dos cerâmicos pertencentes à solução sólida $(1-x)\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 \cdot x\text{SrTiO}_3$ tendo observado que o factor de qualidade apresentava um decréscimo acentuado para $x = 0.3$. Uma vez que este valor de x correspondia à fronteira entre as composições com ordenação 1:1 e sem ordem, atribuíram também este acentuado aumento das perdas dieléctricas ao desaparecimento da ordenação catiónica. Concluíram então que a ordenação catiónica no sítio B é muito importante para o

factor de qualidade das perovsquites complexas $A^{3+}B^{3+}O_3$ tal como tinha sido reportado em vários estudos atrás citados para as perovsquites $A^{2+}B^{4+}O_3$. Kim *et al.* [88] também atribuíram o considerável aumento do factor de qualidade dos cerâmicos do sistema $(1-x)(Na_{0.5}Nd_{0.5})TiO_3-xNd(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ para valores de $x > 0.7$ ao aparecimento da ordenação catiónica 1:1 dos catiões do sítio B.

A difracção de raios-X é a técnica normalmente usada para determinar a presença e o grau de ordenação catiónica no sítio B nas perovsquites complexas, pois a sua ocorrência dá origem a uma super-estrutura que provoca o aparecimento de reflexões extra [13]. No entanto, neste caso, a detecção da ordenação catiónica está limitada pelo valor da sua fracção volúmica e pela diferença entre os factores de dispersão atómica das duas espécies presentes no sítio B. Além disto, o alargamento dos picos resultante da dispersão de regiões cristalinas pequenas pode tornar difícil a interpretação dos resultados obtidos por difracção de raios-X. A microscopia electrónica de transmissão (MET) em campo escuro supera os problemas associados à difracção de raios-X, podendo detectar regiões ordenadas a longa distância (“longe range order” - LRO) com dimensões até 3 nm de diâmetro, mas a preparação das amostras não é muito simples e os efeitos resultantes da ordenação catiónica a curta distância (“short range order” – SRO) são normalmente difíceis de interpretar [89]. Estudos relativamente recentes provaram que a espectroscopia de Raman é uma excelente ferramenta para determinar o grau de ordem nas perovsquites complexas [90-96], podendo a largura e a intensidade dos picos serem usadas como medidas do mesmo, pois picos estreitos e intensos são normalmente observados no caso de estruturas completamente ordenadas [91].

De acordo com diversos autores [90-93,96-101] existem dois modos nos espectros de Raman (A_{1g} e F_{2g}) que evidenciam de forma conclusiva a ordenação catiónica no sítio B, sendo característicos das perovsquites complexas ordenadas. Siny *et al.* [91] atribuíram, no estudo que efectuaram ao BMT, a banda de Raman a $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ a um modo F_{2g} e a banda a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ a um modo A_{1g} . Também Zheng *et al.* [101] sugeriram que as bandas observadas nos espectros de Raman do $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [SMN] e do LMT para $\sim 391/353 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 825/720 \text{ cm}^{-1}$ correspondiam, respectivamente, aos modos F_{2g} e A_{1g} os quais se tornavam activos devido à ordenação catiónica 1:2 e 1:1 no sítio B. Assim, pode-se

concluir que os modos A_{1g} e F_{2g} se situam, respectivamente, para frequências de cerca de 800 cm^{-1} e de 400 cm^{-1} .

Setter e Laulicht [94] e Boulesteix *et al.* [102] relataram que os espectros de Raman dos cerâmicos de $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ [PST] com ordenação a longa distância apresentavam um pico estreito a 365 cm^{-1} (modo F_{2g}), o qual se tornava mais largo e menos intenso à medida que o grau de ordenação a longa distância diminuía. Siny *et al.* [93] concluíram também que a espectroscopia de Raman é muito sensível à ordenação a longa distância e que o modo F_{2g} , presente nos cerâmicos de PST para cerca de 360 cm^{-1} , podia ser considerado como uma evidência da ordenação a longa distância. Zheng *et al.* [101] atribuíram a presença de um modo F_{2g} para os cerâmicos de SMN (391 cm^{-1}) e de LMT (353 cm^{-1}) à existência de ordenação catiónica a longa distância do tipo 1:2 e 1:1 do íão do sítio B, respectivamente, para o SMN e para o LMT. Resumindo, o modo F_{2g} está presente para compostos com ordenação catiónica a longa distância 1:1 e 1:2 no sítio B sendo este tanto mais intenso e estreito quanto maior for o grau de ordenação. No estudo efectuado por Zheng *et al.* [101], para o sistema $\text{CaTiO}_3\text{-SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, recorrendo à espectroscopia de Raman, estes autores concluíram que, nas perovsquites complexas, o modo F_{2g} só está presente se o composto tiver ordenação catiónica a longa distância ($\text{LRO} > 3\text{ nm}$).

Relativamente ao modo A_{1g} foram vários os autores que assinalaram a sua presença. Smolensky *et al.* [103] observaram uma linha intensa na região de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de Raman de perovsquites nas quais o sítio B era ocupado por dois catiões diferentes, a qual foi atribuída à presença do modo A_{1g} . Husson *et al.* [90] imputaram a presença, nos espectros de Raman de cerâmicos de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN], de uma banda a 780 cm^{-1} , à ordenação catiónica a curta distância (SRO) existente neste material. Também Tao *et al.* [92] correlacionaram, para os cerâmicos de BMT, o pico observado nos espectros de Raman a cerca de 800 cm^{-1} com a presença deste modo (A_{1g}). Num estudo recente, Zheng *et al.* [101] observaram para cerâmicos de SMN e LMT bandas a 825 e 720 cm^{-1} , respectivamente, as quais foram atribuídas ao modo A_{1g} o que sugere que este está associado com a ordenação catiónica no sítio B, independentemente de esta ser do tipo 1:1 ou 1.2. Recentemente, Zheng *et al.* [101] provaram que o modo A_{1g} só está presente quando existem dois catiões diferentes no sítio B. Para tal prepararam soluções sólidas para

os sistemas $\text{CaTiO}_3\text{-CaZrO}_3$, $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$, $\text{CaTiO}_3\text{-LaGaO}_3$ e $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ tendo observado que este modo (A_{1g}) só aparece quando existem cátions diferentes no sítio B, estando ausente no sistema $\text{CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ e presente nos outros três sistemas estudados neste trabalho. Smolensky *et al.* [103] também reportaram a ausência desta banda de Raman no caso dos cerâmicos de $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ [NBT], os quais só possuem um tipo de cátion no sítio B apesar de possuírem cátions com carga e tamanho diferente no sítio A.

Setter e Laulicht [94] propuseram que a largura das bandas dos modos F_{2g} e A_{1g} podia ser usada como um “parâmetro de ordem de Raman”. Siny *et al.* [91] observaram que, no caso do BMT, a largura da banda a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ (modo A_{1g}) poderia ser uma indicação do grau de ordem dado que esta era mais estreita neste material, que exibe um elevado grau de ordenação, do que no caso do PMT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$], do PMN e do PST que são menos ordenados. Além disto, para estes compostos, a variação da largura desta banda tem um comportamento semelhante ao observado para a variação do grau de ordenação catiónica dos mesmos. Isto é, quanto maior é o grau de ordenação catiónica no sítio B mais estreita é esta banda, tendo a mais estreita sido observada por estes autores para o $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ [PMW], o qual é altamente ordenado quando comparado com o PMN e com o PMT, devido à grande diferença entre os tamanhos e cargas dos íons do sítio B [$\text{Mg}^{2+}(0.72\text{ \AA})$ e $\text{W}^{6+}(0.58\text{ \AA})$] [104].

Resumindo, nas perovskites complexas o modo F_{2g} só está presente se o composto exibir ordenação a longa distância (LRO). O modo A_{1g} permanece intenso mas largo mesmo quando a ordenação a longa distância é destruída (F_{2g} ausente). Assim, um pico estreito para o modo A_{1g} indica a presença de ordenação a curta distância e a sua largura, uma vez destruída a LRO está relacionada com o grau de ordenação a curta distância. Quanto mais largo for o pico deste modo menor é o grau de ordenação a curta distância (SRO).

Apesar de ainda existirem várias questões em aberto quanto à interpretação do modo A_{1g} , parece existir uma correlação entre a sua largura e os valores da perda dielétrica dos materiais dielétricos à frequência das microondas. Por exemplo, em cerâmicos dielétricos baseados em BZT, o modo A_{1g} torna-se mais estreito, a ordenação

altera-se de curta escala para longa escala e o Q aumenta [105]. Zheng *et al.* [101] também sugeriram que a ordenação a curta distância é nociva para o Q com base nos resultados obtidos para o CTSMN (0.2CT-0.8SMN), CTNA (0.625CT-0.375NA) e CTLG (0.625CT-0.375LG). Estes compostos apresentam valores para o $Q \cdot f_0$ de, respectivamente, 11000, 40000 e >40000 , existindo no primeiro caso um grau de ordenação catiónica a curta distância bastante superior ao segundo, encontrando-se este tipo de ordenação ausente para o CTLG. Este comportamento foi atribuído [101] ao facto de a ordenação a curta distância induzir a formação de células unitárias muito pequenas, da ordem de apenas alguns nanómetros, o que pode provocar uma maior anarmonicidade das vibrações da rede e um maior amortecimento dos fonões, com o conseqüente aumento das perdas dieléctricas (diminuição do valor de $Q \cdot f_0$).

A perda dieléctrica dos cerâmicos tem sido discutida como sendo devida à anarmonicidade das vibrações da rede e às imperfeições existentes nessa mesma rede, separando-a, assim, em dois tipos de contribuições denominadas de carácter intrínseco e extrínseco. Para além da ordenação catiónica, à qual se deu realce devido à importância que esta tem nos materiais com estrutura perovskítica, outros factores como a presença de lacunas e deslocações, podem ser nocivos para o factor de qualidade [53,106]. A presença de fases ferroeléctricas pode ter o mesmo efeito devido à contribuição extra para a perda dieléctrica proveniente da movimentação das paredes dos domínios ferroeléctricos [106-107] ou da ressonância piezoeléctrica nos grãos [108-109]. De entre os contributos de carácter extrínseco importa ainda realçar os relacionados com a microestrutura, tais como a porosidade e o tamanho de grão. Estes factores, bem como a presença de segundas fases e impurezas, podem ser controlados e modificados através de um processamento adequado.

Factores microestruturais e as perdas dieléctricas

Normalmente a presença de porosidade nos cerâmicos conduz a uma degradação das suas propriedades não sendo a perda dieléctrica uma excepção. No entanto, Penn *et al.* [110] estabeleceram, para cerâmicos de alumina, uma relação entre a porosidade e as perdas dieléctricas, tendo concluído que a partir de um certo valor de porosidade a sua influência era minimizada. Ferreira [53] e Petzelt e Setter [50] verificaram que para valores

de porosidade inferiores a 5% o Q não era afectado, havendo mesmo autores [111] que afirmam que este é independente da porosidade para valores inferiores a 10%.

Por outro lado, a relação entre as perdas dieléctricas e o tamanho de grão tem sido controversa. Penn *et al.* [110] constataram que, no caso de cerâmicos de alumina, a perda dieléctrica se mantinha constante para amostras com um tamanho de grão inferior a cerca de 3 μm e depois apresentava um aumento não apresentando, contudo, justificação para o efeito. Em outros materiais cerâmicos tem sido observado que a um aumento do tamanho de grão corresponde uma diminuição das perdas dieléctricas. Kim e Yoon [71], nos estudos que efectuaram para o BMT dopado com níquel, constataram que à medida que o tamanho de grão diminuía as perdas aumentavam. Há no entanto que referir que ocorre simultaneamente uma variação da porosidade e do grau de ordenação catiónica bem como a possível presença de fase líquida, ou seja, existem outros factores concorrenciais. Kucheiko *et al.* [112] no $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_x\text{O}_3$ dopado com ZnO observaram que as perdas também diminuía com o aumento do tamanho de grão, mas no material não dopado estas eram independentes do tamanho de grão. Neste caso parece que a variação das perdas dieléctricas é devida à volatilização do ZnO para tempos de sinterização longos, os quais são necessários para conseguir um tamanho de grão elevado. Nos estudos efectuados por Kim *et al.* [77] e Kucheiko *et al.* [113] para cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e de $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ respectivamente, foi observado que a diminuição do tamanho de grão promovia um aumento das perdas. No entanto, nos estudos detalhados efectuados por Ferreira [53,114] em cerâmicos de titanato de magnésio e por Azough [115] em cerâmicos de ZTS, a variação das propriedades dieléctricas e, em particular, da perda dieléctrica com a variação do tamanho de grão é desprezável quando as amostras exibem uma densidade elevada. Também Iddles *et al.* [116], Alford *et al.* [117] e Kawashima *et al.* [33] reportaram, respectivamente, para cerâmicos adequadamente processados de ZTS, de TiO_2 e de BZT, que o tamanho de grão não tinha qualquer influência nos valores da perda dieléctrica.

De facto, neste tipo de materiais é preciso garantir que não existam muitos factores a variar ao mesmo tempo (tamanho de grão, grau de ordenação catiónica, porosidade e presença de segundas fases ou impurezas) para se conseguir estabelecer uma relação entre

o valor das perdas dielétricas e o tamanho de grão. Este motivo pode explicar a maioria dos dados controversos que têm sido apresentados na literatura. Garantir um bom processamento que conduza a cerâmicos homogêneos, densos, livres de segundas fases e impurezas indesejadas é fundamental para reduzir ao nível mínimo as perdas dielétricas. Esta é uma das razões porque muitos autores têm recorrido ao processamento por via química dos pós [53,79,118-119].

1.2.2.2. Factores determinantes para a permitividade dielétrica

A permitividade dielétrica é uma característica importante uma vez que condiciona o tamanho dos ressonadores dielétricos à frequência das microondas.

Na gama de frequências das microondas existem duas contribuições para a permitividade: a polarizabilidade iónica e a polarizabilidade electrónica. No entanto, a principal contribuição advém da polarizabilidade iónica dado que a polarizabilidade electrónica exhibe valores muito menores [120].

A polarizabilidade iónica advém do deslocamento dos catiões e dos aniões em sentido oposto ao campo aplicado sendo este proporcional à força da ligação ou, por outras palavras, ao comprimento da mesma [121]. Assim, a permitividade é um parâmetro intrínseco do material estabelecido pelas propriedades iónicas dos iões da rede, as quais determinam o comportamento dos fonões polares da mesma.

Variação da permitividade com a porosidade

Dos factores induzidos pela síntese e pelo processamento a porosidade é dos que mais afecta os valores da permitividade dielétrica. Diversos autores [79,119,122] estabeleceram uma relação entre a permitividade e a densidade. Uma variação linear foi reportada para cerâmicos de $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [119] e cerâmicos pertencentes ao sistema $(\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [122]. Cho *et al.* [79] mostraram, para diversas composições cerâmicas de $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e de $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, que a permitividade aumentava com o incremento da densidade relativa segundo a regra das misturas [123]. Por outro lado Penn *et al.* [110] estudaram o efeito da porosidade na permitividade dielétrica de cerâmicos de alumina tendo chegado a uma relação que permite determinar a permitividade corrigida tendo em conta a porosidade do cerâmico, ou seja, calcular a permitividade que os cerâmicos exibiriam se fossem completamente densos. De facto,

alguns autores referiram, até para o caso do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [28], que para densidades relativas elevadas o efeito da porosidade é diminuto, o que está também patente na relação de Penn *et al.* [110].

Variação da permissividade com a composição

A variação da permissividade com a composição, ao longo de soluções sólidas, tem sido reportada por diversos autores podendo os comportamentos observados ser genericamente divididos em dois grandes grupos:

- Comportamento anómalo: soluções sólidas entre perovskites complexas tais como o $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e o $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ [84,124,125];

- Variação monotónica mas não linear obedecendo à regra das misturas: soluções sólidas entre compostos perovskíticos tais como o $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - SrTiO_3 [86,126], $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - CaTiO_3 [126]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [127], $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - CaTiO_3 [128]; CaTiO_3 - $\text{Sm}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [129]. Noutros estudos foi observada uma variação semelhante podendo-se referir os sistemas CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ [113]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [130]; CaTiO_3 - NdAlO_3 [131]; SrTiO_3 - LaAlO_3 [132-134]; $(\text{Na}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{Nd}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [88].

No primeiro grupo, comportamento anómalo, as propriedades dieléctricas e, em particular, a permissividade, aumenta ou diminui atingindo valores fora do intervalo exibido pelos compostos de partida. Por exemplo, o $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e o $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ exibem permissividades de 41 e 39, respectivamente, apresentando a composição $0.5\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.5\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ uma permissividade de 46 [124]. Este tipo de comportamento singular de algumas soluções sólidas entre materiais com estrutura perovskítica, tem sido explicado com base em alterações estruturais, tais como a rotação dos octaedros de oxigénio e a ordenação catiónica a curta distância.

A variação monotónica e não linear obedecendo à regra das misturas foi observada para diversos sistemas, usualmente entre uma perovskite simples (CaTiO_3 e SrTiO_3) e uma perovskite complexa $\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5})\text{O}_3$. Nestes casos, a permissividade obedece à regra das misturas com a fórmula geral [123]: $\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_i^n$, onde v_i e ϵ_i são, respectivamente, a fracção volúmica e a permissividade da cada fase i , sendo nestes casos $n = -1$. Isto quer

dizer que a permitividade das amostras pode ser vista como sendo igual à soma ponderada das permitividades dos compostos de partida.

O efeito de outras variáveis sobre a permitividade tem sido pouco referido. Por exemplo, o efeito da ordenação catiónica na permitividade não é consensual. Levin *et al.* [128] referiram que esta parece não ter influência no valor da permitividade isto para cerâmicos de $0.947\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - 0.053\text{CaTiO}_3$. Contudo, os mesmos autores [24] referiram que materiais como o $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, com estruturas completamente ordenadas 1:2, possuem permitividades mais baixas do que os com ordenação 1:1 ou apenas parcialmente ordenados. Isto foi atribuído, para uma determinada composição química, ao aumento da fracção de ligações B'-O fortemente comprimidas, o que acarreta uma diminuição da permitividade.

1.2.2.3. Factores determinantes para o τ_f

De modo a que os componentes sejam termicamente estáveis é necessário que a frequência de ressonância seja independente da temperatura ($\tau_f \approx 0$).

Empiricamente tem-se recorrido à mistura, nas proporções adequadas, de compostos com τ_f de sinal oposto para se conseguirem materiais com $\tau_f \approx 0$. Este conceito tem sido correntemente usado por diversos investigadores [47,74,79,81,83,86,113,127-144] como forma de anular o τ_f , tendo os mecanismos responsáveis pela variação da perda dieléctrica sido mais estudados que os mecanismos responsáveis pela variação do τ_f .

No fim dos anos sessenta (1969) Harrop [145] mostrou que existia uma forte correlação entre o coeficiente de temperatura da capacitância (τ_c) e a ϵ_r , tendo para tal diferenciado a equação de Clausius-Mosotti e ilustrado graficamente a variação de τ_c com a ϵ_r para uma vasta gama de materiais. Este investigador demonstrou, teórica e experimentalmente, que existia uma relação linear entre estas duas propriedades. O τ_f está relacionado com o τ_c e com o coeficiente de expansão térmica linear (α_L) através da equação:

$$\tau_f = -\frac{1}{2}(\tau_c + \alpha_L) = -\left(\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L\right) \quad (1.9)$$

pois $\tau_c = \tau_\epsilon + \alpha_L$.

Deste modo, compostos com uma baixa permitividade apresentam um valor de τ_c baixo e vice-versa. Como exemplo, pode-se citar o SiO_2 que exhibe uma permitividade baixa ($\epsilon_r = 6$) e um baixo valor para o $\tau_c \approx 0$ ppm/K. Pelo contrário, compostos tais como o $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ que exibem uma permitividade elevada ($\epsilon_r = 250$) possuem também valores elevados para o $\tau_c = +1200$ ppm/K. Esta relação é válida para uma larga gama de materiais, incluindo polímeros e vidros. No entanto, Harrop [145] não considerou as alterações estruturais que podem ocorrer durante o arrefecimento.

Só a partir dos anos 90 é que surgem alguns trabalhos [124,146-148] que tentam compreender os factores que afectam o valor e a variação do τ_f , por exemplo, com a composição química ou com a temperatura. Nalguns casos, este parâmetro tem sido correlacionado com a estrutura cristalina dos materiais, nomeadamente, com a ocorrência ou não da rotação dos octaedros de oxigénio.

Onoda *et al.* [149] estudaram o comportamento dieléctrico de uma solução sólida entre dois materiais com estrutura perovsquítica mas com τ_f de sinal oposto. Estes autores prepararam soluções sólidas entre o $\text{Sr}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [SZN] (τ_f negativo) e o $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [BZN] (τ_f positivo), tendo constatado que a variação do τ_f , à medida que o Sr era substituído por Ba, não era monotónica existindo uma anomalia para $x \approx 0.5$. Este comportamento foi atribuído ao aumento do grau de ordem entre os catiões de Zn^{2+} e Nb^{5+} com o incremento da concentração de Sr.

Na sequência deste estudo, e de modo a tentar compreender a relação entre as alterações estruturais e o τ_ϵ , Colla *et al.* [124,148] investigaram, recorrendo à difracção de neutrões, de raios-X e de electrões, as alterações estruturais que ocorrem nos cerâmicos de $(\text{Ba,Sr})\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [BSZN] à medida que o conteúdo de Sr aumenta. Estes autores detectaram duas transições de fase: para elevados conteúdos de Ba ou para temperaturas elevadas os materiais apresentam uma estrutura cúbica; diminuindo a temperatura ou o conteúdo de Ba, a estrutura primeiro apresenta rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e depois ocorre também a rotação em fase dos mesmos e o deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A. Assim, foi estabelecida [124] uma correlação entre o valor de τ_ϵ e a estrutura cristalina uma vez que foi observado, em termos estruturais, a existência de três regiões, à medida que o conteúdo de Sr aumentava, as quais correspondem a três regimes no comportamento do τ_ϵ .

1ª região - existência de uma fase cúbica na qual o τ_ϵ diminui até um valor mínimo;

2ª região - transição estrutural envolvendo apenas a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio, o que origina uma estrutura tetragonal (I4/mcm). No início da transição da estrutura, de cúbica para tetragonal, o valor do τ_ϵ muda de negativo para positivo;

3ª região - existência de uma estrutura ortorrômbica com rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio, onde ocorre um aumento gradual do valor de τ_ϵ .

Steiner *et al.* [146] desenvolveram o mesmo tipo de trabalho para algumas perovskites complexas $\frac{1}{2}:\frac{1}{2}$, tal como o $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ tendo sido observadas as mesmas tendências. Assim, ficou demonstrado que nas perovskites complexas o início das transições de fase com rotação dos octaedros de oxigénio é o factor que mais influência possui sobre a variação do τ_ϵ quer com a composição quer com a temperatura.

Reaney *et al.* [147] alargaram o trabalho de Colla *et al.* [124] e de Steiner *et al.* [146] tendo para tal agrupado diversos resultados do coeficiente τ_ϵ , publicados até então, para outras perovskites complexas baseadas em Ba e Sr e correlacionaram-nos com o valor do factor de tolerância (t). Além disto, recorrendo à microscopia electrónica de transmissão (MET), analisaram os respectivos sistemas de rotação de forma a mostrar a grande influência que a grandeza t possui no valor de τ_ϵ , em virtude de induzir a rotação dos octaedros de oxigénio. Assim, generalizaram este comportamento para uma vasta gama de perovskites como se pode observar na figura 1.9 e na qual é possível observar a existência das três zonas distintas. Há no entanto que salientar que os materiais estudados por Colla *et al.* [124] e apresentados nesta figura [147] são soluções sólidas entre compostos com permitividades semelhantes (aproximadamente 30).

Observando a figura 1.9 pode constatar-se a presença de três regiões distintas consoante a gama de valores de t :

- As composições com $0.985 < t < 1.05$ não apresentam, à temperatura ambiente, rotação dos octaedros de oxigénio, existindo como fases cúbicas desordenadas [BZT] ou ordenadas [BMT] no sítio B. Para esta gama de valores de t o τ_ϵ decresce quase que linearmente desde ≈ 0 ppm/K para $t = 1.05$ até ≈ -300 ppm/K para $t = 0.985$.

- Para $t \approx 0.985$ começa a ocorrer a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio o que provoca uma alteração desta tendência originando um aumento acentuado do valor de τ_ε , o qual exhibe um patamar para $\tau_\varepsilon \approx 40$ ppm/K.

- A rotação em fase dos octaedros de oxigénio começa a ocorrer para $t \approx 0.965$, apresentando o τ_ε um aumento com a diminuição de t mas de uma forma menos acentuada. À medida que o t diminui o τ_ε continua a aumentar, acompanhado pelo incremento da amplitude da rotação dos octaedros de oxigénio [17-18,21].

O grande avanço conseguido pelo trabalho efectuado por Reaney *et al.* [147] (figura 1.9) foi conseguir correlacionar o valor de τ_ε , e logo o valor de τ_f , com a estrutura pois o factor de tolerância permite prever a existência ou não e qual o tipo de rotação dos octaedros de oxigénio à temperatura ambiente. O conhecimento desta correlação tornou mais fácil a escolha das substituições cationicas, a efectuar nos materiais perovsquíticos, de modo a assegurar um τ_f próximo de zero.

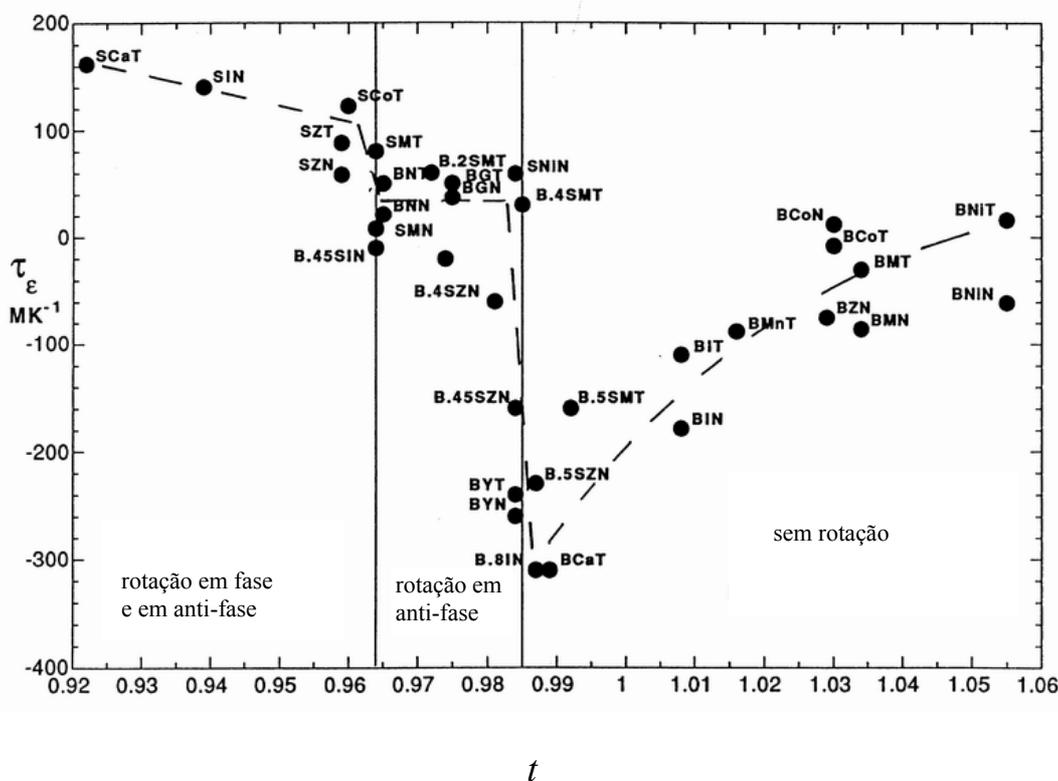


Figura 1.9 – Variação do τ_ε com o factor de tolerância (t) para várias perovsquites complexas [147].

Posteriormente, Reaney *et al.* [150] efectuaram o estudo detalhado de dois materiais [CTNA e STLA] patenteados pela Kyocera Corporation. Estes materiais apresentam duas características em comum: são soluções sólidas entre dois materiais perovsquíticos de permitividades muito distintas e com τ_f de sinal oposto, um aluminato (de lantânio ou de neodímio; $\epsilon_r \approx 25-20$; τ_f negativo) e um titanato (de cálcio ou de estrôncio; $\epsilon_r \approx 160-190$; τ_f positivo); ambos sofrem uma transformação de fase durante o arrefecimento até à temperatura ambiente. O SrTiO_3 tem uma estrutura cúbica com $\tau_\epsilon \approx -3200$ ppm/K, $\epsilon_r \approx 190$ e $Q \approx 3000$ a 1.6GHZ e o CaTiO_3 exhibe uma estrutura ortorrômbica (Pbnm) com rotação dos octaedros de oxigénio e $\tau_\epsilon \approx -1600$ ppm/K, $\epsilon_r \approx 160$ e $Q \approx 8000$ a 1.6GHZ. No caso do CaTiO_3 o facto de ocorrer rotação dos octaedros de oxigénio não originou um valor positivo para o τ_ϵ , ao contrário do reportado por Reaney *et al.* [147] e Colla *et al.* [124] para perovsquites baseadas em niobato e tantalato com $\epsilon_r \approx 30$. No entanto, o CaTiO_3 e o SrTiO_3 são muitas vezes referidos como ferroelétricos incipientes, ou seja, as suas permitividades aumentam à medida que a temperatura diminui, de acordo com a lei de Curie-Weiss, contudo, nunca sofrem uma transição de fase ferroelétrica [151-152]. Assim, estes dois materiais têm intrinsecamente um τ_ϵ negativo. O STLA [150] apresenta uma estrutura apenas com rotação anti-fase dos octaedros de oxigénio, tendo a adição de LaAlO_3 aumentado a temperatura de transição para a ocorrência de rotação em anti-fase do SrTiO_3 (108 K) para uma temperatura acima da ambiente. Pelo contrário, o CTNA exhibe uma estrutura com rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio e deslocamento anti-paralelo dos catiões A [150]. Ou seja, apresenta uma estrutura semelhante à do CaTiO_3 pelo que a adição de NdAlO_3 não provocou alteração da simetria. No CTNA a adição de NA ao CT dilui a permitividade relativa até que o efeito da rotação dos octaedros de oxigénio no declive da relação entre ϵ_r e a temperatura seja uma fracção significativa da permitividade total, ajustando o valor de τ_ϵ para zero. No STLA a adição do LA ao ST induz a ocorrência de uma transição com rotação dos octaedros de oxigénio para uma temperatura superior à ambiente e dilui a permitividade.

Em conclusão, pode-se dizer que Reaney *et al.* [150] propuseram que o ajuste do valor de τ_f , resulta da combinação de dois mecanismos: a rotação dos octaedros de oxigénio e a diluição da permitividade. Este conceito proposto por Reaney *et al.* [150] combina a teoria de Harrop [145] sobre a diluição da permitividade patente na relação

entre a ϵ_r e o τ_ϵ , com a aproximação da rotação dos octaedros de oxigénio usada por Colla *et al.* [124] e por Reaney *et al.* [147] dado que estas soluções sólidas são formadas a partir de compostos com permitividades muito diferentes. Recentemente, Wise *et al.* [153-154] ao estudarem a estrutura cristalina e as propriedades dieléctricas de compostos Ruddlesden-Popper ($\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$), mostraram, de uma forma clara, que em compostos em que não ocorriam alterações estruturais a variação entre a ϵ_r e o τ_ϵ e, conseqüentemente, entre a ϵ_r e o τ_f era linear, ou seja, o ajuste do valor de τ_f resultava da diluição da permitividade.

Segundo os dados reportados por diversos autores [86,113,126-134,142] a variação do valor do τ_f com a composição, ao longo de diversas soluções sólidas entre materiais com valores de permitividade relativamente diferente, apresenta uma variação não linear e monotónica muito semelhante à verificada para a variação da permitividade com a composição. Como exemplo deste tipo de comportamento podem-se referir os sistemas: CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ [113]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [128,130]; CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [126]; CaTiO_3 - $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [142]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [127]; CaTiO_3 - NdAlO_3 [131]; SrTiO_3 - $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [86,126]; SrTiO_3 - LaAlO_3 [132-134]. A partir da análise destes resultados parece ser possível concluir que existem quatro tipos gerais de comportamento para a variação do τ_f com a composição, consoante as permitividades e as estruturas cristalinas dos compostos de partida:

- soluções sólidas entre materiais com permitividades semelhantes mas com estruturas perovsquíticas diferentes (por exemplo, uma cúbica e outra distorcida): o mecanismo dominante para o ajuste do τ_f é a rotação dos octaedros de oxigénio;

- soluções sólidas entre materiais com permitividades e estruturas semelhantes, sendo nestes casos o único mecanismo presente a diluição da permitividade relativa uma vez que não existe a possibilidade de qualquer alteração estrutural;

- soluções sólidas entre materiais com permitividades e estruturas cristalinas bastante diferentes: o mecanismo predominante é a diluição da permitividade, no entanto, a rotação dos octaedros de oxigénio também pode coadjuvar o ajuste do valor do τ_f ;

- soluções sólidas entre materiais com permitividades diferentes mas com estruturas cristalinas semelhantes, sendo nestes casos o mecanismo activo para o ajuste do valor do τ_f a diluição da permitividade.

Neste trabalho, cerâmicos baseados em LMT e nas suas soluções sólidas com CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3 foram preparadas com o intuito de se estudarem as relações entre o processamento, a estrutura cristalina e as propriedades dielétricas de modo a aprofundar o conhecimento sobre os factores determinantes para a perda dielétrica, para a permitividade e para o coeficiente de temperatura à frequência das microondas, essencial para o desenvolvimento de materiais para as aplicações nos sistemas de comunicações.

2. Procedimento experimental

2.1. Introdução

Neste capítulo descrevem-se os processos de preparação dos pós e dos cerâmicos, bem como as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos mesmos.

De acordo com os objectivos do trabalho, a investigação envolveu os seguintes passos:

- 1) Síntese, por via química (adaptação do Método de Pechini), dos compostos perovskíticos em estudo de modo a obter pós sem segundas fases e de elevada sinterabilidade. Os compostos estudados basearam-se no $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e nas soluções sólidas do mesmo com titanatos de cálcio (CaTiO_3), estrôncio (SrTiO_3) e bário (BaTiO_3).
- 2) Estudo da calcinação, conformação e sinterização de forma a otimizar a densidade e a microestrutura destes cerâmicos. Pretende-se obter cerâmicos monofásicos, densos e com uma microestrutura homogénea, em termos de tamanho de grão, e apresentando fronteiras de grão limpas de segundas fases ou impurezas.
- 3) Avaliação da estrutura cristalina e medida das características dieléctricas dos cerâmicos obtidos.
- 4) Investigação do efeito da substituição parcial do lantânio por cálcio, estrôncio e bário no processamento, na estrutura cristalina e nas propriedades dieléctricas.
- 5) Correlação entre a variação das propriedades dieléctricas e as alterações estruturais observadas para as soluções sólidas em estudo.

A identificação das fases presentes foi efectuada por difracção de raios-X (DRX) e por espectroscopia de dispersão de energias (EDS). Para a caracterização microestrutural recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento (MEV). O estudo da estrutura cristalina foi efectuada fazendo o refinamento de Rietveld dos dados obtidos por DRX e aprofundado através da microscopia electrónica de transmissão (MET). A caracterização das propriedades dieléctricas foi efectuada a partir de medidas na gama de frequências das

microondas e das radiofrequências e complementadas com a informação obtida por espectroscopia na região de frequências do infravermelho longínquo.

2.2. Preparação dos pós

2.2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nas diversas etapas e para as diversas composições preparadas foram os seguintes:

- Tetraetilortotitanato, $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, Merck art. 821083, mín. 95%;
- Ácido cítrico – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck art. 100244, mín. 99.5%;
- Etilenoglicol – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Merck art. 109621, mín. 99.5%;
- Nitrato de magnésio - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck art. 105853, mín. 99%;
- Nitrato de lantânio - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck art.105326, mín. 99%;
- Carbonato de cálcio - CaCO_3 , Merck art. 102066, mín. 99%;
- Carbonato de estrôncio - SrCO_3 , Merck art. 107861, mín. 99%;
- Carbonato de bário - BaCO_3 , Merck art. 101714, mín. 99%;
- Ácido nítrico – HNO_3 , Merck art. 100456.

2.2.2. Método de preparação dos pós

Os pós foram preparados por via química, tendo-se para tal utilizado uma adaptação do método de Pechini [155]. Este método já tinha sido utilizado na obtenção de outros compostos [53,79,118].

2.2.2.1. Preparação do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

O precursor do titânio é uma solução de tetraetilortotitanato e ácido cítrico em etilenoglicol. A solubilização neste solvente foi efectuada a quente (110°C) e com agitação vigorosa durante uma hora a esta temperatura. Os precursores do magnésio e do lantânio são nitratos hidratados, respectivamente $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A etapa seguinte envolve a determinação gravimétrica do teor de TiO_2 na solução de titânio por calcinação desta numa mufla a 750°C durante 1 hora. Para tal, é pesada numa

balança analítica [Mettler H34] uma quantidade específica da referida solução num cadinho de porcelana, previamente calcinado a 1000°C e pesado. Pode-se, então, calcular a quantidade necessária de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a adicionar de modo a garantir a estequiometria desejada [$\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$]. A solução de titânio é aquecida, com agitação, até à temperatura de 80°C sendo, em seguida, adicionado o nitrato de magnésio e o nitrato de lantânio, nas proporções adequadas.

Posteriormente, coloca-se a solução obtida numa estufa a 160°C e procede-se a uma secagem lenta por etapas até 260°C. No final deste processo de secagem obtém-se uma resina poliéster expandida. Esta resina é então desagregada num almofariz e calcinada numa mufla num cadinho de porcelana à temperatura de 750°C durante 3 horas, obtendo-se um pó de aspecto fino e branco. As condições de calcinação da resina (temperatura e tempo) foram seleccionadas com base nos resultados obtidos por análise termogravimétrica (ATG) e por difracção de raios-X (DRX) da mesma. O pó assim obtido é então sujeito a um processo de moagem em cubas de teflon com bolas de zircónia num moinho planetário, durante 8 horas em meio húmido (água destilada), após a qual é seco a 110°C. A escolha do tempo e do meio (água destilada ou álcool) de moagem foi efectuada após observação dos pós obtidos por MEV e tendo em atenção as distribuições granulométricas dos mesmos. Através da difracção de raios-X confirma-se se esta síntese conduziu ao composto pretendido [$\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$].

2.2.2.2. Preparação das soluções sólidas

A metodologia utilizada na preparação dos compostos em que se procedeu à substituição parcial do lantânio do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ por Ca, Sr e Ba foi exactamente igual à usada na preparação do composto puro. A única diferença foi que em vez de adicionar apenas o nitrato de lantânio adicionou-se carbonato de cálcio (CaCO_3), de estrôncio (SrCO_3) ou de bário (BaCO_3) consoante a substituição que se pretendia fazer. A tabela 2.1 apresenta as diversas composições preparadas neste trabalho por este método.

Tabela 2.1 – Composições preparadas com a substituição parcial do lantânio do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

$(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x[\text{Mg}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1+x)/2}]\text{O}_3$ $X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 \text{ e } 0.9$	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$
$(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x[\text{Mg}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1+x)/2}]\text{O}_3$ $X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 \text{ e } 0.9$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$
$(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ $\text{La}_{(1-x)}\text{Ba}_x[\text{Mg}_{(1-x)/2}\text{Ti}_{(1+x)/2}]\text{O}_3$ $X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 \text{ e } 0.9$	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$

2.2.3. Caracterização dos pós

No caso do LMT efectuou-se um estudo mais exaustivo das características do pó obtido de modo a otimizar as condições de preparação. No entanto, a todos os lotes preparados foi efectuada a identificação das fases presentes por DRX e a determinação da sua distribuição granulométrica.

A distribuição granulométrica dos pós de LMT e das outras composições foi determinada através do método de difracção de raios laser [*granulómetro COULTER LS230 com um sistema óptico secundário (PIDS)*]. Este método permite avaliar o tamanho das partículas, em suspensão de água, numa gama de tamanhos entre 0.4 e 2000 μm . No caso do LMT, visto tratar-se de um pó bastante fino foi também efectuada uma avaliação da granulometria e do estado de aglomeração das partículas por microscopia electrónica de varrimento (MEV). A obtenção das amostras dos pós para observação através da

microscopia electrónica de varrimento envolveu a preparação de uma suspensão dos mesmos em água destilada. A colocação de uma gota da suspensão no porta amostras permite, após evaporação da água, a observação das partículas dos pós no referido microscópio.

2.3. Preparação das amostras cerâmicas

2.3.1. Prensagem

Os pós foram pré-conformados, com auxílio de uma prensa hidráulica [*Carver press*] e de um molde de aço de forma cilíndrica. Discos com 10 mm de diâmetro e com espessuras entre os 2 e os 15 mm foram prensados uniaxialmente, tendo-se para tal usado uma pressão de 80 MPa. Seguiu-se uma prensagem isostática [*prensa Autoclave Engineers*] a uma pressão de 200 MPa para obter as amostras finais para a sinterização.

2.3.2. Sinterização

As sinterizações foram efectuadas em atmosfera de ar e, nalguns casos, de oxigénio a diversas temperaturas num forno eléctrico tubular horizontal [*Termolab*], com resistências de aquecimento em “Super-Kantall” e um controlador/programador de temperatura [*Eurotherm, mod. 818P*]. A zona quente do forno foi previamente determinada. A temperatura junto à amostra foi medida com termopar de Pt/Pt-13%Rh.

As amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ foram sinterizadas entre 1450°C e 1600°C e com tempos de permanência à temperatura máxima que variaram entre 1 e 8 horas. A taxa de aquecimento e de arrefecimento foi de 10°C/min. As condições de sinterização estão resumidas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Condições de sinterização dos cerâmicos de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			
1450	--	--	4	8
1500	1	2	4	8
1550	1	2	4	8
1600	1	2	4	--

2. Procedimento experimental

No caso das composições em que o lantânio foi parcialmente substituído por cálcio, estrôncio e bário, as temperaturas de sinterização variaram entre 1350°C e 1600°C, tendo o tempo de permanência à temperatura de sinterização sido sempre de 2 horas (tabela 2.3). A taxa de aquecimento e de arrefecimento foi de 10°C/minuto.

Tabela 2.3 – Condições de sinterização das composições dos diversos sistemas de soluções sólidas.

Composição		Temperatura (°C)	Atmosfera
(1-x)La(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ - xCaTiO ₃	x = 0.1	1600	Ar
	x = 0.3		
	x = 0.5		
	x = 0.7	1500	Oxigénio
	x = 0.9	1350	
(1-x)La(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ - xSrTiO ₃	x = 0.1	1600	Ar
	x = 0.3		
	x = 0.5		
	x = 0.7	1500	Oxigénio
	x = 0.9	1450	
(1-x)La(Mg _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ - xBaTiO ₃	x = 0.1	1600	Ar
	x = 0.3		
	x = 0.5		
	x = 0.7	1500	Oxigénio
	x = 0.9	1450	

2.4. Caracterização das amostras

As amostras sinterizadas foram caracterizadas, primeiro, em termos de identificação das fases presentes por DRX, tendo sido depois, avaliada a sua microestrutura em termos de homogeneidade, tamanho de grão e densidade relativa.

A estrutura cristalina de todas as composições sinterizadas foi determinada pelo método de refinamento de Rietveld sobre os dados obtidos por DRX, tendo estes resultados estruturais sido complementados por informação obtida por MET e por espectroscopia de Raman. Estes últimos resultados foram úteis na correlação da estrutura com as propriedades dieléctricas medidas. A caracterização destas propriedades foi efectuada por medidas directas à frequência das microondas e à radiofrequência e complementada com informação obtida por espectroscopia de infravermelhos. Destacam-se a seguir alguns pormenores relevantes sobre estes ensaios de caracterização.

2.4.1. Microestrutura

A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada num microscópio electrónico de varrimento equipado com um sistema de microanálise por espectroscopia de dispersão de energias [*Hitachi 4100 SEM/EDS*]. Foram observadas superfícies de fractura e superfícies polidas atacadas termicamente. A preparação das amostras, para observação das superfícies de fractura, foi efectuada depositando carbono directamente sobre fracturas recentes. No caso das superfícies polidas, a preparação das amostras envolveu um desbaste preliminar das mesmas numa lixa de carboneto de silício (SiC “grit” 600), tendo sido o polimento fino sequencial efectuado com pastas de diamante de diferentes granulometrias (15, 6, 3 e 1 μ m) em panos de nylon. A revelação das fronteiras de grão, das secções polidas ou de fractura, foi feita por ataque térmico a uma temperatura 50°C inferior à temperatura de sinterização durante tempos entre 1 e 2 minutos.

O tamanho médio de grão das amostras foi avaliado a partir das fotografias obtidas por MEV das superfícies polidas e atacadas termicamente. Através do método de intersecção de cordas, que resultam do cruzamento das fronteiras de grão da microestrutura com linhas aleatoriamente colocadas sobre as fotografias, foram calculados os tamanhos médios de grão (método de Schwartz-Saltykov [156]).

A densidade das amostras sinterizadas foi avaliada geometricamente após polimento das superfícies das mesmas. A medida do diâmetro e da espessura das amostras foi efectuada com uma craveira (precisão 0.05 mm) e a avaliação da sua massa foi efectuada numa balança analítica (precisão 0.0001 g). O grau de densificação das amostras foi então calculado em relação à densidade teórica do composto obtido. Este último parâmetro foi determinado tendo em conta os resultados obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos dados da difracção de raios-X.

2.4.2. Estrutura cristalina

O estudo da estrutura cristalina, das diversas composições preparadas, foi efectuada recorrendo à difracção de raios-X (DRX) e à microscopia electrónica de transmissão (MET). A espectroscopia de Raman foi também utilizada para algumas amostras de modo a detectar a presença e o grau de ordenação química, particularmente a curta distância, dos cationes do sítio B.

2.4.2.1. Difracção de raios-X

A identificação das fases presentes nos cerâmicos sinterizados foi efectuada por difracção de raios-X dos pós obtidos após desagregação das amostras num almofariz de ágata. Esta foi realizada à temperatura ambiente, tendo-se para tal utilizado um difractómetro Rigaku D/MAX-B com a geometria Bragg-Brentano e com uma radiação CuK_α e um monocromador de grafite. As condições utilizadas foram $2\theta = 15-115^\circ$, uma velocidade de 0.02° e 7s por ponto.

A análise da estrutura cristalina de um material a partir dos dados obtidos por difracção de raios-X é baseada na observação de uma interferência construtiva da radiação de acordo com a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (2.1)$$

onde d é a distância entre planos atómicos equivalentes, θ é o ângulo de reflexão, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda, sendo a intensidade da radiação reflectida

medida em função do ângulo de reflexão 2θ . No padrão de difracção de raios-X a posição dos picos depende do tamanho da célula unitária (constantes da rede) através da equação (2.1) e a intensidade dos picos depende das características da célula unitária (coordenadas atómicas, parâmetros térmicos, ocupações dos sítios, etc.) através da equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (2.2)$$

onde V é o volume da célula unitária

$$(V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}),$$

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, \quad S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta, \quad S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma, \quad S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha), \quad S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

No método de Rietveld [157-158] a intensidade de cada ponto do padrão de difracção é considerada como um conjunto de observações. Durante o refinamento da estrutura cristalina a função $S = \sum w_i [y_i(\text{exp}) - y_i(\text{calc})]^2$ é minimizada, onde w é um factor de ponderação igual a $1/y_i(\text{exp})$, $y_i(\text{exp})$ é a intensidade observada no ponto i , i é o número de pontos do padrão de difracção e $y_i(\text{calc})$ é a intensidade do ponto i calculada de acordo com a equação (2.3):

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde s é um factor de escala, K são os índices de Miller (hkl) para uma determinada reflexão, L_K é o factor de Lorentz, polarização e multiplicidade, φ é a função do perfil de reflexão, P_K é o factor de orientação preferencial, A é o factor de absorção, F_K é o factor de estrutura para a reflexão K, y_{bi} é a intensidade do fundo no ponto i .

Apesar de a observação da diferença entre os dados experimentais e os calculados ser a forma mais adequada de verificar a qualidade do mesmo, esta também pode ser avaliada numericamente através dos seguintes “factores de ajuste” [159]:

- Resíduo ponderado do difractograma (R_{wp}):
$$R_{wp} = \{\sum w_i [y_i(exp) - y_i(calc)]^2 / \sum w_i [y_i(exp)]^2\}^{1/2}$$
- Resíduo do difractograma (R_p):
$$R_p = \sum [y_i(exp) - y_i(calc)] / \sum y_i(exp)$$
- Valor de R esperado (R_{exp}): $R_{exp} = \{(i-P) / \sum w_i [y_i(exp)]^2\}^{1/2}$, onde i é o número de observações e P o número de variáveis refinadas.
- Precisão do ajuste (χ^2): $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

O refinamento de Rietveld foi efectuado com auxílio do programa GSAS (EXPGUI) [160-161]. Quando se procedeu ao refinamento das ocupações dos sítios do Mg e do Ti, o conteúdo da célula unitária foi restringido de acordo com a composição química total.

2.4.2.2. Microscopia electrónica de transmissão

De modo a complementar os resultados estruturais, obtidos através da difracção de raios-X, utilizou-se a microscopia electrónica de transmissão (MET) em algumas amostras. Para tal utilizou-se um microscópio electrónico de transmissão de alta resolução [*Hitachi H9000 TEM*].

A preparação das amostras para a microscopia electrónica de transmissão envolveu o polimento das mesmas, de ambos os lados, até uma espessura de cerca de 30 μm , tendo-se então colado um anel de cobre com auxílio de uma cola epoxida. As amostras foram então perfuradas com auxílio de um moinho iónico [*BAL-TEC Ion Mill (RES 100)*], tendo-se para tal usado um ângulo de 20°, uma voltagem de 6kV e uma corrente de 2.3 mA até à perfuração das amostras. Após a perfuração das mesmas e de modo a limpar a sua superfície procedeu-se ao ataque, com um ângulo mais baixo (8°) durante 10 minutos.

2.4.2.3. Espectroscopia de Raman

Para uma caracterização estrutural mais detalhada de algumas amostras (LMT e 0.5LMT-0.5AT sendo A = Ca, Sr e Ba) recorreu-se à espectroscopia de Raman a qual foi efectuada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield. Os espectros de Raman foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrómetro (*Renishaw Ramascope System 2000*), o qual integra um microscópio Raman integral (*Olympus BH2*) e um detector CCD arrefecido por um dispositivo Peltier. O comprimento de onda de excitação usado foi de 633 nm a partir de uma fonte laser He-Ne. A potência incidente nas amostras foi de 1-3 mW, através de um feixe de 2 μm de diâmetro, usando uma lente objectiva padrão de 50 \times . O tempo de aquisição dos espectros foi de 30 s numa gama espectral de 150 – 950 cm^{-1} e com uma resolução de 3 – 4 cm^{-1} . Os espectros de Raman foram analisados com auxílio do programa GRAMS/AI V.7, que inclui o ajuste e escolha dos picos, a análise quantitativa e a integração para a análise dos espectros de Raman.

2.4.3. Características dieléctricas

A permitividade e a perda dieléctrica foram medidas directamente na gama de frequências das microondas e da radiofrequência. Foram também calculadas a partir de medidas de espectroscopia em modo de reflexão e de transmissão (no caso do LMT) na região do infravermelho.

A variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) foi medida directamente na região das microondas e calculada, na região das radiofrequências, a partir das medidas efectuadas nesta gama de frequências.

2.4.3.1. Medidas à frequência das microondas

As técnicas de medida das características dieléctricas, nomeadamente da permitividade relativa (ϵ_r) e da perda dieléctrica ($\text{tg}\delta=1/Q$), à frequência das microondas (10^9 - 10^{10} Hz) não são muito directas nem muito comuns, tendo sido estudadas e discutidas por diversos autores [109]. A selecção da técnica mais conveniente para medir estas características depende de diversos factores, tais como as propriedades dieléctricas das amostras a medir, da sua geometria e da gama de frequências do ensaio.

Entre os métodos mais utilizados para medir estas características estão as denominadas técnicas de ressonância devido à sua elevada precisão. Este grupo de técnicas pode ser subdividido em dois: técnicas de perturbação e técnicas de ressonância dielétrica. No primeiro caso é caracterizada a perturbação da ressonância de uma cavidade com dimensões definidas pela introdução de uma amostra dielétrica. No segundo caso é caracterizada a ressonância dentro do dielétrico. No caso das técnicas de perturbação as amostras têm de ter dimensões bem definidas o que pode ser complicado no caso das amostras cerâmicas. Deste modo, para determinar as características dielétricas dos materiais cerâmicos à frequência das microondas são normalmente utilizadas as técnicas de ressonância dielétrica.

O método utilizado neste trabalho pertence ao grupo das técnicas de ressonância dielétrica denominando-se método do ressonador dielétrico cilíndrico. Este método foi proposto inicialmente por Hakki e Coleman [162] e desenvolvido por Courtney [163]. É um método de medida bastante generalizado dado que apresenta, numa larga gama de frequências, poucas restrições quanto às dimensões das amostras, não exige a utilização de eléctrodos e possui uma excelente precisão para a medida de dielétricos com valores de perda dielétrica muito baixos (Q elevado). O erro da medida no caso da permitividade é, nestes casos, de cerca de 0.05% e na perda dielétrica de 1.5% [164].

Neste método a amostra cerâmica de forma cilíndrica está situada entre dois pratos metálicos condutores (figura 2.1). A certas frequências, ditadas apenas pela permitividade e pelas dimensões da amostra, o material fica em ressonância sendo máxima a potência transmitida [109]. O comportamento ressonante do conjunto é controlado por um analisador de rede, que regista a potência em função da frequência, de forma que é possível visualizar no monitor os diversos picos de ressonância. Um pico de ressonância, em particular, o que corresponde ao modo TE_{018} , é usado para determinar as características dielétricas da amostra. Este pico corresponde ao segundo modo de frequência mais baixa de todo o espectro e pode ser identificado, dado que permanece estacionário em termos de frequência, quando se move o prato metálico superior do dispositivo de medida.

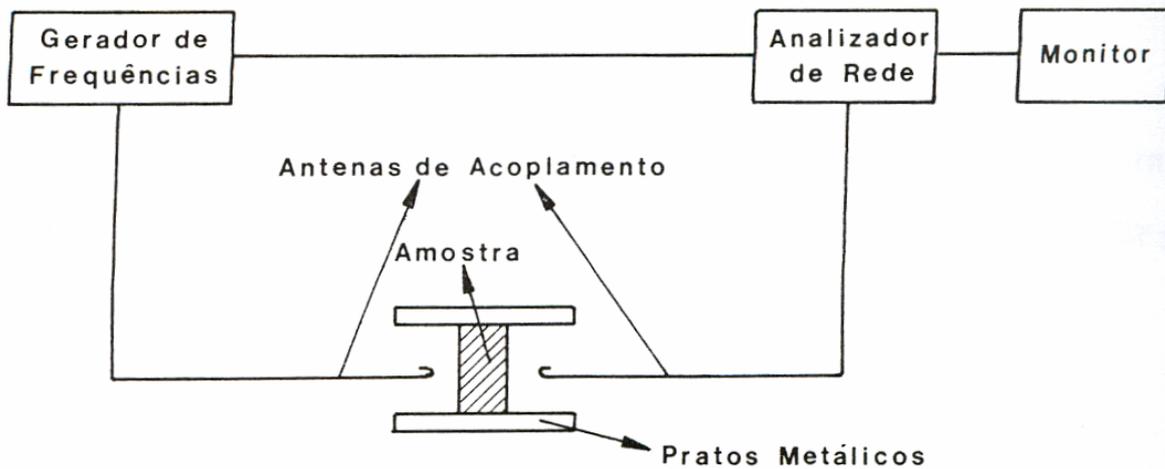


Figura 2.1 – Esquema do dispositivo de medida utilizado na técnica do ressonador dielétrico cilíndrico (Método de Hakki e Coleman [162]).

A frequência do pico correspondente ao modo $TE_{01\delta}$ (f_0) está relacionada com as dimensões e a permissividade relativa da amostra através das equações seguintes [162,163]:

$$\alpha \frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)} \quad (2.4)$$

onde, $J_0(\alpha)$ e $J_1(\alpha)$ são as funções de Bessel do primeiro tipo de ordem zero e ordem um, respectivamente. $K_0(\beta)$ e $K_1(\beta)$ são as funções de Bessel de segundo tipo de ordem zero e ordem um, respectivamente, e sendo:

$$\alpha = (f_0 D / C) [\epsilon_r - (C / 2 f_0 L)^2]^{1/2} \quad (2.5)$$

$$\beta = (f_0 D / C) [(C / 2 f_0 L)^2 - 1]^{1/2} \quad (2.6)$$

onde D e L são o diâmetro e a espessura da amostra, ϵ_r é a permissividade relativa e C a velocidade da luz. Como se conhece D e L e o valor de f_0 pode ser medido com precisão através deste método, pode-se determinar ϵ_r .

2. Procedimento experimental

O valor do factor de qualidade (Q), correspondente ao inverso da perda dielétrica, pode ser obtido a partir da largura do pico de ressonância $TE_{01\delta}$ através da seguinte fórmula:

$$Q = \frac{f_o}{\Delta f} \quad (2.7)$$

onde Δf é a largura da banda medida convencionalmente 3dB abaixo do máximo do pico de ressonância. O valor de Q , tal como é medido, é denominado de Q_{carga} (Q_L), dado que contém os termos relativos às perdas devidas ao equipamento de medida e ao acoplamento. Q_L é derivado a partir de:

$$Q_L = \frac{f_o}{\Delta f} \frac{1}{1 - |S_{12}|} \quad (2.8)$$

onde S_{12} é a medida do grau de acoplamento entre o porta amostras e o analisador de rede. O acoplamento deve ser suficiente fraco para manter $[1/(1 - |S_{12}|)]$ próximo de 1, mas suficientemente forte para se conseguir medir correctamente o pico de ressonância. O verdadeiro valor de Q do material (Q_u) é calculado através da aplicação de correcções a Q_L , de modo que a perda dielétrica vem igual a:

$$\text{tg} \delta = 1/Q_u = (A/Q_L) - B - C - E \quad (2.9)$$

onde,

$$A = 1 + [F(\alpha)G(\beta)/\epsilon_r] \quad (2.10)$$

sendo

$$F(\alpha) = \frac{J_1^2(\alpha)}{J_1^2(\alpha) - J_0(\alpha)J_2(\alpha)} \quad (2.11)$$

e,

$$G(\beta) = \frac{K_0(\beta) - K_1^2(\beta)}{K_1^2(\beta)} \quad (2.12)$$

Os termos C e E da equação 2.9 representam perdas por radiação podendo ser desprezadas se as medidas forem conduzidas correctamente. O termo B, representando as perdas devidas a correntes induzidas nas superfícies dos pratos metálicos, pode ser significativo e é dado por:

$$B = \frac{4\pi^2[1 + F(\alpha)G(\beta)]}{\sqrt{2}\mu_0^{3/2}\epsilon_0\epsilon_r f_o^{5/2}L^3\sigma^{1/2}} \quad (2.13)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vazio e σ a condutividade dos pratos metálicos, devendo B ser restringido ao mínimo possível.

Rearranjando as equações 2.9, 2.10 e 2.13 obtém-se a equação de uma recta:

$$Y = mX + \text{tg}\delta \quad (2.14)$$

em que,

$$Y = \left[1 + \frac{F(\alpha)G(\beta)}{\epsilon_r} \right] / Q_L \quad (2.15)$$

$$X = [1 + F(\alpha)G(\beta)] / (f_o^{5/2}\epsilon_r L^3) \quad (2.16)$$

e o declive,

$$m = (2\pi^{1/2}\mu_0^{3/2}\epsilon_0\sigma^{1/2})^{-1} \quad (2.17)$$

Uma vez determinado o valor de ϵ_r o único dado desconhecido é condutividade dos pratos metálicos (σ). Efectuando medidas de Q_L em amostras do mesmo lote mas de várias dimensões, X e Y podem ser representados graficamente de forma a determinar o declive (m) e a ordenada na origem (tg δ). Uma vez conhecido o valor do termo B da equação 2.9, para o dispositivo de medida em causa, pode-se calcular com correcção os valores de Q_u e ϵ_r , para qualquer cerâmico dieléctrico a partir das suas dimensões e das medidas de f_0 e de Δf . No presente trabalho este cálculo foi efectuado com auxílio de um programa de tratamento de dados desenvolvido no Centro de Materiais da Universidade de Manchester

(Reino Unido) [115] O dispositivo utilizado neste trabalho foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro [53], tendo todas as medidas sido efectuadas à temperatura ambiente.

As medidas da variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) foram efectuadas na South Bank University em Londres, tendo-se para tal usado uma cavidade de cobre, suportada por um espaçador de quartzo de baixa perda com 4 mm de espessura. A resistência superficial do cobre foi calculada a partir do valor de Q (factor de qualidade) do modo de ressonância TE_{011} da cavidade vazia de modo a corrigir os resultados para quaisquer perdas devidas às paredes da cavidade ou do equipamento de medida [165]. O valor do τ_f foi obtido medindo a variação da frequência de ressonância da amostra com a temperatura entre 230 e 300 K, durante o arrefecimento a uma taxa de $2Kmin^{-1}$. As amostras foram arrefecidas colocando a cavidade num sistema de arrefecimento tendo-se para tal usado um criostato [*CTI Cryogenics Model 22 refrigerator*] e um criocompressor 8200. O controle e a medida da temperatura foram efectuados através de um controlador de temperatura *Lakeshore 330*.

2.4.3.2. Medidas a baixa frequência

Para as medidas das propriedades dieléctricas a baixa frequência de algumas amostras, estas foram polidas de modo a obter discos com 0.5-0.7 mm de espessura. Os eléctrodos foram colocados nas amostras através da deposição de uma camada fina de pasta de platina em ambos os lados, seguida de um aquecimento a 1070 K durante 4 horas com uma taxa de aquecimento e de arrefecimento de 10 K/minuto.

Foram medidas a capacitância (C) e o factor de dissipação ($tg\delta$) em função da temperatura entre $10^2 - 10^6$ Hz [*Hewlett Packard Precision LCR meter HP 4884A*]. As medidas foram efectuadas entre 300-550 K, tendo-se utilizado uma taxa de aquecimento de 1.5 K/min.

A permitividade relativa (ϵ_r) foi calculada, a partir da capacitância, através da equação:

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (2.18)$$

onde d (m) é a espessura da amostra, A (m²) é a área do eléctrodo, C (F) é a capacitância medida e ϵ_0 é a permissividade no vázio ($\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F/m).

2.4.3.3. Espectroscopia de infravermelho

Foram realizadas, em algumas amostras sinterizadas (tabela 2.4), medidas na região do infravermelho na gama de frequências de 10^{12} - 10^{13} Hz (40 - 2000cm^{-1}). Com base nos espectros obtidos foram calculadas a permissividade e a perda dieléctrica. As medidas foram efectuadas em modo de reflexão no Departamento de Física da Universidade do Minho num espectrómetro *Bruker IFS 66V*. As amostras usadas foram discos polidos com pastas de diamante (até $1\ \mu\text{m}$), de modo a garantir que as suas superfícies eram brilhantes, sendo as suas espessuras de cerca de $1\ \text{mm}$. No caso do composto puro (LMT), dado que a amostra se tornava transparente para frequências inferiores a $100\ \text{cm}^{-1}$, efectuaram-se também medidas em modo de transmissão de forma a fazer uma avaliação mais correcta das suas características dieléctricas. Neste caso a espessura da amostra foi bastante reduzida ($220\ \mu\text{m}$) e a transmitância foi medida entre 50 e $100\ \text{cm}^{-1}$.

Um espectro de transmissão ou de reflexão é um registo da intensidade da luz transmitida ou reflectida por uma amostra em função da frequência da radiação; quando a luz tem frequências na região do infravermelho do espectro electromagnético fala-se de espectro de infravermelho. No caso da espectroscopia de transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) o espectro é obtido indirectamente a partir da transformada de Fourier de um interferograma [166].

Tal como a maioria dos espectrómetros FTIR, o utilizado neste trabalho tem por base um interferómetro de Michelson. Este consiste basicamente numa lâmpada de luz “branca”, um desdoblador de feixe, dois espelhos (um móvel e um fixo), a amostra e um detector. De modo a obter um espectro as principais etapas são as seguintes:

- registo da luz reflectida pela amostra;
- cálculo da transformada de Fourier do interferograma, obtendo-se o espectro;
- repetição das duas etapas anteriores utilizando-se um espelho de referência de alumínio no local da amostra – espectro de referência;
- cálculo da razão entre o espectro da amostra e o espectro de referência – espectro final.

2. Procedimento experimental

No trabalho realizado as medidas foram efectuadas em vazio primário e com diferentes combinações de fonte, detector, desdobrador de feixe e polarizador consoante a gama de frequências [167].

A análise dos espectros de reflectividade no infravermelho permite obter informação sobre os modos ópticos polares, nomeadamente frequência (Ω) dos modos longitudinais [LO] e transversais [TO] e os correspondentes amortecimentos (γ). Para cada composição a função dieléctrica foi estimada fazendo o ajuste das curvas dos espectros com o modelo do produto ou modelo dos quatro parâmetros [67], cuja equação é:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_j \frac{\Omega_{LO_j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO_j}}{\Omega_{TO_j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO_j}} \quad (2.19)$$

A parte real (ε') e a parte imaginária (ε'') da função dieléctrica foram calculadas à frequência das microondas e esses valores foram comparados com os medidos directamente nessa gama de frequências.

A tabela 2.4 apresenta as composições das amostras das soluções sólidas que foram ensaiadas à temperatura ambiente (300K). Analisou-se também uma amostra de BaTiO₃ especialmente preparada para este fim.

Tabela 2.4 – Composições para espectroscopia de infravermelhos em modo de reflexão.

Composição	x
(1-x)LMT-xCT	
(1-x)LMT-xST	0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9
(1-x)LMT-xBT	

3. Processamento

As condições e os métodos de processamento dos pós normalmente têm uma grande influência nas propriedades finais dos cerâmicos, nomeadamente para aplicações à frequência das microondas. Por exemplo, tal como se referiu na secção 1.2.2.1, a presença de segundas fases, incluindo a porosidade, degrada consideravelmente a perda dieléctrica dos mesmos. Assim, um dos objectivos deste trabalho, em termos de processamento, é obter pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e das diversas composições em estudo, sem segundas fases e de elevada sinterabilidade. Isto foi conseguido através da utilização de um método alternativo à via convencional de preparação de pós (mistura de óxidos). Pretende-se obter, a partir destes pós, cerâmicos densos, homogéneos e sem segundas fases, de modo a conseguir a reprodutibilidade das propriedades dieléctricas para todas as composições.

3.1. Preparação dos pós

3.1.1. Síntese

No trabalho efectuado utilizou-se uma adaptação do método de Pechini [155] como se referiu na secção 2.2.2. Este método químico baseia-se na capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos, como o ácido cítrico, possuem de formar quelatos ácidos polibásicos com vários catiões em solução de solventes orgânicos [155,168].

Se o solvente for um álcool polihidroxílico (etilenoglicol), e se aquecer a solução até cerca de 260°C, o citrato reage com o etilenoglicol. A reacção de condensação entre o complexo e o poliálcool ocorre com a formação de um éster e a eliminação de uma molécula de água [155,168,169].

Aquecendo a solução referida dá-se a poliesterificação, a qual gera uma resina expandida. No caso do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e de todos os compostos preparados neste trabalho, o citrato metálico que se obtém inicialmente é o citrato de titânio. A esta solução adicionam-se os precursores do magnésio e do lantânio, isto para o caso do LMT, e procede-se à esterificação e condensação. Na preparação de todas as outras composições a única diferença é que, além dos precursores de magnésio e de lantânio, também se adicionaram os precursores do cálcio, do estrôncio e do bário, consoante a composição

pretendida. Após a reacção os catiões ficam homogeneamente distribuídos na resina polimérica. A grande vantagem deste método, quando comparado com outros processos químicos de obtenção de pós, é o elevado grau de homogeneidade conseguido [53,169].

3.1.2. Calcinação

Uma vez obtida a resina é necessário proceder à sua calcinação de forma a alcançar a composição pretendida. Com o objectivo de seleccionar quais as condições de calcinação mais adequadas (temperatura e tempo) efectuaram-se, à resina do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, calcinações em ar a diversas temperaturas (550°C, 650°C e 750°C), durante 3 horas à temperatura máxima, seguidas de análise por difracção de raios-X (figura 3.1). A calcinação da resina a 750°C durante 3 horas dá origem a um pó bastante cristalino (figura 3.1). Após comparação do difractograma obtido com as fichas de difracção indexadas pela JCPDS [170] constatou-se que todos os picos presentes no difractograma da resina calcinada a 750°C durante 3 horas pertenciam ao composto pretendido, $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (ficha de difracção de raios-X nº49-242, JCPDS). Assim, pode-se concluir que, para estas condições de calcinação, se obtém o composto pretendido não sendo visível a presença de segundas fases.

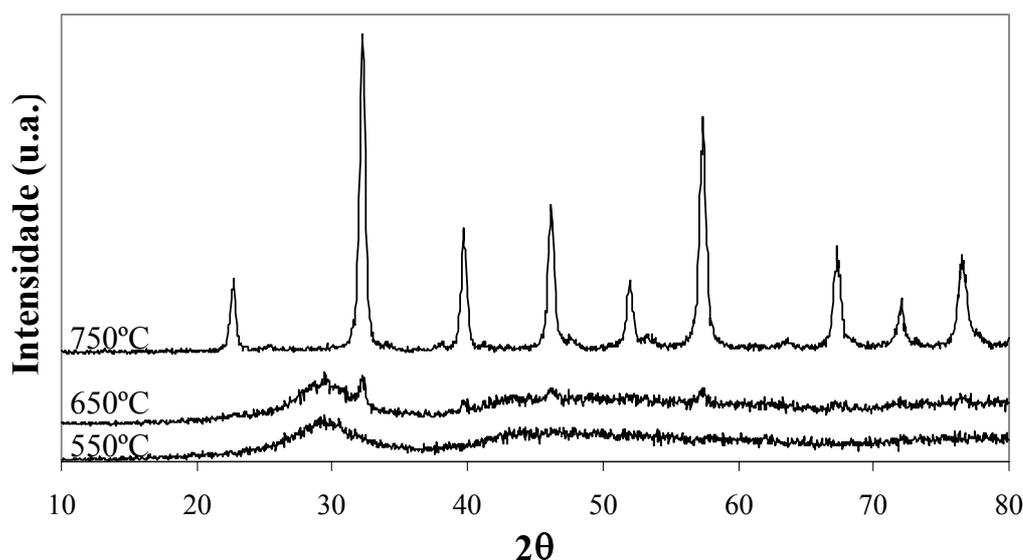


Figura 3.1 – Difractogramas da resina precursora do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ após calcinação a 550°C, 650°C e 750°C durante 3 horas.

Efectuou-se ainda uma análise térmica gravimétrica à resina precursora do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (figura 3.2), a qual permite também constatar que esta não apresenta perdas de peso após calcinação a 750°C durante 3 horas. Assim, estas condições de calcinação foram adoptadas para todas as resinas preparadas neste trabalho.

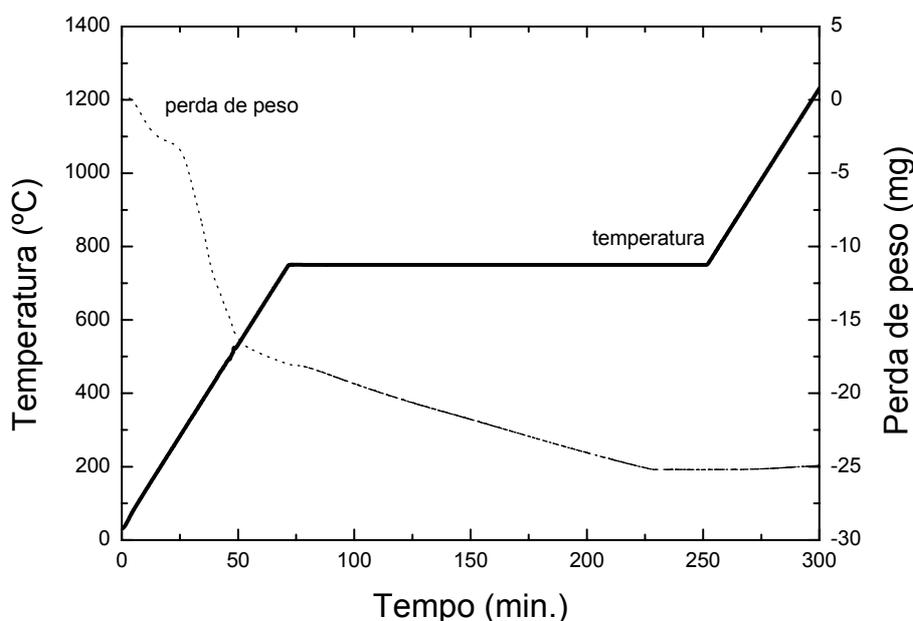


Figura 3.2 – Análise térmica gravimétrica da resina precursora do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

3.1.3. Moagem

Para se obterem cerâmicos densos, a partir dos pós preparados anteriormente, é necessário proceder à sua moagem. De forma a determinar quais as melhores condições de moagem (meio e tempo) foram ensaiados dois meios (etanol e água destilada) e diversos tempos de moagem (4, 8 e 12 horas), encontrando-se na figura 3.3 as distribuições granulométricas dos diversos pós obtidos.

Os pós, tal como calcinados, apresentam uma granulometria relativamente elevada, sendo o tamanho máximo das partículas ou dos aglomerados de $\sim 200\mu\text{m}$ e 50% das partículas possuem um diâmetro inferior a $40\mu\text{m}$. A moagem em água revelou-se muito mais efectiva do que em etanol (figura 3.3). A moagem em etanol não é tão efectiva o que parece resultar do facto de as partículas sedimentarem mais facilmente neste meio. Além disto, observou-se que o aumento do tempo de moagem de 8 para 12 horas, no caso de o

meio ser água, não conduziu a nenhuma redução significativa do tamanho das partículas. Este facto levou à escolha do tempo de 8 horas para a moagem de todas as composições. Tipicamente este procedimento de moagem dá origem a pós com uma distribuição granulométrica onde 50% das partículas têm menos de $1\mu\text{m}$ (figura 3.3c).

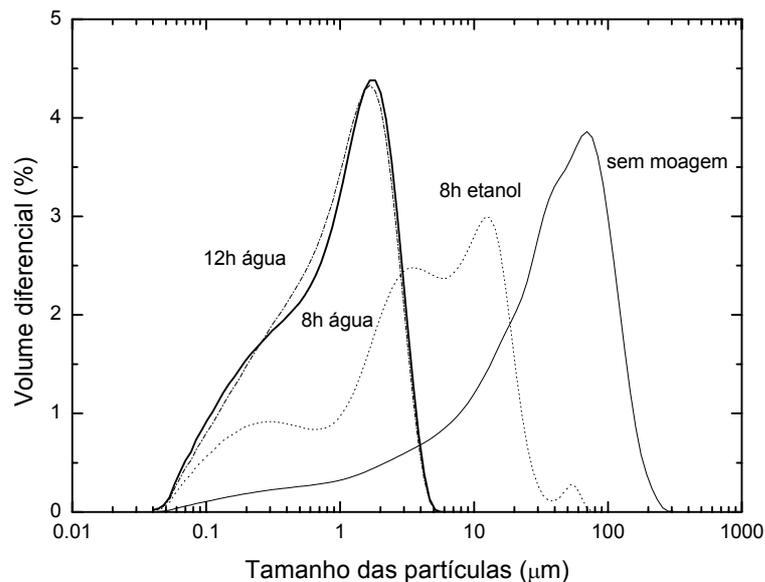


Figura 3.3 – Distribuição granulométrica dos pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ moídos com diferentes condições: (a) sem moagem, (b) 8 horas de moagem em etanol, (c) 8 horas de moagem em água e (d) 12 horas de moagem em água.

Visto tratarem-se de pós bastante finos e com uma percentagem elevada de partículas de tamanho inferior a $1\mu\text{m}$, a caracterização granulométrica foi também complementada por microscopia electrónica de varrimento (MEV), a qual permite também observar a morfologia e o estado de aglomeração das partículas do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. Na figura 3.4 apresentam-se as micrografias dos pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ moídos durante 8 horas em etanol e em água. Estas confirmam os resultados obtidos para a distribuição granulométrica, podendo-se afirmar que a moagem em água é muito mais efectiva do que em etanol (figura 3.4). As condições de moagem escolhidas (8 horas em água) dão origem a um pó bastante fino e homogéneo, observando-se, contudo, a presença de alguns aglomerados decorrentes das suas pequenas dimensões.

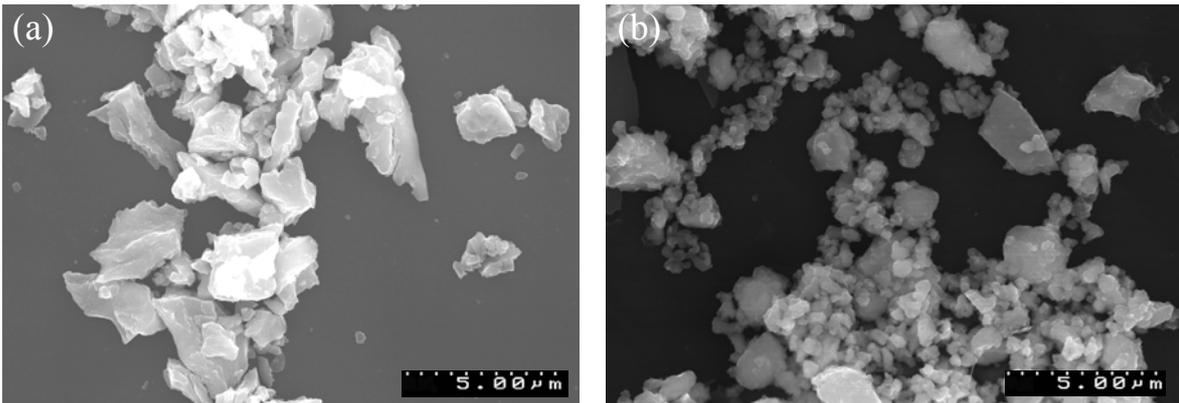


Figura 3.4 – Micrografias obtidas por MEV dos pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ após 8 horas de moagem em: (a) etanol; (b) água. A escala inserida na fotografia contém 10 divisões iguais, sendo a dimensão indicada pelo espaço entre o primeiro e o último ponto.

3.2. Preparação dos cerâmicos

3.2.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

Pretende-se aqui apresentar quais as condições de sinterização utilizadas para a sinterização das amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e as respectivas microestruturas. Em particular, discute-se o efeito da temperatura e do tempo de permanência à temperatura máxima quer na densificação quer nas microestruturas obtidas. Além disto apresenta-se a caracterização efectuada através da difracção de raios-X das fases presentes neste material para as diversas condições de sinterização.

3.2.1.1. Sinterização

A figura 3.5 apresenta a variação da densidade relativa das amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ com as condições de sinterização (temperatura e tempo). Como se pode observar, obtêm-se densidades elevadas ($\geq 96\%$) para temperaturas de sinterização relativamente baixas (1500-1550°C), isto é, cerca de 100°C abaixo das usadas por outros autores [28,171-172], para densificar pós com a mesma composição mas obtidos através do método convencional (reação entre os óxidos). Da análise desta figura pode-se concluir que para a temperatura de 1500°C é necessário que a amostra permaneça pelo menos 2 horas à temperatura máxima. Para temperaturas mais elevadas (1550°C e 1600°C), uma hora de permanência à temperatura máxima é suficiente para obter cerâmicos densos.

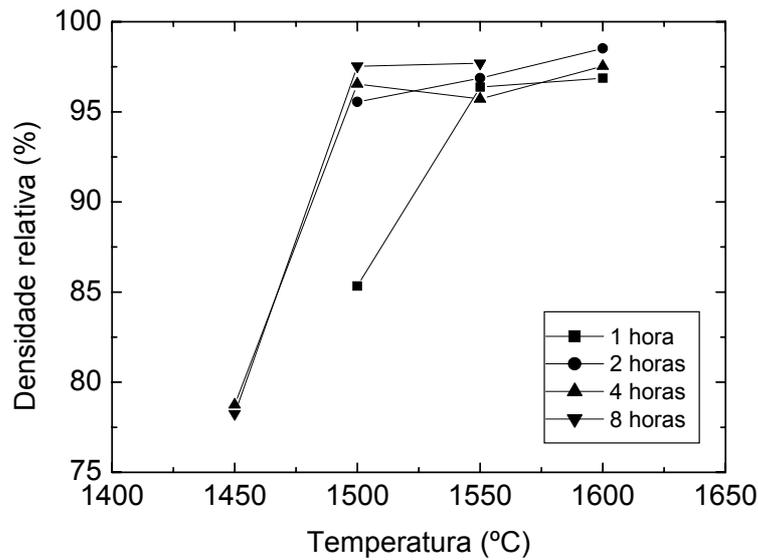


Figura 3.5 – Densidade relativa, em função do tempo e da temperatura de sinterização, para as amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

3.2.1.2. Fases presentes

Na figura 3.6 apresenta-se o difractograma de um pó de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, obtido a partir da desagregação de uma amostra sinterizada a 1600°C durante 1 hora, podendo-se concluir que, o composto assim obtido apresenta uma elevada cristalinidade, não se observando a presença de segundas fases. O pico adicional que aparece para cerca de 20° (2θ) foi também observado por outros autores [28,173], tendo sido atribuído à ordenação química. A estrutura cristalina de todos os compostos vai ser estudada em detalhe no capítulo 4. Os difractogramas obtidos para as amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, sinterizadas com outras condições, são idênticos ao apresentado na figura 3.6.

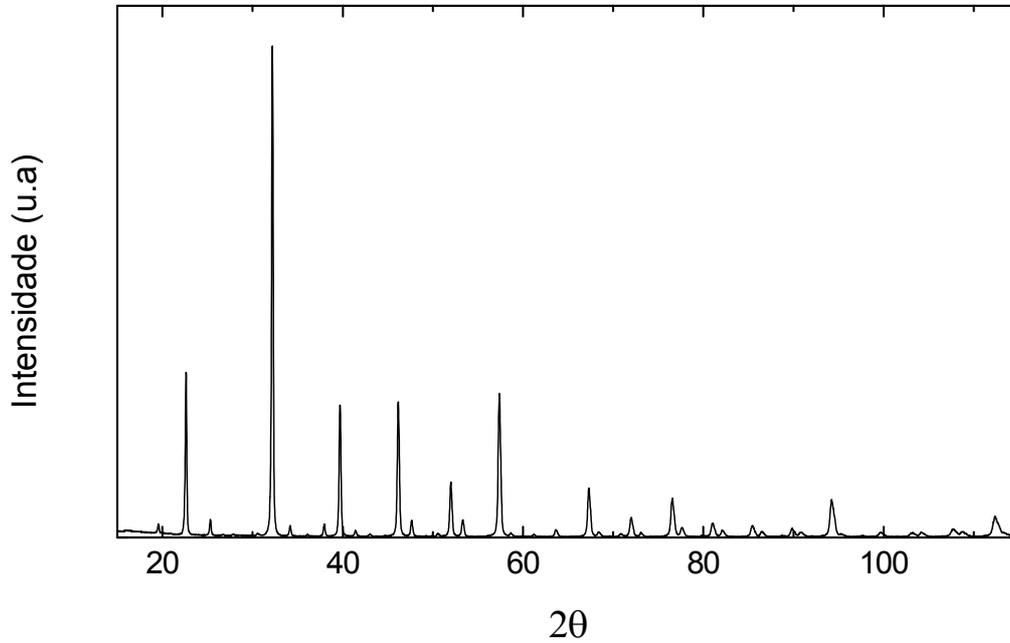


Figura 3.6 – Difractograma do pó de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ após sinterização a 1600°C durante 1 hora.

3.2.1.3. Microestrutura

A microestrutura das amostras de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, sinterizadas utilizando condições diferentes, foi observada por microscopia electrónica de varrimento (MEV) sobre superficies de fractura e superficies polidas atacadas termicamente.

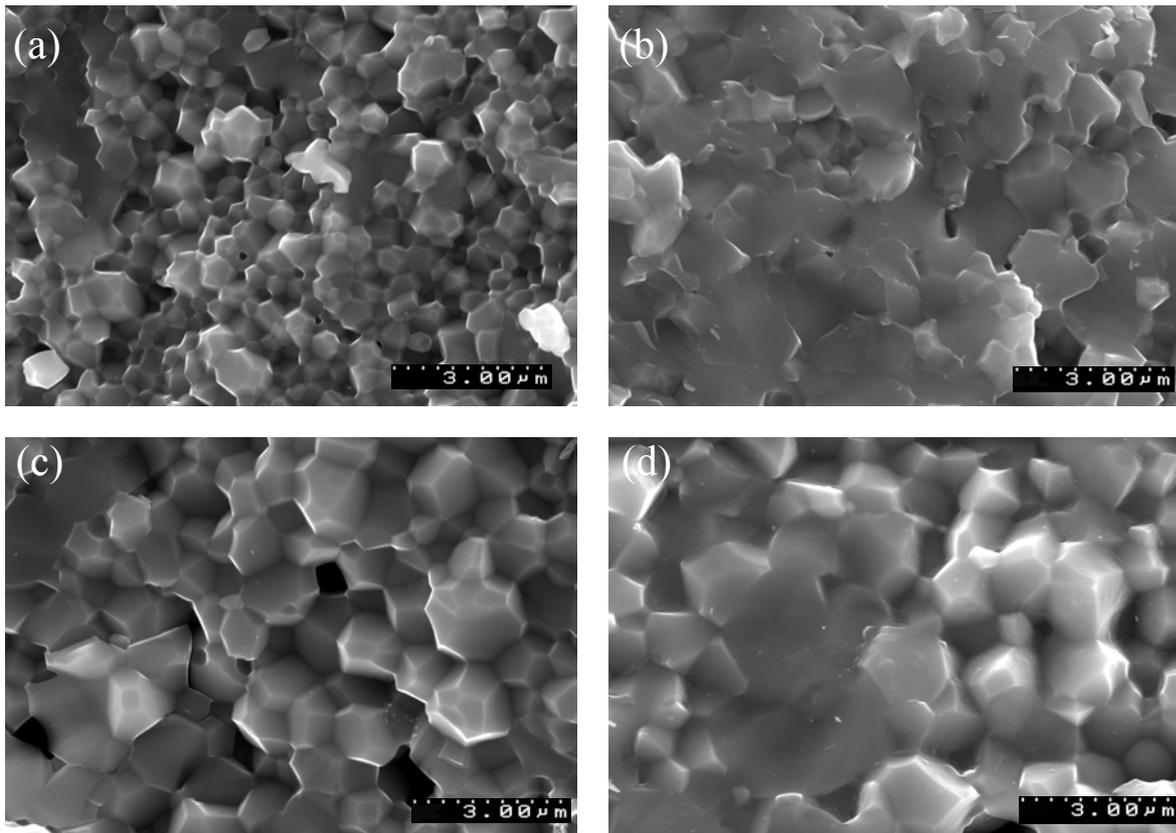


Figura 3.7 – Micrografias de MEV de superfícies de fractura de cerâmicos de LMT sinterizados a 1550°C durante: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 4 horas e (d) 8 horas.

A influência, na microestrutura do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, do tempo de permanência à temperatura de sinterização encontra-se patente na figura 3.7, a qual apresenta superfícies de fractura de amostras de sinterizadas a 1550°C mas durante tempos diferentes (1, 2, 4 e 8 horas). Nesta figura pode-se observar que o aumento do tempo de permanência à temperatura máxima promove um aumento do tamanho de grão, de qualquer forma este é sempre relativamente pequeno, mesmo para tempos de sinterização longos (8 horas, figura 3.7d).

Na figura 3.8 apresenta-se uma superfície de fractura e uma superfície polida e atacada termicamente de um cerâmico de LMT sinterizado a 1600°C durante 2 horas. Comparando as figuras 3.7b e 3.8a pode-se observar a influência da temperatura de sinterização (1550°C e 1600°C) no tamanho médio de grão, verificando-se que este aumenta apenas ligeiramente com o incremento de 50°C da temperatura de sinterização.

A fractura nestes materiais é por vezes transgranular (figuras 3.7 e 3.8) o que limita em alguns aspectos a análise microestrutural, razão pela qual as superfícies polidas sejam doravante utilizadas para tal análise. De qualquer forma, a superfície de fractura permite avaliar que os cerâmicos apresentam microestruturas densas, homogêneas, sem vestígios observáveis de segundas fases e constituídos por grãos relativamente pequenos e de forma poliédrica. Isto corrobora a inexistência de fase líquida durante o processo de sinterização que, a existir, promoveria o arredondamento da forma dos grãos. A micrografia da secção polida e atacada termicamente (figura 3.8b), para além de permitir visualizar mais correctamente o tamanho de grão destaca também melhor a homogeneidade microestrutural conseguida nestes cerâmicos. O tamanho médio de grão da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ sinterizada a 1600°C durante 2 horas é de $\sim 0.6 \mu\text{m}$ (figura 3.8b). Este valor submicrométrico, para o tamanho de grão, foi confirmado por microscopia electrónica de transmissão (MET), apresentando-se na figura 3.9 uma micrografia deste material obtida em campo claro.

Durante a observação das amostras por microscopia electrónica de varrimento efectuou-se uma microanálise às superfícies polidas, por espectroscopia de dispersão de energias (EDS), a diversos grãos tendo os resultados obtidos revelado que as amostras eram monofásicas, confirmando assim os resultados obtidos pela difracção de raios-X.

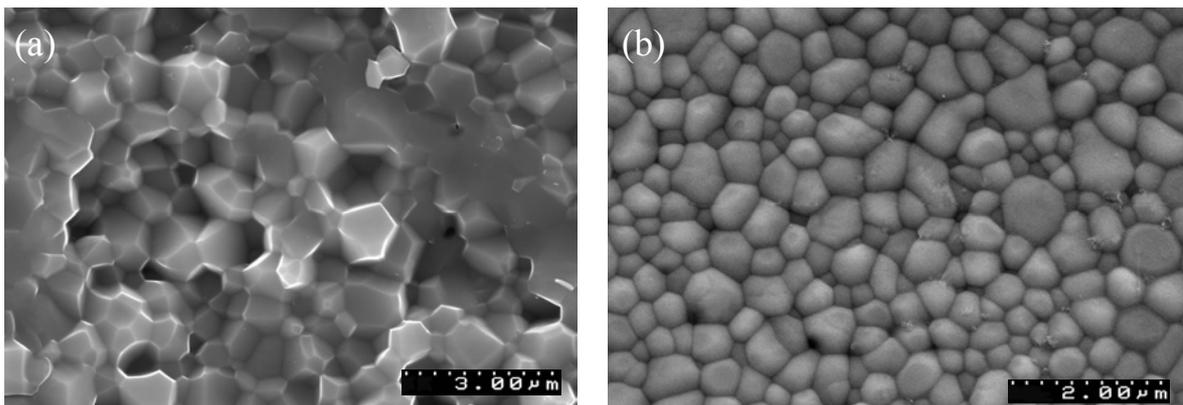


Figura 3.8 – Micrografias obtidas por MEV de cerâmicos de LMT sinterizados a 1600°C durante 2 horas; (a) superfície de fractura; (b) superfície polida e atacada termicamente.

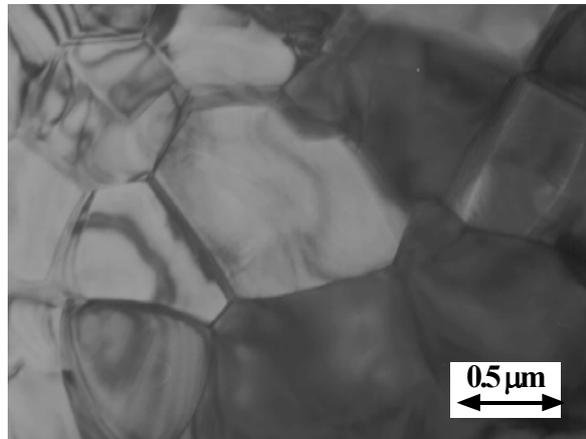


Figura 3.9 – Imagem obtida por MET em campo claro do cerâmico de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ sinterizado a 1600°C durante 2 horas.

Resumindo pode-se concluir que:

- Usando este processamento químico é possível sintetizar pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ finos (partículas pequenas), homogêneos e sem segundas fases a uma temperatura muito mais baixa (750°C) do que a usada no caso dos métodos convencionais (mistura de óxidos).

- Obtêm-se cerâmicos de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ densos ($>96\%$) para temperaturas de sinterização de $1500\text{-}1550^\circ\text{C}$, sensivelmente 100°C abaixo das usadas por outros autores para obter densidades semelhantes.

- A microestrutura das amostras sinterizadas é homogênea e o tamanho médio de grão é pequeno, sendo, por exemplo, de $\approx 0.6 \mu\text{m}$ para a amostra sinterizada a 1600°C durante 2 horas.

3.2.2. Sistemas LMT-AT (A = Ca, Sr e Ba)

Apresentam-se de seguida as condições de sinterização e as microestruturas obtidas para os cerâmicos das soluções sólidas entre o $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e o CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3 . Procurou-se encontrar as condições de sinterização que permitissem obter cerâmicos densos e monofásicos e com a composição desejada.

3.2.2.1. Sistema LMT-CT

As condições de sinterização utilizadas para preparar os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$ para efectuar a caracterização dieléctrica bem como as densidades relativas obtidas são apresentadas na tabela 3.1. Embora se tenham sinterizado estas composições a outras temperaturas escolheu-se para a tabela aquela que permitia obter cerâmicos com densidades relativas $\geq 95\%$. Este foi o critério comum para as todas as composições e que permitia que os parâmetros microestruturais não tivessem efeitos indesejáveis sobre as propriedades dieléctricas a medir posteriormente. Para conteúdos de CT elevados ($x = 0.7$ e 0.9) os cerâmicos foram mais difíceis de densificar. Assim, efectuou-se a sinterização destas composições em atmosfera de oxigénio, na tentativa de melhorar a sua densidade final tendo sido possível obter cerâmicos densos ($\geq 95\%$). Observou-se ainda que, para valores de x elevados, quanto maior o conteúdo de CT menor era a temperatura necessária para obter densidades elevadas e que temperaturas de sinterização mais altas provocavam a degradação dos mesmos.

As microestruturas destes materiais, obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV) de superfícies polidas e atacadas termicamente, encontram-se na figura 3.10. As amostras apresentam microestruturas homogéneas e não é visível a presença de segundas fases, tendo a microanálise por dispersão de energias (EDS), efectuada durante as observações por MEV, confirmado a sua ausência. A identificação de fases efectuada por DRX revelou a presença de uma solução sólida em toda a extensão das composições ensaiadas ($0 \leq x < 1$). Os difractogramas respectivos encontram-se na secção relativa ao estudo da estrutura cristalina (secção 4.1.2.1).

Tabela 3.1 – Condições de sinterização (temperatura e atmosfera) e grau de densificação dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT - xCT após a permanência de 2 horas à temperatura máxima.

Composição	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$	1600°C/Ar	95
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$		99
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$		96
$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$	1500°C/O ₂	96
$\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	1350°C/O ₂	95

O tamanho médio de grão dos cerâmicos varia notoriamente com a concentração de CaTiO_3 . Nos casos em que as condições de sinterização utilizadas foram as mesmas, isto é para valores de $x = 0.1, 0.3$ e 0.5 , observou-se um aumento considerável do mesmo com o incremento de x sendo, respectivamente, de $\sim 4, 8$ e $13\mu\text{m}$. Nas amostras em que o tamanho médio de grão é mais elevado ($x = 0.3$ e 0.5) observa-se a presença de alguma porosidade interna, provavelmente resultante do seu acentuado crescimento (figuras 3.10b e c). O tamanho de grão das amostras com $x = 0.9$ é menor do que o das amostras com $x = 0.7$ uma vez que a temperatura de sinterização é inferior. Nestas duas composições a sinterização em atmosfera de oxigénio resultou num tamanho médio de grão mais pequeno do que o observado nas amostras sinterizadas em ar mas, para obter os mesmos níveis de densificação, a temperatura de sinterização é menor para estas composições (0.7 e 0.9).

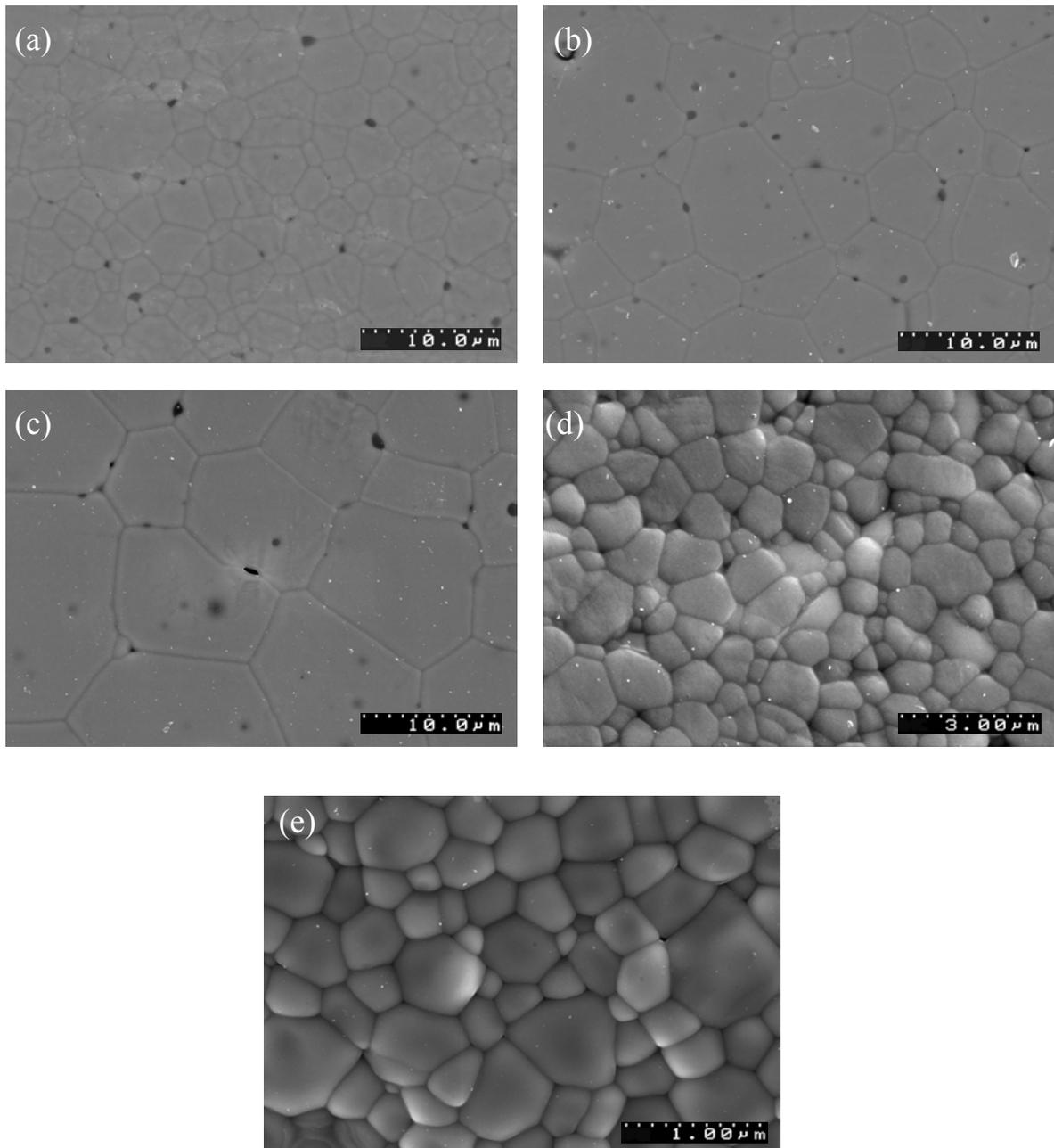


Figura 3.10 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ onde **(a)** 0.1 ($1600^{\circ}\text{C}/\text{Ar}$); **(b)** 0.3 ($1600^{\circ}\text{C}/\text{Ar}$); **(c)** 0.5 ($1600^{\circ}\text{C}/\text{Ar}$); **(d)** 0.7 ($1500^{\circ}\text{C}/\text{O}_2$) e **(e)** 0.9 ($1350^{\circ}\text{C}/\text{O}_2$).

3.2.2.2. Sistema LMT-ST

As condições de sinterização e as densidades relativas obtidas para os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{SrTiO}_3$ encontram-se na tabela 3.2. Para valores de x elevados (0.7 e 0.9) as temperaturas necessárias para obter cerâmicos densos são menores sendo, respectivamente, de 1500°C e 1450°C, ocorrendo a degradação dos mesmos quando sinterizados a temperaturas mais elevadas. No caso de $x = 0.7$ e 0.9 , de modo a ser possível efectuar a comparação com os resultados obtidos para o sistema LMT-CT, efectuou-se a sinterização em atmosfera de ar e de oxigénio, não se tendo observado neste sistema, contudo, uma influência relevante no grau de densificação atingido. A identificação das fases por DRX revelou que se formou, tal como para o sistema LMT-CT uma solução sólida em toda a extensão das composições realizadas ($0 \leq x < 1$).

Tabela 3.2 – Condições de sinterização (temperatura e atmosfera) e grau de densificação dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT} - x\text{ST}$ após a permanência de 2 horas à temperatura máxima.

Composição	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$	1600°C/Ar	95
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$		99
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$		98
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$	1500°C/O ₂	97
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	1450°C/O ₂	96

Na figura 3.11 apresentam-se as microestruturas, obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de superfícies polidas e atacadas termicamente dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$, preparados neste trabalho. As microestruturas destes cerâmicos são homogéneas e livres de segundas fases em acordo com os resultados da DRX. Isto foi confirmado por uma microanálise por dispersão de energias (EDS) efectuada às amostras durante as observações por MEV. O tamanho de grão aumenta com o incremento de x até 0.5, sendo de respectivamente, 2, 6 e 8 μm para 0.1, 0.3 e 0.5 de SrTiO_3 (figuras 3.11a-c). As amostras com $x = 0.7$ e 0.9 (figuras 3.11d-e) exibem um tamanho de grão inferior. É de notar, no entanto, que a temperatura de sinterização é de, respectivamente, 100°C e 150°C, mais baixa do que a utilizada na sinterização dos cerâmicos deste sistema com valores de x menores.

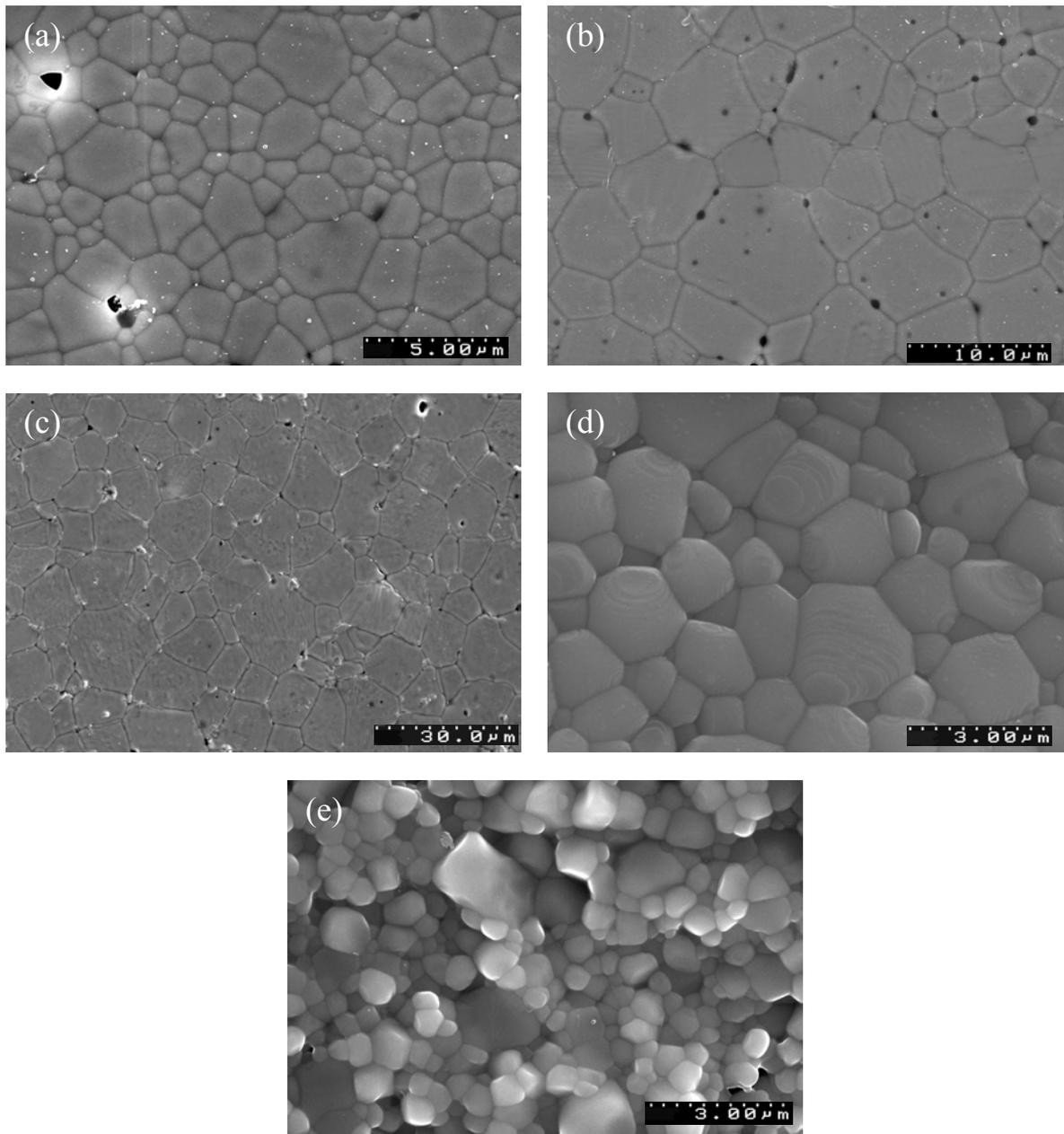


Figura 3.11 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ onde **(a)** 0.1 ($1600^\circ\text{C}/\text{Ar}$); **(b)** 0.3 ($1600^\circ\text{C}/\text{Ar}$); **(c)** 0.5 ($1600^\circ\text{C}/\text{Ar}$); **(d)** 0.7 ($1500^\circ\text{C}/\text{O}_2$) e **(e)** 0.9 ($1450^\circ\text{C}/\text{O}_2$).

2.2.2.3. Sistema LMT-BT

Na tabela 3.3 apresentam-se as condições utilizadas na sinterização dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ bem como as densidades relativas obtidas. Tal como foi observado para os outros dois sistemas em estudo, a temperatura necessária para obter cerâmicos densos é inferior para conteúdos de BT elevados (tabela 3.3), além do que o aumento da temperatura de sinterização provoca uma degradação dos mesmos. As composições com $x = 0.7$ e 0.9 foram sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio de modo a ser possível efectuar comparações entre os três sistemas em estudo, mas não se observou neste caso qualquer influência da atmosfera utilizada na sinterização no grau de densificação conseguido.

Tabela 3.3 – Condições de sinterização (temperatura e atmosfera) e grau de densificação dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT} - x\text{BT}$ após a permanência de 2 horas à temperatura máxima.

Composição	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)
$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}(\text{Mg}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$	1600°C/Ar	96
$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}(\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$		96
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}(\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$		95
$\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}(\text{Mg}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$	1500°C/O ₂	95
$\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}(\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	1450°C/O ₂	97

Nas figuras 3.12 e 3.13 apresentam-se as microestruturas dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ obtidas por microscopia electrónica de varrimento de superfícies polidas e atacadas termicamente. As microestruturas são homogéneas em termos do tamanho de grão e não são visíveis segundas fases e, tal como nos outros sistemas, o mesmo resultado foi obtido com a DRX onde é patente a formação de uma solução sólida em toda a extensão da gama de composições ensaiadas ($0 \leq x < 1$). A microanálise por EDS efectuada no microscópio electrónico de varrimento permitiu confirmar a ausência de segundas fases, e tal como nos outros sistemas, o mesmo resultado foi obtido com a DRX onde é patente a formação de uma solução sólida em toda a extensão da gama de composições ensaiadas ($0 \leq x \leq 0.9$). Para as mesmas condições de sinterização o tamanho médio de grão aumenta

ligeiramente com o incremento de x (figura 3.12), ou seja, não de uma forma tão notória como nos outros dois sistemas em estudo sendo, respectivamente de ~ 1.5 , 2 e $3 \mu\text{m}$, para $x = 0.1$, 0.3 e 0.5 . Para conteúdos de x mais elevados ($x = 0.7$ e 0.9) a temperatura de sinterização é mais baixa, quer em ar quer em oxigénio, pelo que é difícil fazer uma comparação. De facto, pode-se referir que o tamanho médio de grão da amostra com $x = 0.7$ é idêntico ao da amostra com $x = 0.5$, contudo a primeira foi sinterizada a uma temperatura 100°C inferior à segunda. A amostra com $x = 0.9$ apresenta um tamanho de grão bastante pequeno (figura 3.13), mas a temperatura de sinterização é 250°C inferior à das primeiras composições.

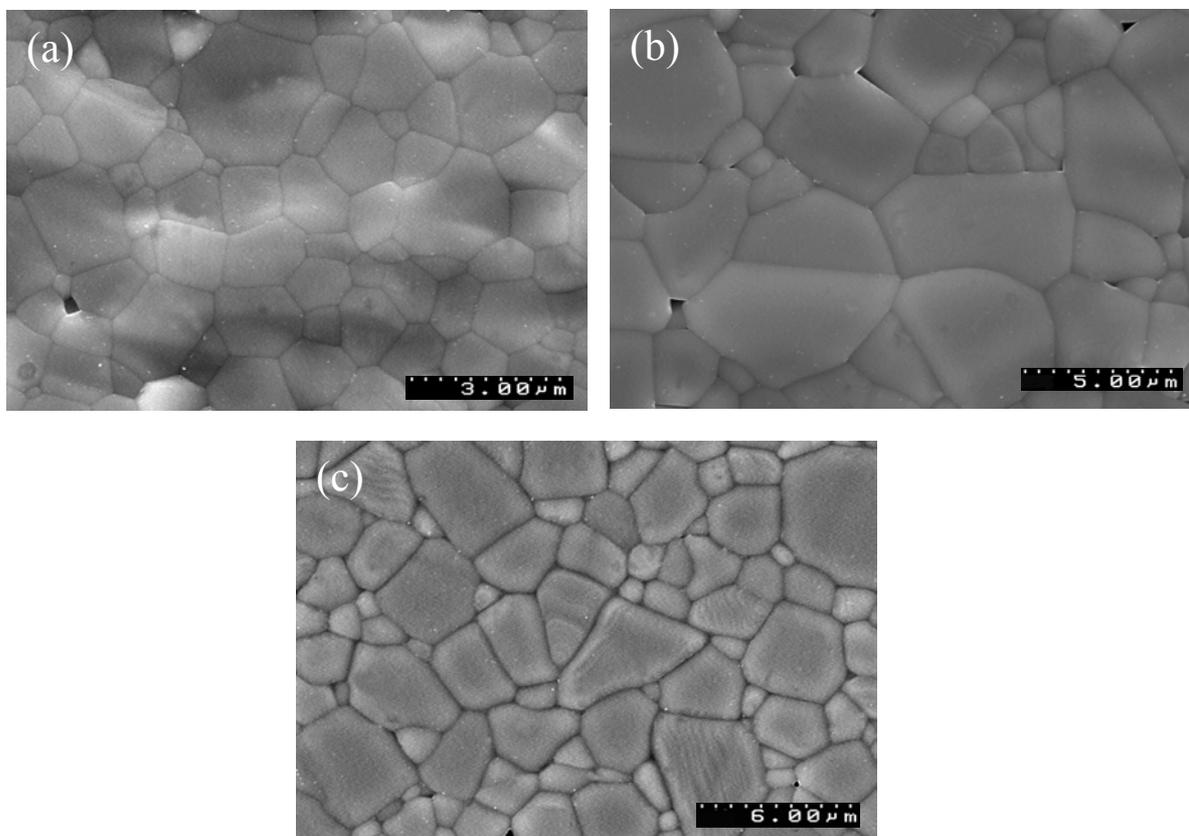


Figura 3.12 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ sinterizados a 1600°C durante 2 horas em ar onde **(a)** 0.1; **(b)** 0.3; **(c)** 0.5.

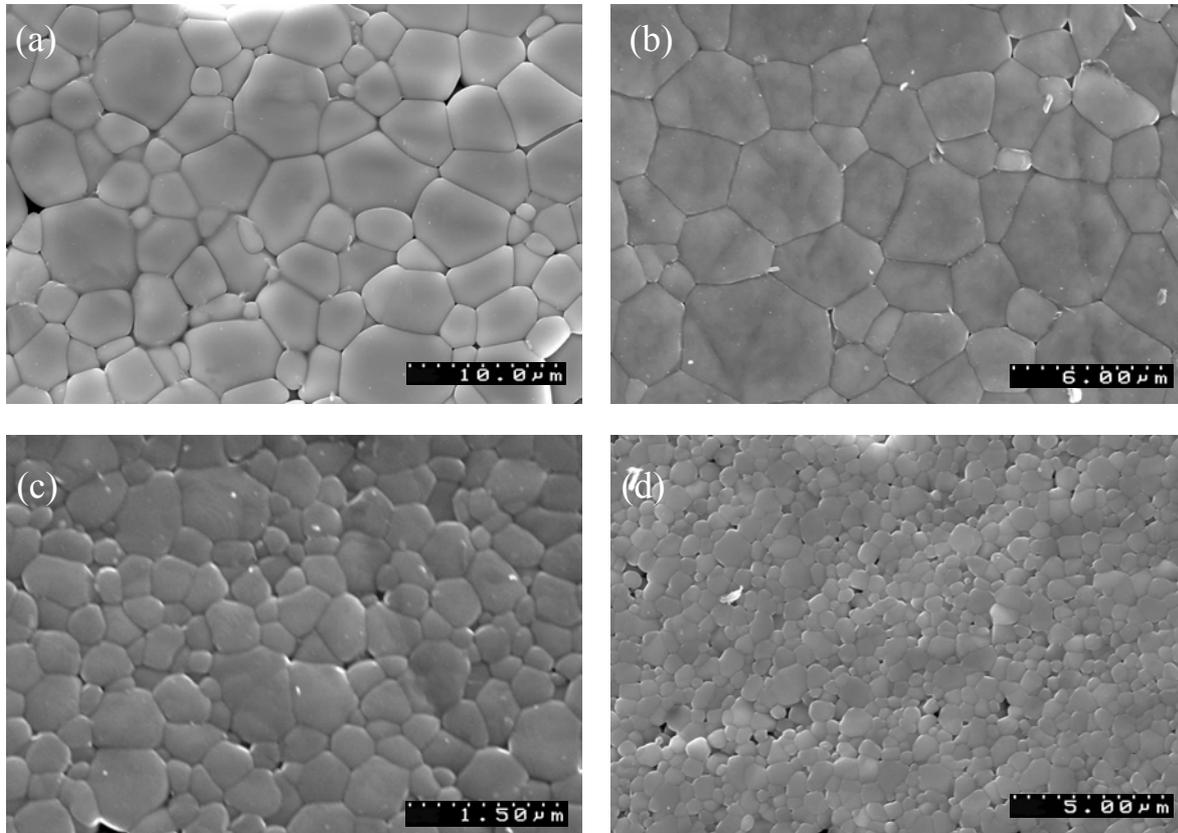


Figura 3.13 – Micrografias, obtidas por microscopia electrónica de varrimento, de superfícies polidas e atacadas termicamente de cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xBT onde x (a) 0.7 (1500°C/Ar); (b) 0.7 (1500°C/O₂); (c) 0.9 (1350°C/Ar) e (d) 0.9 (1350°C/O₂).

Em resumo, pode-se concluir que, para todas as composições em estudo, se obtiveram cerâmicos densos (>95%) com microestruturas homogêneas e sem segundas fases tal como se pretendia inicialmente. O tamanho médio de grão varia com a concentração de ATiO₃ e com o catião A (Ba, Sr e Ca). O aumento do conteúdo de ATiO₃ (para as mesmas condições de densificação) promove um incremento do tamanho médio de grão. Este aumento é mais notório no caso da substituição do lantânio por cálcio e menos pronunciado no caso da substituição do lantânio por bário. A temperatura necessária para obter cerâmicos densos diminuiu com o aumento do conteúdo de ATiO₃, sendo este comportamento mais notório no caso do sistema LMT-CT.

Para o sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$, com conteúdos de x elevados ($x = 0.7$ e 0.9), a atmosfera (ar ou oxigénio) utilizada durante a sinterização dos cerâmicos afecta notoriamente a sua microestrutura e a sua densidade relativa. No caso dos sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ e $x\text{ST}$ não se observou nenhuma diferença relevante, em termos do grau de densificação atingido, nos cerâmicos sinterizados em atmosfera de ar e de oxigénio. De qualquer modo, a necessidade de obter cerâmicos densos ($>95\%$ de densidade relativa), monofásicos e homogéneos para os estudos posteriores de caracterização estrutural e dieléctrica conduziu à escolha das condições e atmosferas de sinterização referidas. O critério de conseguir cerâmicos com densidades $>95\%$ para a caracterização dieléctrica subsequente foi atingido para qualquer dos sistemas em estudo. Para os três sistemas verificou-se a existência de uma solução sólida em toda a extensão das composições ($0 \leq x < 1$).

4. Estrutura e propriedades dieléctricas dos sistemas baseados em LMT

A estrutura cristalina e as propriedades dieléctricas de todos os cerâmicos preparados neste trabalho foram estudadas na tentativa de correlacionar as alterações estruturais, que ocorrem ao longo das soluções sólidas, com a variação das propriedades dieléctricas dos materiais preparados.

4.1. Estrutura cristalina

Pretendendo-se conhecer de forma detalhada a estrutura cristalina bem como as suas transformações recorreu-se ao refinamento de Rietveld dos dados obtidos por difracção de raios-X dos pós sinterizados. Nalguns casos, e de modo a aprofundar estes resultados estruturais, utilizou-se também a microscopia electrónica de transmissão (MET).

4.1.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

Existem algumas discrepâncias nos resultados publicados relativamente à estrutura cristalina do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. Em artigos mais antigos (1983 e 1994) [174,171], o $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ foi definido como sendo cúbico (grupo espacial Pa3, $a \approx 7.9\text{Å}$ [174] ou $a \approx 3.9\text{Å}$ [171]). Posteriormente, em 1997, foi observado por Cho *et al.* [172], através da difracção de raios-X, a presença da reflexão da super-rede $\frac{1}{2}(111)$ e o desdobramento de alguns picos fundamentais, contudo, estes autores não relataram qualquer outra informação estrutural. Recentemente, a estrutura do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ foi novamente refinada por Lee *et al.* [28] e por Meden e Ceh [173], tendo sido reportado que este material exhibe uma menor simetria mas existindo todavia, uma contradição sobre qual o grupo espacial a que pertence este composto. Meden e Ceh [173] descreveram a estrutura com o grupo espacial Pbnm, enquanto que Lee *et al.* [28] usaram o $P2_1/n$. No último caso, a diminuição da simetria é causada não pela distorção da célula unitária ($\beta \approx 89.96^\circ$) mas, principalmente, pela presença de apenas um sítio, no grupo espacial Pbnm, para o catião B e, conseqüentemente, pela sua impossibilidade de descrever a ordem existente entre os catiões de Mg e de Ti do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [15]. Lee *et al.* [28] sugeriram que o

$\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ pertencia ao sistema de rotação $a^-a^+c^+$ (onde os símbolos “-” e “+” referem-se, respectivamente, à rotação em anti-fase e em fase dos octaedros de oxigénio). Estes autores [28] observaram, no difractograma do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, as reflexões adicionais correspondentes à ordenação química dos catiões do sítio B (ooo), ao deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A (eeo, eoe, oee) e à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio ($ooo, h+k+l>3$). Contudo, não constataram a presença dos picos respeitantes à rotação em fase dos octaedros de oxigénio (eeo, oeo, ooe), tendo estes sido detectados apenas por microscopia electrónica de transmissão (MET). A existência de rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio (reflexões $ooo, h+k+l>3$) em combinação com a ordem Mg/Ti (reflexões ooo) foi comprovada, por estes autores [28], através da análise da solução sólida $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{SrTiO}_3$. O pico $\frac{1}{2}(111)$ desaparece quando x excede 0.1, enquanto que o pico $\frac{1}{2}(311)$, o qual corresponde à reflexão de menor ordem devida à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio, permanece até $x = 0.7$. Uma vez que a ordenação química desaparece quando x excede 0.1, a existência do pico $\frac{1}{2}(311)$ para as composições com $x \geq 0.3$ é explicada pela presença de rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio.

Na figura 4.1 apresenta-se o difractograma obtido para o $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e os resultados do refinamento de Rietveld efectuado ao mesmo. O sumário dos resultados do refinamento encontra-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Sumário dos resultados do refinamento dos cerâmicos de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

Grupo espacial	R_p	R_{wp}	$\chi^2(*)$
Pbnm	4.83	7.40	6.13
P2 ₁ /n (ordem completa Mg/Ti)	4.67	6.57	5.43
P2₁/n (desordem parcial Mg/Ti)	4.50	6.44	5.37

A fonte em negrito indica o grupo espacial escolhido.

(*) Precisão do ajuste $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

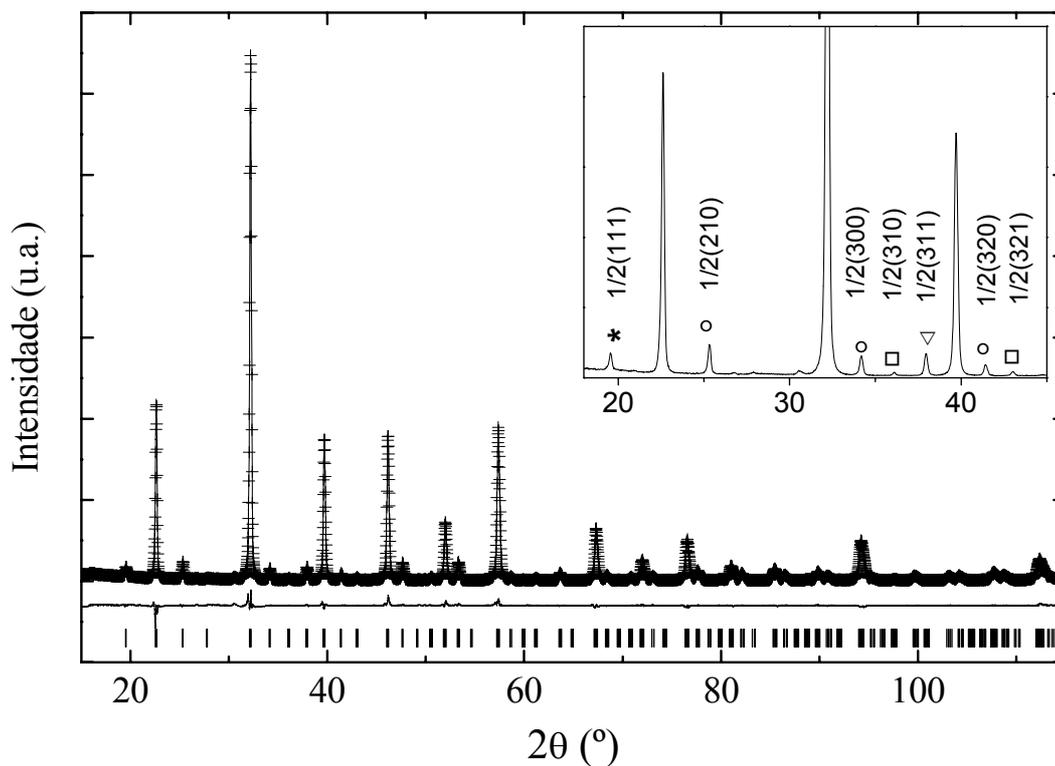


Figura 4.1 - Resultados observados (+), calculados (linha) e diferença (em baixo) e posições calculadas dos picos (barras verticais) para o La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃. A inserção apresenta as reflexões da superestrutura respeitantes à ordenação Mg/Ti (estrelas), deslocamento anti-paralelo do La (círculos), rotação em fase (quadrados) e em anti-fase (triângulos) dos octaedros de oxigénio.

No difractograma do La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃, obtido neste trabalho, todos os picos principais podem ser indexados de acordo com uma estrutura perovsquítica cúbica simples. No entanto, observam-se reflexões menos intensas, para posições intermédias, resultantes da existência de uma super-rede. Para a gama de valores de 2θ apresentados na inserção da figura 4.1 os picos extra encontram-se nas posições $\frac{1}{2}(111)$, $\frac{1}{2}(210)$, $\frac{1}{2}(300)$, $\frac{1}{2}(310)$, $\frac{1}{2}(311)$, $\frac{1}{2}(320)$ e $\frac{1}{2}(321)$.

O aparecimento do pico extra a $\frac{1}{2}(111)$ revela a presença de ordenação química 1:1 entre os iões de Mg e de Ti. A presença dos picos extra a $\frac{1}{2}(210)$, $\frac{1}{2}(300)$ e $\frac{1}{2}(320)$ indicam a presença do deslocamento anti-paralelo dos catiões de La. O pico a $\frac{1}{2}(311)$ revela a presença de rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Estas observações estão de acordo com as efectuadas por Lee *et al.* [28] para este composto. Contudo, no difractograma obtido podem-se ainda observar reflexões nas posições $\frac{1}{2}(310)$ e $\frac{1}{2}(321)$

características da rotação em fase dos octaedros de oxigénio (*ooo,oeo,ooe*), as quais foram também observadas por Lee *et al.* [28] mas só pelo estudo por microscopia electrónica de transmissão (MET).

De modo a tentar clarificar as discrepâncias na atribuição do grupo espacial ao $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [28,173] foram, neste trabalho, testados dois grupos espaciais: o Pbnm (Nº 62) e o $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nº 14). O refinamento, usando este último grupo espacial e colocando os iões de Mg e de Ti em duas posições não equivalentes, permitiu obter resultados significativamente melhores do que para o grupo Pbnm (ver tabela 4.1, $R_p = 4.83/4.67$, $R_{wp} = 7.40/6.57$, $\chi^2 = 6.13/5.43$ para os grupos espaciais Pbnm e $\text{P2}_1/\text{n}$, respectivamente). Considerando a possibilidade de existência de alguma desordem entre os dois catiões do sítio B, tal como foi observado por Groen *et al.* [175] para o $\text{Nd}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (composto que é estruturalmente muito semelhante ao composto em estudo), foi obtido um melhoramento da qualidade do refinamento ($R_p = 4.50$, $R_{wp} = 6.44$, $\chi^2 = 5.37$). O valor encontrado para a substituição mútua entre o Mg e Ti foi de cerca de 4% (ocupação, tabela 4.2.), o qual é muito semelhante ao referido por Groen *et al.* [175] para o $\text{Nd}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

Os parâmetros atómicos e as distâncias interatómicas seleccionadas e calculadas usando os raios iónicos reportados por Shannon [104] encontram-se, respectivamente, nas tabelas 4.2. e 4.3. As distâncias médias La-O, Mg-O e Ti-O estão de acordo com os valores calculados a partir da soma dos raios iónicos reportados por Shannon [104], tabela 4.3.

Tabela 4.2 - Coordenadas atómicas fraccionais, parâmetros térmicos e ocupações do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

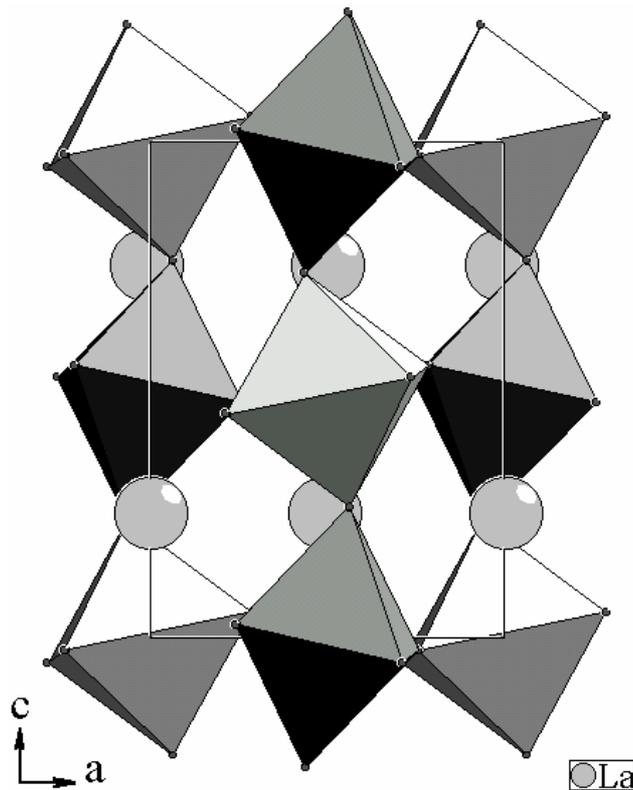
Átomo	x	y	z	$U^*100, \text{Å}^2$	Ocupação
La	0.4942(5)	0.52886(8)	0.2499(7)	0.58(2)	1
Ti(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.33(9)	0.961(2)
Mg(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.33(9)	0.039(2)
Mg(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.20(4)	0.961(2)
Ti(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.20(4)	0.039(2)
O(1)	0.288(3)	0.267(3)	0.051(2)	0.2(1)	1
O(2)	0.240(4)	0.813(3)	0.026(2)	0.2(1)	1
O(3)	0.564(3)	0.988(1)	0.263(3)	0.2(1)	1

Parâmetros da célula: $a = 5.5644(2) \text{ Å}$, $b = 5.5742(1) \text{ Å}$, $c = 7.8665(2) \text{ Å}$, $\beta = 90.028(8)^\circ$.

Tabela 4.3 - Distâncias interatômicas seleccionadas do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (Å).

Átomo	O(1)	O(2)	O(3)	Média	Shannon [104]
La	2.43(2)	2.50(2)	2.47(2)	2.76	2.76
	2.58(2)	2.72(2)	2.59(1)		
	2.89(2)	2.76(2)	3.04(1)		
		3.24(2)	3.12(2)		
Ti/Mg(1)	2x1.94(2)	2x1.80(2)	2x2.10(1)	1.95	2.01
Mg/Ti(2)	2x2.10(2)	2x2.21(2)	2x1.90(1)	2.07	2.12

Na figura 4.2 encontra-se uma representação esquemática da estrutura cristalina do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, refinada neste trabalho. Considera-se que a primeira esfera de coordenação do La inclui apenas os átomos de oxigénio que estão mais próximos do La do que o catião do sítio B (Mg ou Ti) mais próximo. Assim sendo, observou-se que a coordenação do La é 11.

**Figura 4.2** - Estrutura cristalina do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ vista segundo a direcção b . Os octaedros de magnésio são cinzentos-claros e os octaedros de titânio são cinzentos-escuros.

A estrutura cristalina do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ foi também analisada por microscopia electrónica de transmissão (MET) de modo a confirmar os resultados obtidos através da difracção de raios-X. Na figura 4.3 apresenta-se o padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico) da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, podendo as reflexões mais intensas ser indexadas de acordo com uma estrutura perovsquítica simples ($a \approx 0.4$ nm). O esquema apresenta a sua indexação pseudocúbica.

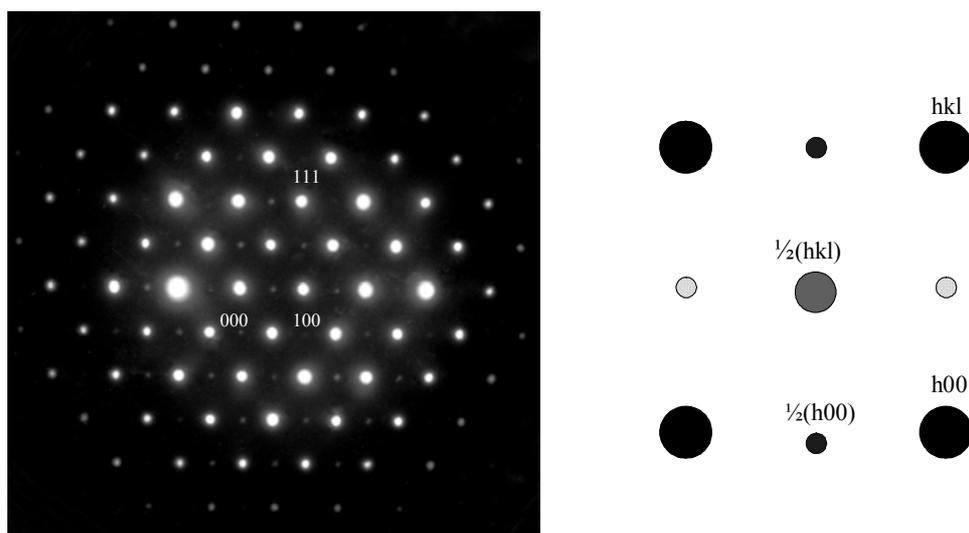


Figura 4.3 - Padrão de difracção de electrões, da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico). No esquema as reflexões estão indexadas num arranjo pseudocúbico. Deve-se notar que na figura 4.3 as reflexões $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) contêm uma contribuição resultante da ordenação química 1:1 existente entre os catiões de Mg e de Ti.

Na figura 4.3 estão presentes reflexões da super-rede (ou super-estrutura) para as posições $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$), $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$) e $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$). Os primeiros dois conjuntos de reflexões são consistentes com a difracção, a partir de dois domínios, relativos à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e ao deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A, respectivamente. Além disto, é plausível que exista uma contribuição, para a intensidade das reflexões $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$), da ordenação catiónica 1:1, que existe entre os catiões de Mg e de Ti. É difícil distinguir estes dois mecanismos de formação de uma super-rede (ordenação catiónica 1:1 e rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio) através da difracção de electrões, dado que a difracção dupla das reflexões resultantes da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio resulta frequentemente no

aparecimento de reflexões proibidas, as quais são coincidentes com as associadas à ordenação química (isto é $\frac{1}{2}\{hkl\}$, $h=k=l$). Contudo, a difracção de raios-X geralmente não sofre dos efeitos da difracção dupla e os resultados obtidos indicam claramente a presença de reflexões $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($h=k=l$), isto é, $\frac{1}{2}(111)$, reflexões essas que podem resultar apenas da ordenação química (figura 4.1). A figura 4.3 também contém reflexões $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{ooe\}$), as quais podem aparecer nos padrões de difracção de electrões como resultado da rotação em fase dos octaedros de oxigénio. No entanto, as condições de difracção de electrões para o aparecimento de reflexões resultantes da rotação em fase dos octaedros de oxigénio são $\frac{1}{2}\{hk0\}$, $h \neq k$. Consequentemente, estas reflexões são proibidas nos padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 110 \rangle$:

$$h^*u + k^*v + l^*w = 0$$

$$3^*0 + 1^*1 + 0^*1 \neq 0.$$

O mais provável é que, neste eixo de zona particular, as reflexões $\frac{1}{2}\{hk0\}$ resultem da difracção dupla genérica envolvendo reflexões resultantes da ordenação/rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e do deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A:

$$\frac{1}{2}\{hkl\} + \frac{1}{2}\{00l\} = \frac{1}{2}\{hk0\}$$

A figura 4.4 apresenta o padrão de difracção de electrões, da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, segundo o eixo de zona $\langle 111 \rangle_p$, bem como o esquema da sua indexação pseudocúbica. As reflexões mais intensas podem ser indexadas de acordo com uma estrutura perovskítica simples ($a \approx 0.4$ nm). A figura 4.4 apresenta reflexões da super-rede ao longo de um conjunto de posições $\frac{1}{2}(hk0)$. De acordo com a “lei de zona”, as reflexões associadas com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio do tipo $\frac{1}{2}\{312\}$, isto é,

$$h^*u + k^*v + l^*w = 0$$

$$3^*-1 + 1^*1 + 2^*1 = 0,$$

são permitidas no eixo de zona $\langle 111 \rangle$. A presença de reflexões $\frac{1}{2}(110)$ e $\frac{1}{2}(330)$, proibidas para a rotação em fase dos octaedros de oxigénio, podem ser explicadas assumindo a difracção dupla, isto é,

$$\frac{1}{2}(312) + (-10-1) = \frac{1}{2}(110).$$

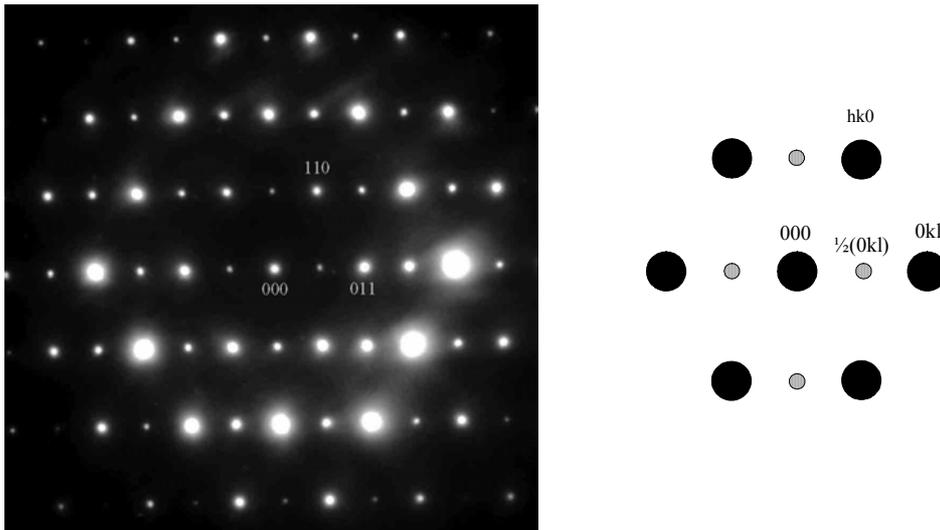


Figura 4.4 - Padrão de difracção de electrões, da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 111 \rangle_p$. O esquema apresenta a indexação pseudocúbica de menor ordem para as reflexões fundamentais e da super-rede. As reflexões que aparecem para $\frac{1}{2}$ são devidas a rotações em fase dos octaedros de oxigénio.

Na figura 4.5 apresenta-se o padrão de difracção da amostra de LMT segundo o eixo de zona $\langle 001 \rangle$ bem como o esquema da sua indexação pseudocúbica. Como se pode constatar, estão presentes reflexões extra, resultantes da super-estrutura para as posições $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{ooe\}$), as quais advêm da presença de rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

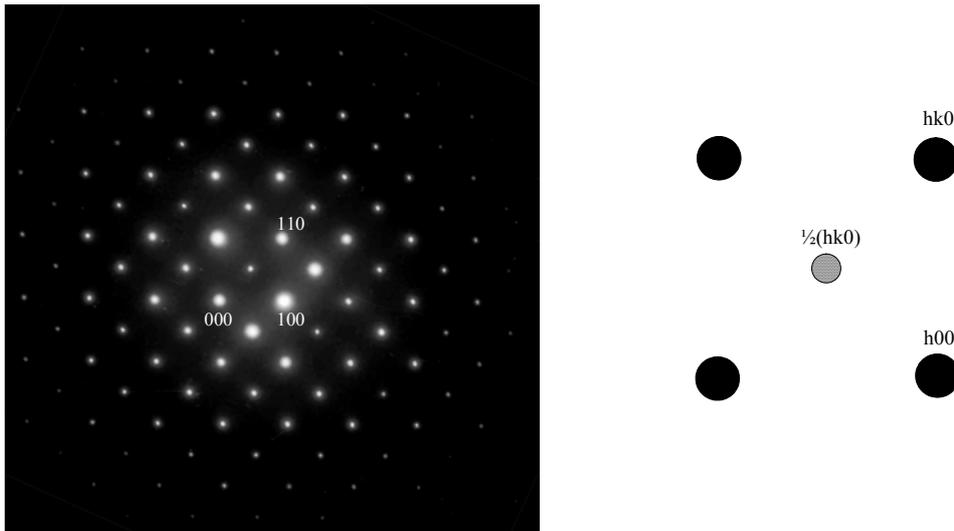


Figura 4.5 - Padrão de difracção de electrões, da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 001 \rangle_p$. O esquema apresenta a indexação pseudocúbica.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 4.2 a 4.4 verificou-se através da MET que o LMT exhibe a rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio e o deslocamento anti-paralelo dos catiões de La.

De modo a observar determinadas peculiaridades as amostras de LMT foram ainda observadas por MET em campo escuro. Na figura 4.6 apresentam-se duas imagens, da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, obtidas por microscopia electrónica de transmissão em campo escuro (“dark-field”), usando reflexões diferentes. A figura 4.6a foi obtida utilizando uma reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{000\}$) (rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio) com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. Nesta figura podem-se observar defeitos planares, exibindo um contraste consistente com a presença de fronteiras de domínios em anti-fase ou com translação. A densidade destes defeitos é elevada tendo em conta o facto de o tamanho de grão ser relativamente pequeno ($\approx 0.6\mu\text{m}$). Estes defeitos planares podem resultar de regiões, que ou estão rodadas em anti-fase ou são ordenadas 1:1, as quais nuclearam fora de fase. Para este composto não se observaram os domínios ferroelétricos típicos com forma de “serrilha”. A deformação ferroelástica no $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ é pequena como é evidenciado pelo apenas ligeiro desdobramento dos principais picos pseudocúbicos, observável nos resultados obtidos por difracção de raios-X (figura 4.1). Uma vez que o tamanho de grão é pequeno ($\approx 0.6\mu\text{m}$) qualquer tensão interna resultante de distorção monoclinica/pseudo-ortorrômbica pode ser aliviada na fronteira de grão. A figura

4.6b apresenta uma imagem obtida usando uma reflexão $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$), resultante do deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A, com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. As fronteiras de domínios em anti-fase (APB's) exibem um formato aguçado quando comparadas com as presentes na figura 4.6a.

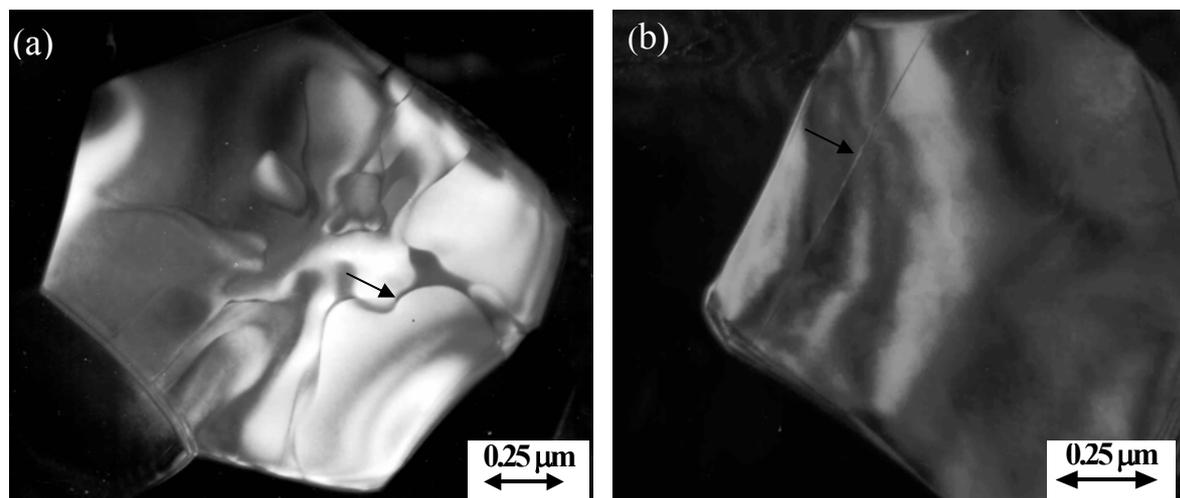


Figura 4.6 - Imagem em campo escuro (“dark field”) da amostra de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. As setas indicam fronteiras de domínios em anti-fase ou com translação (APB's).

- (a) Imagem obtida usando a reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) associada à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio, contudo deve-se realçar que esta reflexão contém uma contribuição da ordenação química 1:1 existente entre os catiões de Mg e de Ti.
- (b) Imagem obtida usando a reflexão $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{eoo\}$) associada ao deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A.

Em resumo pode-se concluir que as características estruturais do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ observadas através da difracção de raios-X foram confirmadas por microscopia electrónica de transmissão. O $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ apresenta uma estrutura monoclinica ordenada 1:1 com os seguintes parâmetros de rede: $a = 5.5644(2) \text{ \AA}$, $b = 5.5742(1) \text{ \AA}$, $c = 7.8665(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.028(8)^\circ$. O seu grupo espacial é o $\text{P2}_1/\text{n}$ e o seu sistema de rotação é o $a^-a^+c^+$, apresentando rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio bem como deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A.

4.1.2. Sistemas $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{ATiO}_3$ (A = Ca, Sr e Ba)

Foram também estudadas as transformações estruturais dos cerâmicos dos sistemas $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{ATiO}_3$ (A = Ca, Sr e Ba; $0 \leq x \leq 0.9$) através do uso da análise de Rietveld sobre os dados obtidos por difracção de raios-X dos pós resultantes das amostras sinterizadas.

4.1.2.1. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{CaTiO}_3$

O CaTiO_3 [CT] apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial Pbnm. Neste composto ocorre a rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio, sendo o seu sistema de rotação $a^-a^+c^+$ [19], de acordo com a nomenclatura proposta por Glazer [17,18]. Assim, as estruturas cristalinas do CT e do LMT são semelhantes, sendo a principal diferença o facto de o LMT apresentar ordenação catiónica do ião do sítio B enquanto que o CT não apresenta, pois este composto só tem um tipo de catião no sítio B.

Na figura 4.7 apresentam-se os difractogramas dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{CaTiO}_3$, preparados neste trabalho, com diferentes valores de x (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 e 0.9), encontrando-se os resultados do refinamento de Rietveld na tabela 4.4. Os parâmetros atômicos refinados, para todos os cerâmicos deste sistema, encontram-se na tabela 4.5. Os difractogramas não apresentam quaisquer reflexões resultantes de segundas fases podendo-se concluir que se formou uma solução sólida, para toda a gama de composições estudadas. O deslocamento dos valores de 2θ para ângulos maiores (figura 4.7) é devido ao facto de os parâmetros de rede do CaTiO_3 serem menores do que os do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

Na amostra com a composição 0.9LMT-0.1CT ($x = 0.1$), os catiões de Mg e de Ti ainda se encontram parcialmente ordenados, estando presente a reflexão $\frac{1}{2}(111)$, tal como acontece para o LMT. Assim, foi usado o mesmo grupo espacial ($P2_1/n$) no refinamento desta composição. Contudo, o grau de ordem diminui com a introdução do CaTiO_3 , como se pode observar pelas tabelas 4.2 e 4.5 (0.1LMT-0.9CT), comparando os valores da coluna “ocupação” para os sítios (1) e (2) do Mg e do Ti.

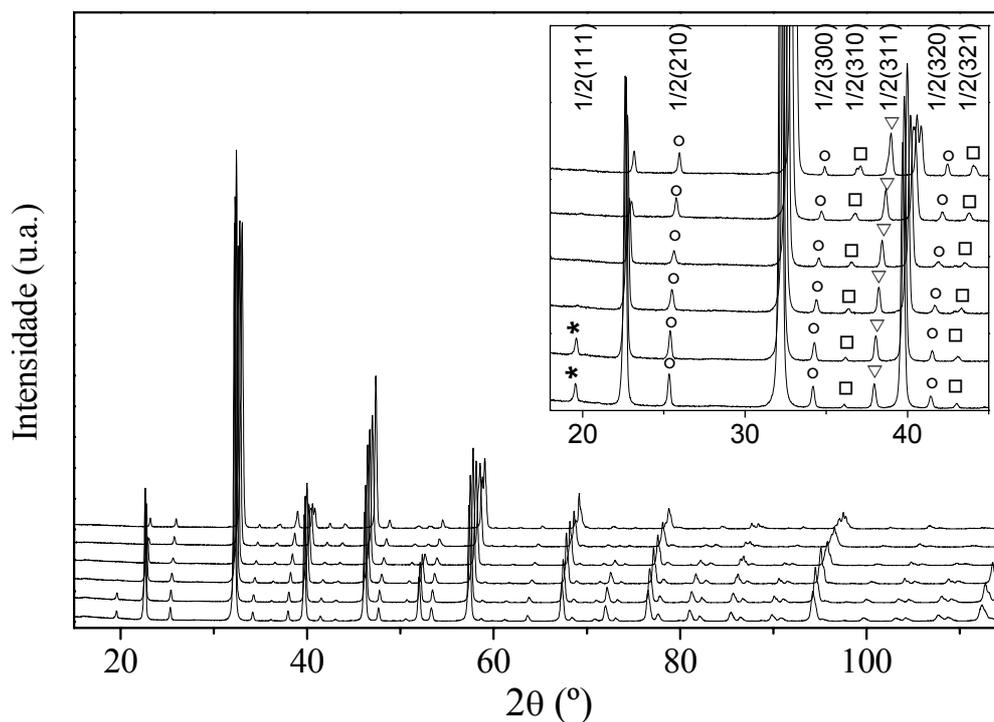


Figura 4.7 - Difractogramas do sistema (1-x)LMT-xCT, x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 e 0.9 (de baixo para cima). A inserção apresenta as reflexões da super-estrutura respeitantes à ordenação Mg/Ti (estrelas), ao deslocamento anti-paralelo do (La,Ca) (círculos) e à rotação em fase (quadrados) e em anti-fase (triângulos) dos octaedros de oxigénio.

Tabela 4.4 - Sumário do refinamento de Rietveld dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xCT.

x	Grupo espacial	R _p	R _{wp}	χ ²
0.1	P2₁/n	6.51	4.67	4.87
0.3	P2 ₁ /n	5.06	6.64	5.44
	Pbnm	4.81	6.45	5.22
0.5	P2 ₁ /n	5.94	7.57	5.19
	Pbnm	5.75	7.34	5.01
0.7	Pbnm	4.63	5.56	3.34
0.9	Pbnm	5.35	6.46	3.85

A fonte em negrito indica o grupo espacial escolhido.

(*) Precisão do ajuste $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

Tabela 4.5 - Coordenadas atômicas fracionais, parâmetros térmicos e ocupações do LMT – CT.

Átomo	x	y	z	U*100, Å ²	Ocupação
0.9LMT – 0.1CT					
La	0.49347(19)	0.52762(8)	0.2498(9)	0.720(15)	0.9
Ca	0.49347(19)	0.52762(8) 0(-)	0.2498(9)	0.720(15)	0.1
Ti(1)	0.5(-))	0(-)	0.40(22)	0.62
Mg(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.40(22)	0.38
Mg(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.32(23)	0.52
Ti(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.32(23)	0.48
O(1)	0.2869(28)	0.2541(23)	0.0453(27)	0.169(-)	1
O(2)	0.233(4)	0.8196(27)	0.0375(20)	0.169(-)	1
O(3)	0.5632(23)	0.9892(8)	0.237(4)	0.169(-)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.55064(14)Å, b = 5.56066(10)Å, c = 7.84884(19)Å, β = 90.003(20)°</i>					
0.7LMT – 0.3CT					
La	-0.00418(33)	0.02505(9)	0.25(-)	1.091(2)	0.7
Ca	-0.00418(33)	0.02505(9)	0.25(-)	1.091(2)	0.3
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.779(27)	0.65
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.779(27)	0.35
O(1)	0.0650(15)	0.4880(7)	0.25(-)	1.00(8)	1
O(2)	-0.2765(10)	0.2820(9)	0.0398(8)	1.00(8)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.52251(14) Å, b = 5.53864(14) Å, c = 7.81451(17) Å</i>					
0.5LMT – 0.5CT					
La	-0.0035(4)	0.02466(11)	0.25(-)	1.079(1)	0.5
Ca	-0.0035(4)	0.02466(11)	0.25(-)	1.079(1)	0.5
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.575(27)	0.75
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.575(27)	0.25
O(1)	0.0616(14)	0.4895(7)	0.25(-)	0.59(7)	1
O(2)	-0.2781(9)	0.2805(8)	0.0387(7)	0.59(7)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.49063(16) Å, b = 5.51551(16) Å, c = 7.77460(21) Å</i>					
0.3LMT – 0.7CT					
La	-0.00617(27)	0.02705(10)	0.25(-)	1.618(20)	0.3
Ca	-0.00617(27)	0.02705(10)	0.25(-)	1.618(20)	0.7
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	1.480(25)	0.85
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	1.480(25)	0.15
O(1)	0.0720(10)	0.4820(6)	0.25(-)	2.48(6)	1
O(2)	-0.2860(27)	0.2850(6)	0.0343(5)	2.48(6)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.45517(7) Å, b = 5.48981(6) Å, c = 7.72955(12) Å</i>					
0.1LMT – 0.9CT					
La	-0.00662(27)	0.03099(12)	0.25(-)	1.940(25)	0.1
Ca	-0.00662(27)	0.03099(12)	0.25(-)	1.940(25)	0.9
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	1.487(24)	0.95
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	1.487(24)	0.05
O(1)	0.0731(7)	0.4843(5)	0.25(-)	2.56(5)	1
O(2)	-0.2870(4)	0.2881(4)	0.0358(4)	2.56(5)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.40865(6) Å, b = 5.46007(5) Å, c = 7.67519(9) Å</i>					

Os difractogramas das amostras com $x = 0.3$ e 0.5 não apresentam evidências de ordenação química entre os catiões de Mg e de Ti e a qualidade do refinamento é maior quando se usa o grupo espacial Pbnm (o qual pressupõe a desordem completa do catião do sítio B) em vez do grupo espacial $P2_1/n$ (tabela 4.4). Nas perovskites complexas a ordenação do catião do sítio B é, normalmente, muito dependente da composição, sendo muito sensível mesmo a pequenos desvios da mesma [176]. No entanto, um comportamento semelhante foi observado por Cho *et al.* [126] nos sistemas $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{-SrTiO}_3$ e $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{-CaTiO}_3$.

As composições com $x = 0.7$ e 0.9 ainda apresentam uma estrutura ortorrômbica, pertencendo também ao grupo espacial Pbnm (tabela 4.4), encontrando-se os seus parâmetros atômicos refinados na tabela 4.5.

A variação dos parâmetros da célula unitária com o conteúdo de CaTiO_3 encontra-se na figura 4.8, observando-se uma diminuição linear dos mesmos com o aumento de x . Os parâmetros da célula unitária calculados neste trabalho apresentam um bom acordo com os reportados por Meden e Ceh [177] para três composições deste mesmo sistema (figura 4.8, símbolos a cheio).

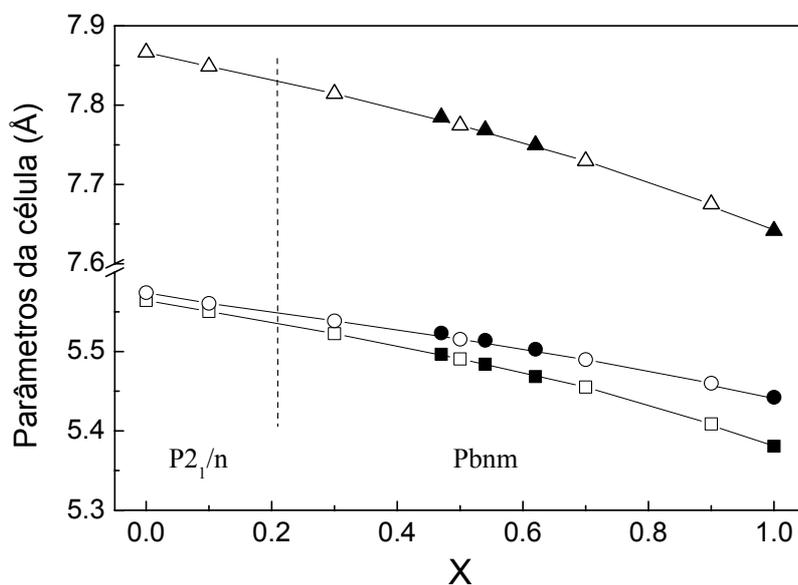


Figura 4.8 - Parâmetros da célula unitária das composições do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ em função do conteúdo de x (a – quadrados, b – círculos, c – triângulos). Símbolos a cheio [177], símbolos abertos – trabalho presente, CaTiO_3 ficha JCPDS-ICDD N°22-153. A linha vertical a tracejado está presente apenas como guia não representando a composição exacta a que ocorre a transição de fase.

O volume reduzido da célula unitária diminui linearmente com o aumento de x (figura 4.9), devido à substituição dos catiões La^{3+} (1.36 Å) e Mg^{2+} (0.72 Å) pelos catiões de Ca^{2+} (1.34 Å) e Ti^{4+} (0.605 Å), respectivamente, os quais apresentam raios iónicos menores.

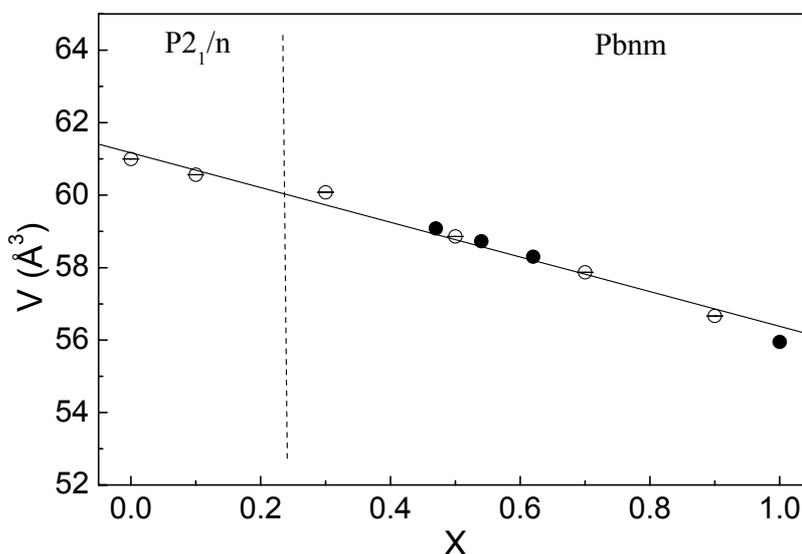


Figura 4.9 - Variação do volume reduzido da célula unitária com a composição para o sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$. Símbolos abertos – trabalho presente, símbolos a cheio [177], CaTiO_3 calculado a partir da ficha JCPDS-ICDD N°22-153. A linha vertical a tracejado está presente apenas como guia não representando a composição exacta a que ocorre a transição de fase.

Em resumo, pode-se concluir que se forma uma solução sólida para toda a gama de composições estudadas. Para $x = 0.1$ o sistema ainda apresenta alguma ordenação química entre os iões de Mg e de Ti, pelo que a estrutura foi refinada, com sucesso, usando o grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$, tal como para o LMT, o qual permite ter em conta a ordenação química dos catiões do sítio B. Para conteúdos de CT mais elevados ($x \geq 0.3$), a ordenação química desaparece pelo que se usou no refinamento o grupo espacial Pbnm. Todos os compostos deste sistema apresentam deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A (La,Ca) e rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio. O volume da célula unitária decresce gradualmente com o aumento do conteúdo de CaTiO_3 , resultante da substituição dos catiões de La^{3+} e de Mg^{2+} , respectivamente, pelos catiões de Ca^{2+} e de Ti^{4+} os quais possuem um raio iónico menor.

Os cerâmicos com a composição $0.5\text{LMT}-0.5\text{CT}$ apresentam, como se verá posteriormente na secção 4.2.2.1, valores interessantes para as propriedades dieléctricas

(por exemplo, $\tau_f \approx 0$). Assim, e de modo a conhecer melhor as peculiaridades estruturais desta composição, estas amostras foram também observadas por microscopia electrónica de transmissão (MET).

Na figura 4.10 apresentam-se, para o cerâmico com a composição 0.5LMT-0.5CT, duas variantes dos padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudo-cúbico). As reflexões mais intensas podem ser indexadas de acordo com uma estrutura perovsquítica simples ($a \approx 0.4$ nm). A figura 4.10a mostra a presença de reflexões da super-rede para as posições $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$), as quais estão relacionadas com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. A presença de reflexões da super-rede para as posições $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$), resultantes do deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A (La,Ca), é visível na figura 4.10b.

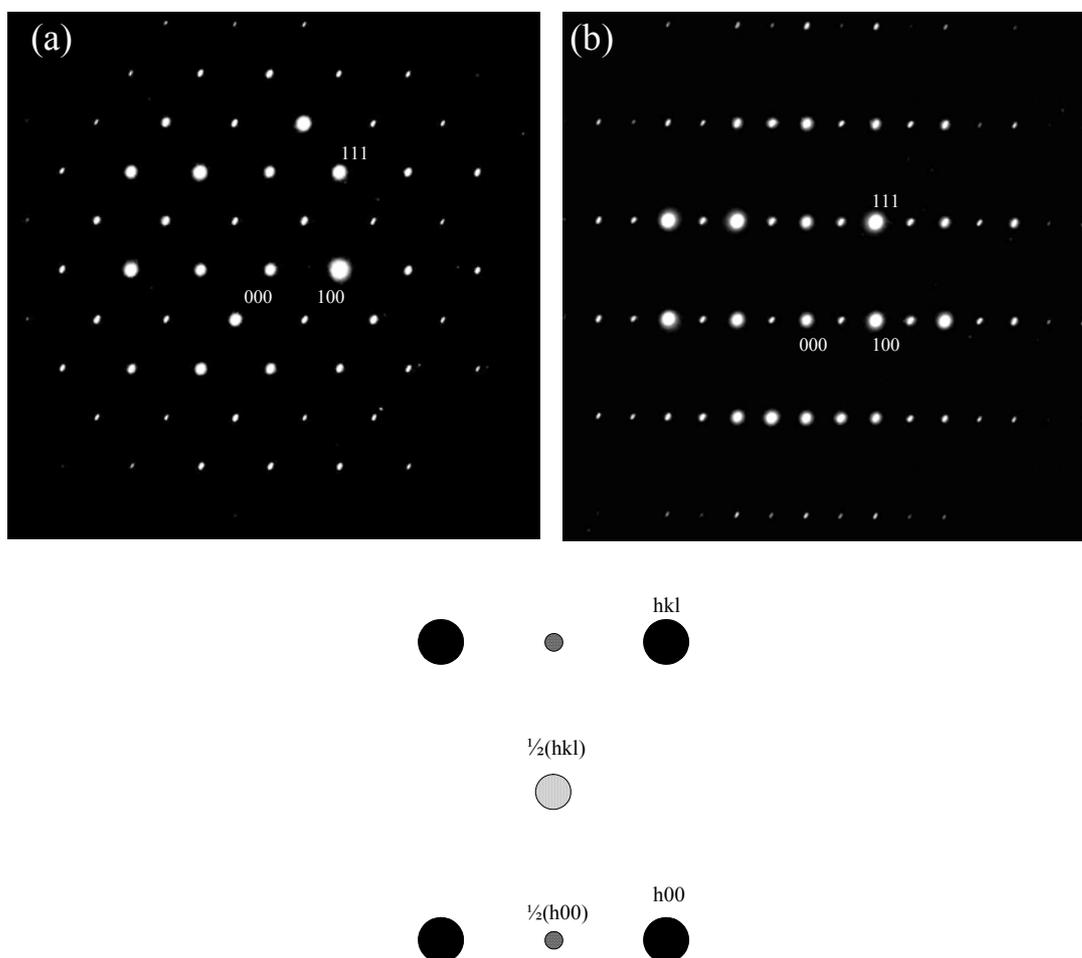


Figura 4.10a-b - Padrões de difracção de electrões, da amostra de 0.5LMT-0.5CT, segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico). O esquema apresenta também a indexação num arranjo pseudocúbico.

Na figura 4.11 encontra-se o padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 111 \rangle_p$ da amostra 0.5LMT-0.5CT, com as reflexões mais intensas indexadas de acordo com uma estrutura perovsquítica simples ($a \approx 0.4$ nm). As reflexões resultantes da super-rede presentes para as posições $(\frac{1}{2}\{hk0\})$ ($(\frac{1}{2}\{ooe\})$) resultam da presença da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

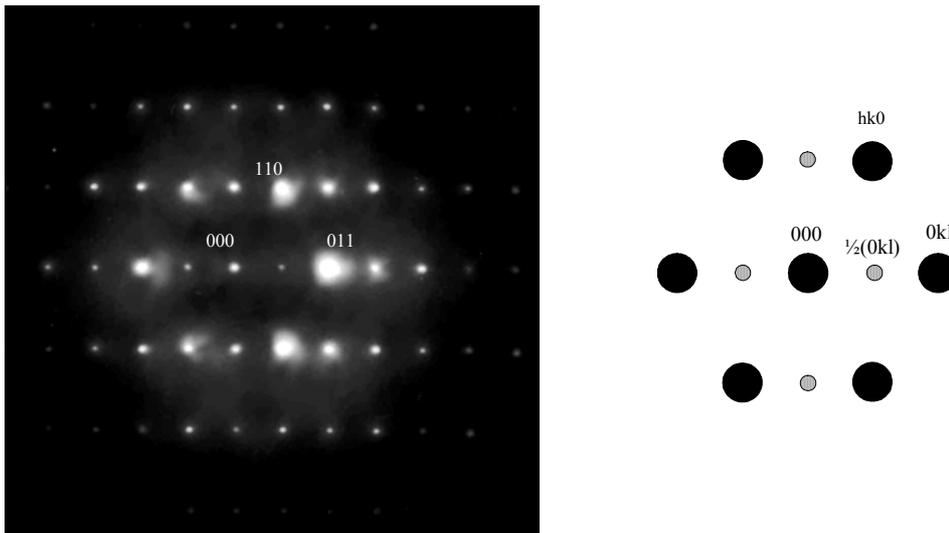


Figura 4.11 – Padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 111 \rangle_p$ da amostra 0.5LMT-0.5CT. As reflexões extra resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio. O esquema apresenta da indexação pseudocúbica de menor ordem para as reflexões fundamentais e extras.

A indexação pseudocúbica e o padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 001 \rangle_p$ da amostra 0.5LMT-0.5CT encontra-se na figura 4.12. Nesta figura é visível a presença de reflexões nas posições $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{ooe\}$) as quais resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

Assim, pode-se concluir que os dados obtidos por difracção de electrões indicam que a amostra com a composição 0.5LMT-0.5CT apresenta rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio e deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX.

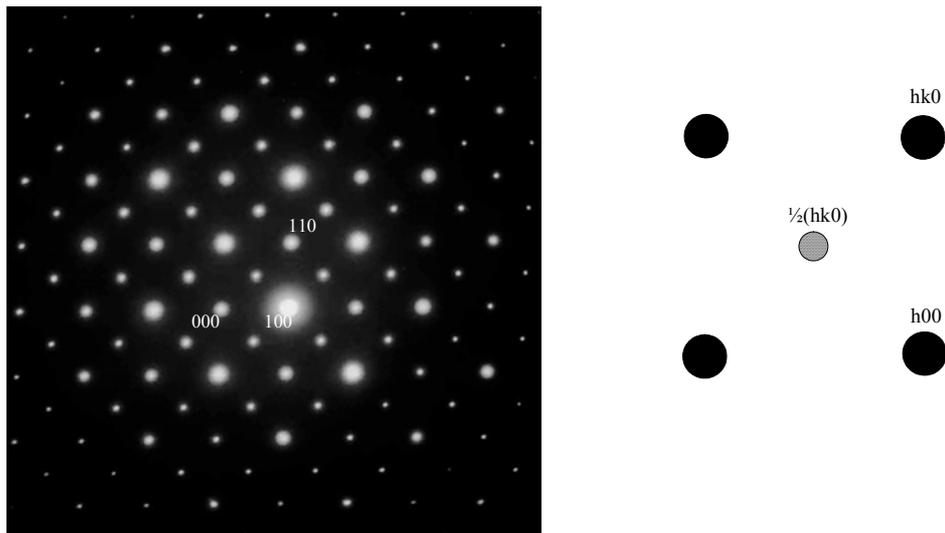


Figura 4.12 - Padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 001 \rangle_p$ da amostra com a composição 0.5LMT-0.5CT. Ao lado encontra-se a indexação pseudocúbica, na qual as reflexões $\frac{1}{2}\{hk0\}$ resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

Na figura 4.13 apresentam-se imagens, obtidas por microscopia electrónica de transmissão em campo escuro (“dark-field”), da amostra de 0.5LMT-0.5CT. As imagens (a) e (b) foram obtidas usando, respectivamente, uma reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) e $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$), com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. As primeiras reflexões estão associadas à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e as segundas ao deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A (La,Ca). O contraste tipo “tiras” apresentado pelos defeitos planares (seta, figura 4.13a) é consistente com a presença de fronteiras de domínios em anti-fase ou com translação, contudo a densidade destes defeitos planares é reduzida tendo-se constatado a presença de apenas uma ou duas por grão. Na imagem da figura 4.13b podem-se observar fronteiras de domínios em anti-fase (APB’s) as quais são bastante mais aguçadas do que as da imagem 4.13a. A amostra com a composição 0.5LMT-0.5CT apresenta assim uma maior densidade de defeitos do que a amostra de LMT (comparar figuras 4.13b e 4.6b). Isto pode reflectir o aumento da densidade de domínios para a nucleação, estando estes associados à perda de ordenação a longa distância dos catiões do sítio B.

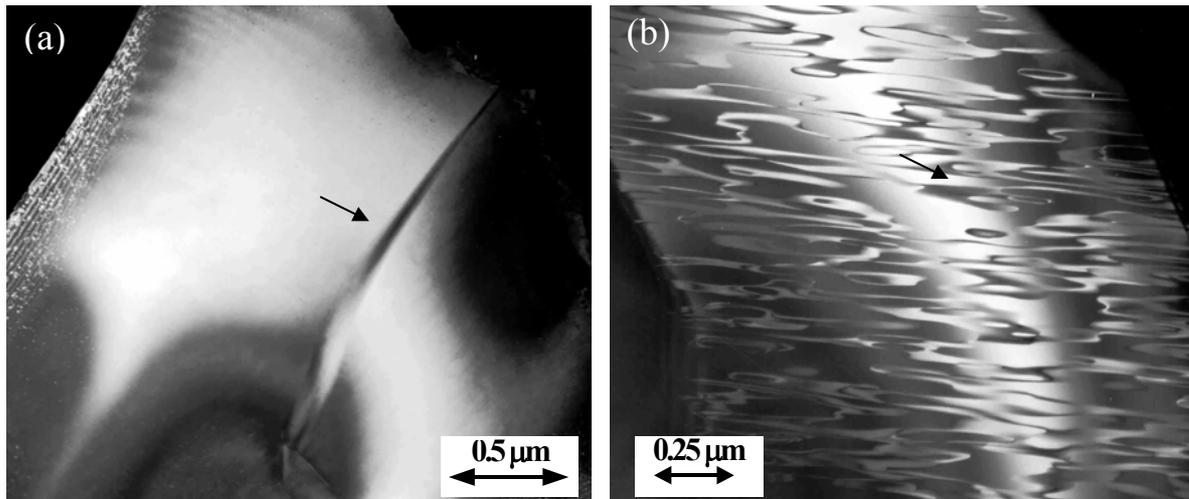


Figura 4.13a-b - Imagens em campo escuro (“*dark field*”) de amostras com a composição 0.5LMT-0.5CT. As imagens (a) e (b) foram obtidas usando, respectivamente, uma reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{000\}$) (associada à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio) e $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{e00\}$) (associada ao deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A) com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. As fronteiras em anti-fase (APB’s) estão indicadas com setas.

4.1.2.2. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - SrTiO_3

O SrTiO_3 apresenta uma estrutura cúbica pertencendo ao grupo espacial $\text{Pm}3m$, ou seja, não apresenta qualquer distorção da sua estrutura. Neste composto não ocorre qualquer tipo de rotação dos octaedros de oxigénio, sendo o seu sistema de rotação $a^0a^0a^0$ [19], de acordo com a nomenclatura proposta por Glazer [17,18].

Para toda a gama de composições do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - $x\text{SrTiO}_3$ [$x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9] não foram observadas reflexões relativas a segundas fases podendo-se concluir que se forma uma solução sólida (figura 4.14) para toda a gama de composições estudadas. Os difractogramas dos pós foram refinados encontrando-se os resultados na tabela 4.6 onde se resumiam todas as transformações estruturais observadas neste sistema. Os parâmetros atómicos refinados encontram-se na tabela 4.7. Na tabela 4.8 apresenta-se o efeito do conteúdo de SrTiO_3 nas reflexões da super-rede. O comportamento observado para as reflexões da super-rede (figura 4.14 e tabela 4.8), é muito similar ao previamente reportado por Lee *et al.* [28], isto é, ocorre uma eliminação gradual das reflexões relacionadas com a ordenação dos catiões do sítio B, com o deslocamento dos catiões do sítio A e com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio à medida que o conteúdo de SrTiO_3 aumenta. Esta evolução é também visível na inserção da figura 4.14.

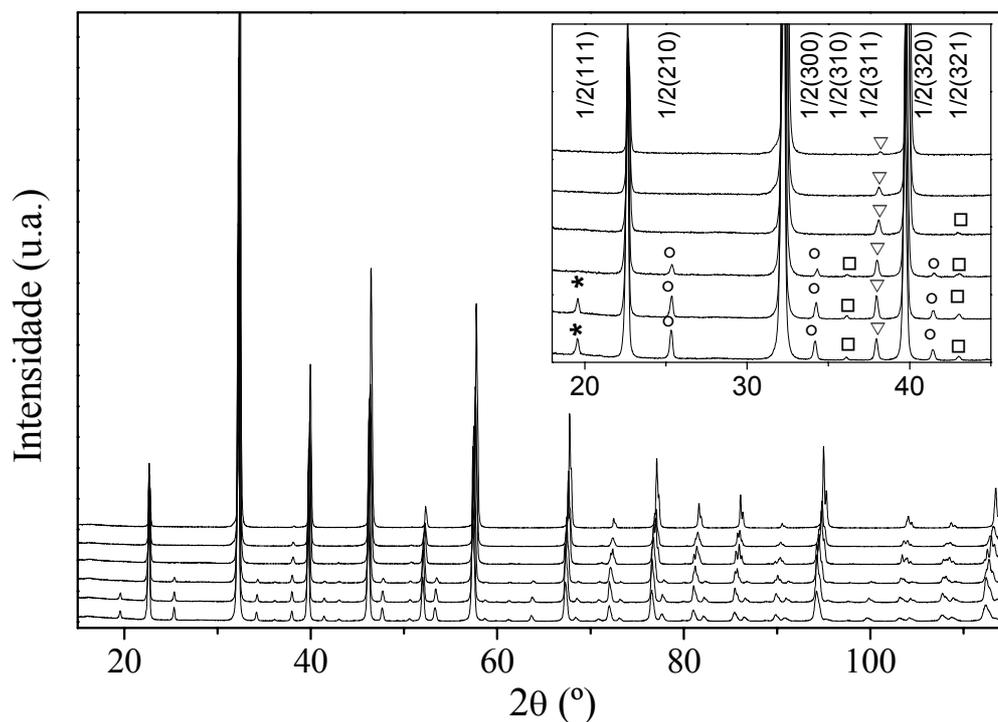


Figura 4.14 - Difractogramas do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$, $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ (de baixo para cima). A inserção apresenta as reflexões da super-estrutura respeitantes à ordenação Mg/Ti (estrelas), deslocamento anti-paralelo do (La,Sr) (círculos), rotação em fase (quadrados) e em anti-fase (triângulos) dos octaedros de oxigénio.

Para a composição $0.9\text{LMT}-0.1\text{ST}$ ($x = 0.1$) observa-se a presença da reflexão $\frac{1}{2}(111)$ a qual indica a existência de ordenação química entre os catiões de Mg e de Ti. Assim, e tal como se verificou também para o sistema LMT-CT, os dados obtidos por difracção de raios-X foram refinados com sucesso usando o mesmo grupo espacial ($P2_1/n$) que para o $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (tabela 4.6). Contudo, e tal como para o sistema LMT-CT, o grau de ordem do sítio B é significativamente inferior ao apresentado pelo LMT, visível na coluna “*ocupação*” para os sítios (1) e (2) das tabelas 4.2 e 4.7.

Tabela 4.6 - Sumário do refinamento de Rietveld dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xST.

x	Grupo espacial	R _p	R _{wp}	χ ²
0.1	P2₁/n	5.71	7.52	6.75
0.3	P2 ₁ /n	5.33	7.29	6.10
	Pbnm	4.93	6.79	5.46
0.5	Pbnm	5.62	7.13	6.94
0.7	Pbnm	5.40	7.14	6.20
	Imma	4.93	6.65	5.80
0.9	Imma	6.36	8.40	8.76
	I4/mcm	6.21	8.22	8.50

A fonte em negrito indica o grupo espacial escolhido.

(*) precisão do ajuste $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$

O aumento do conteúdo de SrTiO₃, até x = 0.3, provoca o desaparecimento da reflexão ½(111). Para esta composição o grupo espacial Pbnm, o qual pressupõe a desordem total no sítio B, originou, como seria de esperar, um refinamento de qualidade mais elevada do que o P2₁/n (tabela 4.6). Como já foi referido anteriormente, a ordenação catiónica nas perovskites complexas é geralmente muito sensível a pequenos desvios da composição [176], no entanto, neste caso e tal como no sistema LMT-CT, ela persiste até teores de x > 0.1.

As reflexões da super-rede relacionadas com o deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A [½(210); ½(300) e ½(320)], desaparecem para a composição 0.5LMT-0.5ST (x = 0.5). Porém, o sistema de rotação não se altera dado que se observa um pico a 2θ ~ 43° relativo a ½(321), apesar de pouco intenso, indicando que a rotação em fase dos octaedros de oxigénio ainda está presente (figura 4.14). Então, o grupo espacial Pbnm foi utilizado com sucesso no refinamento desta composição (tabela 4.6).

Tabela 4.7 - Coordenadas atômicas fracionais, parâmetros térmicos e ocupações do LMT – ST.

Átomo	x	y	z	U*100, Å ²	Ocupação
0.9LMT – 0.1ST					
La	0.4948(4)	0.52491(8)	0.2470(4)	0.35(1)	0.9
Sr	0.4948(4)	0.52491(8)	0.2470(4)	0.35(1)	0.1
Ti(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.00(22)	0.66
Mg(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.00(22)	0.34
Mg(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.01(25)	0.56
Ti(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.01(25)	0.44
O(1)	0.2834(30)	0.2537(31)	0.0450(25)	0.17(-)	1
O(2)	0.234(4)	0.814(4)	0.0295(21)	0.17(-)	1
O(3)	0.5584(30)	0.9922(9)	0.234(4)	0.17(-)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.5663(2) Å, b = 5.5618(1) Å, c = 7.8604(2) Å, β = 89.96(1)°</i>					
0.7LMT – 0.3ST					
La	-0.0043(4)	0.01397(12)	0.25(-)	1.01(2)	0.7
Sr	-0.0043(4)	0.01397(12)	0.25(-)	1.01(2)	0.3
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.42(3)	0.65
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.42(3)	0.35
O(1)	0.0539(20)	0.4918(11)	0.25(-)	1.52(12)	1
O(2)	-0.2614(22)	0.2785(13)	0.0302(12)	1.52(12)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.5502(1) Å, b = 5.5670(1) Å, c = 7.8478(2) Å</i>					
0.5LMT – 0.5ST					
La	-0.0028(4)	0.00043(29)	0.25(-)	0.99(1)	0.5
Sr	-0.0028(4)	0.00043(29)	0.25(-)	0.99(1)	0.5
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.46(2)	0.75
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.46(2)	0.25
O(1)	0.0412(14)	0.4671(15)	0.25(-)	1.52(9)	1
O(2)	-0.2532(31)	0.2601(21)	0.0291(7)	1.52(9)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.5388(1) Å, b = 5.5671(1) Å, c = 7.8249(1) Å</i>					
0.3LMT – 0.7ST					
La	0(-)	0.25(-)	0.5007(4)	1.48(1)	0.3
Sr	0(-)	0.25(-)	0.5007(4)	1.48(1)	0.7
Ti	0(-)	0(-)	0(-)	1.18(2)	0.85
Mg	0(-)	0(-)	0(-)	1.18(2)	0.15
O(1)	0(-)	0.25(-)	0.0331(15)	2.23(6)	1
O(2)	0.25(-)	-0.0246(6)	0.25(-)	2.23(6)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.5370(1) Å, b = 7.8224(2) Å, c = 5.5554(1) Å</i>					
0.1LMT – 0.9ST					
La	0 (-)	0.5(-)	0.25(-)	1.43(2)	0.1
Sr	0 (-)	0.5(-)	0.25(-)	1.43(2)	0.9
Ti	0(-)	0(-)	0(-)	1.09(3)	0.95
Mg	0(-)	0(-)	0(-)	1.09(3)	0.05
O(1)	0.2630(7)	0.7630(7)	0(-)	2.13(6)	1
O(2)	0(-)	0(-)	0.25(-)	2.13(6)	1
<i>Parâmetros da célula: a = b = 5.5313(1) Å, c = 7.8155(2) Å</i>					

Tabela 4.8 - Efeito do conteúdo de SrTiO₃ nas reflexões da super-rede.

x	Factor de tolerância (t)	(ooo) Ordem Mg/Ti	(oee,oeo,eeo) Deslocamento dos catiões A	(eoo,oeo,ooe) Rotação em fase	(ooo, h+k+l>3) Rotação em anti-fase
0	0.946	+	+	+	+
0.1	0.952	=	↓	↓	=
0.3	0.963	0	↓	↓	↓
0.5	0.974	0	0	↓	↓
0.7	0.985	0	0	0	↓
0.9	0.996	0	0	0	↓

Os símbolos “+”, “=”, “↓” referem-se, respectivamente, à presença, à não alteração e à diminuição do efeito quando comparado com o valor anterior da respectiva coluna, “0” refere a ausência das reflexões correspondentes. O factor de tolerância foi calculado com base nos raios iónicos referidos por Shannon [104].

O difractograma da amostra com a composição 0.3LMT-0.7ST ($x = 0.7$) não apresenta reflexões relacionadas com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio (eoo,oeo,ooe). No entanto, as reflexões fundamentais de elevado ângulo exibem desdobramento dos picos característico da distorção ortorrômbica (figura 4.15a). Assim sendo, a célula não poderia ser descrita com o grupo espacial tetragonal I4/mcm ($a^0a^0c^-$, rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio segundo um eixo), como se verá que sucede ao Pbnm no caso do sistema LMT-BT (ver secção 4.1.2.3). O grupo espacial Imma ($a^-a^-c^0$, rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio segundo dois eixos) foi usado com sucesso no refinamento dos dados da difracção de raios-X obtidos para esta composição (tabela 4.6).

O conseqüente aumento do conteúdo de SrTiO₃ até $x = 0.9$ resulta no desaparecimento do desdobramento dos picos fundamentais (figura 4.15b), tornando-se mais adequado (tabela 4.6) o grupo espacial tetragonal I4/mcm ($a^0a^0c^-$).

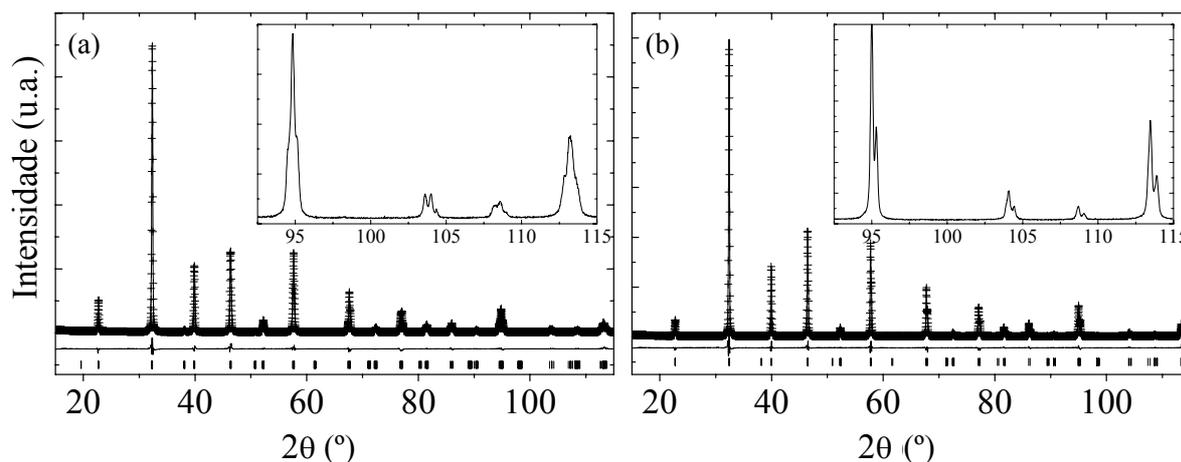


Figura 4.15 - Resultados observados (+), calculados (linha) e diferença (em baixo), com as posições dos picos calculadas (barras verticais) para o sistema $(1-x)\text{LMT} - x\text{ST}$; (a) $x=0.7$ e (b) $x=0.9$. As inserções mostram os detalhes das reflexões de elevado ângulo de modo a ser possível ver que tipo de desdobramento dos picos ocorre.

Na figura 4.16 apresenta-se a variação do volume reduzido da célula unitária com a composição (x), observando-se uma diminuição do mesmo com o aumento do conteúdo de SrTiO_3 . Isto quer dizer que, apesar de o tamanho médio do ião do sítio A aumentar com a introdução do ião de Sr^{2+} (1.44 Å) que é maior do que o ião La^{3+} (1.36 Å), o efeito total é determinado pela contracção do octaedro $(\text{Mg,Ti})\text{O}_6$ resultante do aumento do conteúdo relativo do ião Ti^{4+} (0.605 Å) com raio menor do que o ião Mg^{2+} (0.72 Å).

A variação do volume reduzido da célula unitária com a composição, confirma indirectamente a sequência proposta para as transformações estruturais, com o grupo espacial ortorrômbico Imma como intermédio (figura 4.16). De acordo com a análise teórica dos grupos, as transições $\text{Pbnm} \rightarrow \text{Imma}$ e $\text{I4/mcm} \rightarrow \text{Pm3m}$ são contínuas, enquanto que a transição $\text{Imma} \rightarrow \text{I4/mcm}$ é, necessariamente, descontínua [20]. Na figura 4.16, a descontinuidade na variação do volume reduzido da célula unitária com a composição é claramente observada quando x passa de 0.7 para 0.9. Sequências idênticas para as transições de fase foram relatadas em diversas perovskites durante o aquecimento [178-183], tendo também sido mostrado que substituições que levam ao aumento do factor de tolerância resultam na mesma sequência de transformações estruturais, em direcção a uma estrutura não distorcida, que as induzidas por um aumento da temperatura [178].

A evolução dos parâmetros da célula unitária é apresentada na figura 4.17, podendo-se observar que os valores de a e c diminuem com o aumento do teor de SrTiO_3 .

O valor do parâmetro b é o que apresenta uma variação menos significativa com a composição.

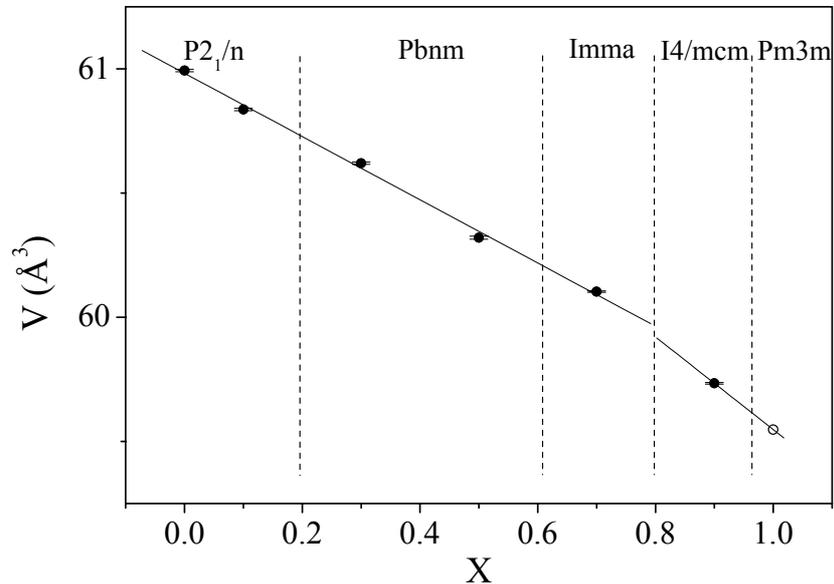


Figura 4.16 - Variação do volume reduzido da célula unitária com a composição para o sistema (1-x)LMT-xST. Símbolos a cheio com barras de erro – trabalho presente, aberto (SrTiO₃) – calculado a partir da ficha JCPDS-ICDD N°35-734. As barras de erro dos valores do volume são mais pequenas do que os símbolos. As linhas verticais a tracejado estão presentes apenas como guias não representando a composição exacta a que ocorrem as transições de fase.

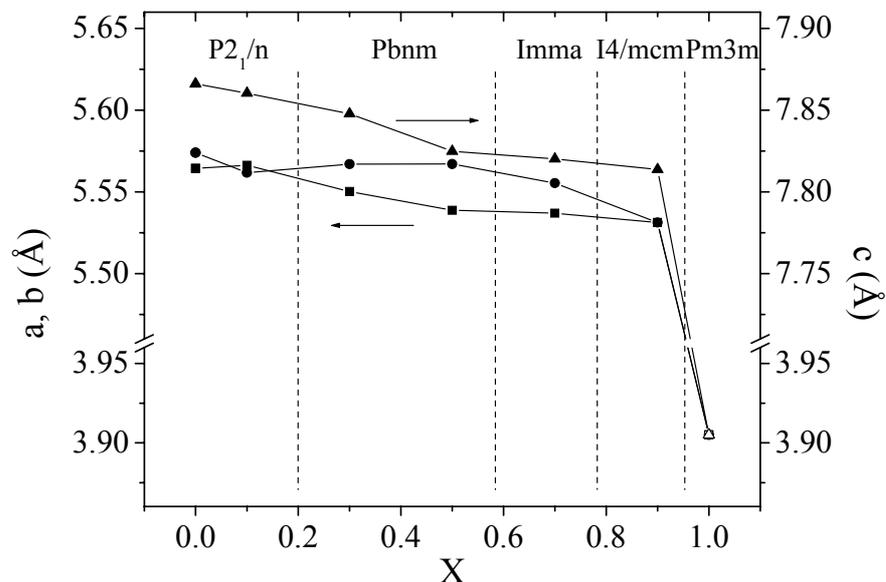


Figura 4.17 - Parâmetros da célula das composições do sistema (1-x)LMT-xST em função do conteúdo de x (a – quadrados, b – círculos, c – triângulos). Símbolos a cheio – trabalho presente, abertos – ficha JCPDS-ICDD N°35-734. [A célula do composto 0.3LMT-0.7ST está apresentada no arranjo Imma (a,c,b)].

Em resumo, pode-se dizer que as perovskites de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (monoclínico, $\text{P}2_1/\text{n}$) e de SrTiO_3 (cúbico, $\text{Pm}3\text{m}$) formaram soluções sólidas em toda a gama de composições estudada. A solução sólida $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) apresentou transformações estruturais graduais com o aumento do conteúdo de ST, resultando na seguinte sequência: $[\text{P}2_1/\text{n} (\bar{a}\bar{a}\bar{c}^+, \text{ordenado no sítio B e monoclínico}) \rightarrow \text{Pbnm} (\bar{a}\bar{a}\bar{c}^+, \text{ortorrômbico}) \rightarrow \text{Imma} (\bar{a}\bar{a}\bar{c}^0, \text{ortorrômbico}) \rightarrow \text{I}4/\text{mcm} (\text{a}^0\text{a}^0\bar{c}^-, \text{tetragonal})]$. Estas transformações estão relacionadas com o desaparecimento da ordenação química do catião do sítio B ($x > 0.1$), da rotação em fase dos octaedros de oxigénio ($x > 0.5$) e da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio segundo dois eixos para apenas segundo um eixo ($x > 0.7$), respectivamente.

Tal como para o sistema LMT-CT, também para o sistema LMT-ST, os cerâmicos com a composição 0.5LMT-0.5ST foram analisados através da microscopia electrónica de transmissão (MET).

Na figura 4.18 encontra-se o padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudo-cúbico) da amostra de 0.5LMT-0.5ST, podendo as reflexões mais intensas ser indexadas de acordo com uma estrutura perovskítica simples ($a \approx 0.4$ nm). Nesta figura estão presentes as reflexões da super-rede para as posições $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$), as quais estão relacionadas com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. As reflexões nas posições $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$), resultantes do deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A, não são visíveis por MET nestas amostras, o que está de acordo com os resultados obtidos por DRX onde estas reflexões também não foram observadas.

A indexação pseudocúbica e o padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 001 \rangle_p$ da amostra 0.5LMT-0.5ST encontra-se na figura 4.19. Nesta imagem é visível a presença de reflexões, apesar de pouco intensas (ver setas), nas posições $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$) as quais resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

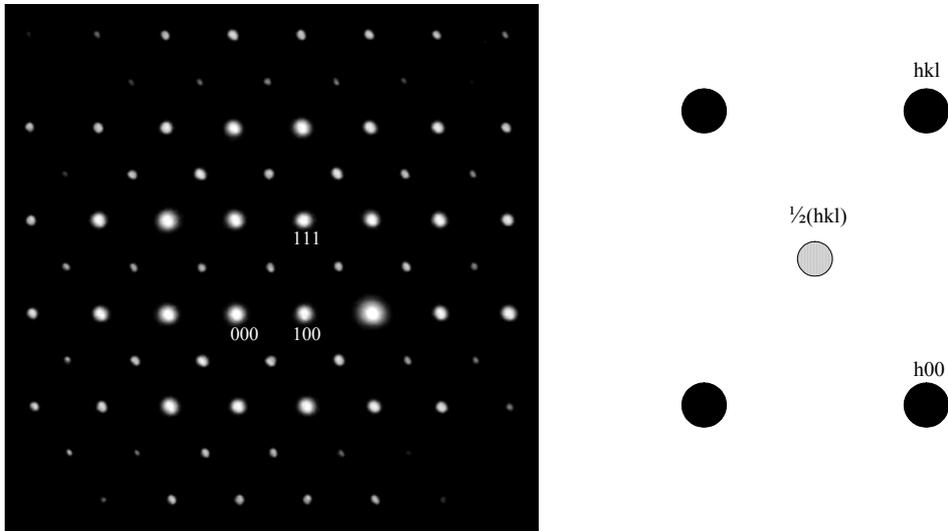


Figura 4.18 - Padrão de difracção de electrões, da amostra de 0.5LMT-0.5ST, segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico). O esquema mostra a indexação das reflexões num arranjo pseudocúbico.

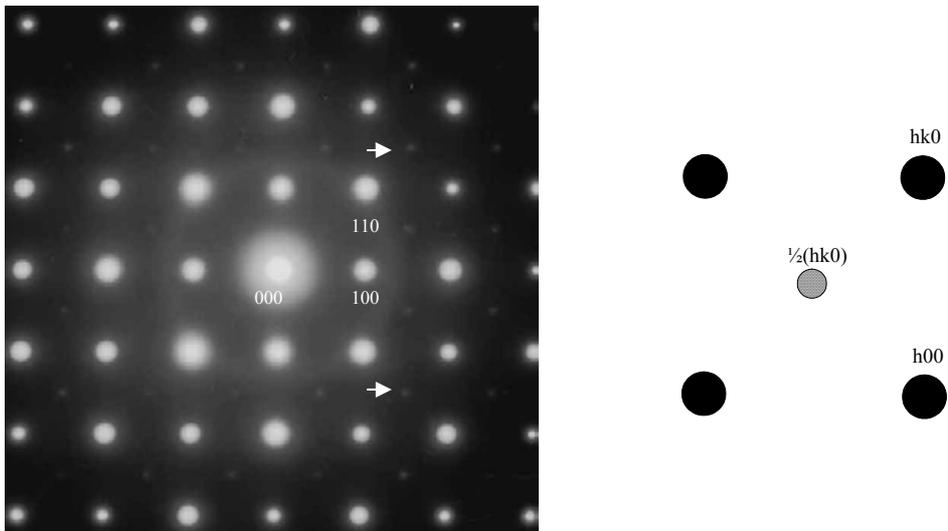


Figura 4.19 - Padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 001 \rangle_p$ da amostra com a composição 0.5LMT-0.5ST. Ao lado encontra-se a indexação pseudocúbica, na qual as reflexões $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{ooe\}$) resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

Da análise das imagens obtidas por difracção de electrões segundo os eixos de zona $\langle 110 \rangle_p$ e $\langle 001 \rangle_p$ pode-se concluir que os cerâmicos com a composição 0.5LMT-0.5ST apresentam rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio, o que confirma os resultados obtidos através da análise efectuada por difracção de raios-X.

A figura 4.20 exhibe uma imagem da amostra de 0.5LMT-0.5ST, obtida por microscopia electrónica de transmissão em campo escuro (“*dark-field*”), usando uma reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. Nesta imagem é visível uma fronteira de domínios em anti-fase ou com translação (seta), no entanto, a densidade destes defeitos é relativamente pequena ocorrendo, normalmente, apenas uma ou duas em cada grão, tal como se verificou também para a amostra com a composição 0.5LMT-0.5CT. Para esta composição, contrariamente ao efectuado para o LMT e o 0.5LMT-0.5CT, não foi possível obter imagens usando a reflexão $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oeo\}$), relativa ao deslocamento anti-paralelo das catiões do sítio A, dado que esta não está presente.

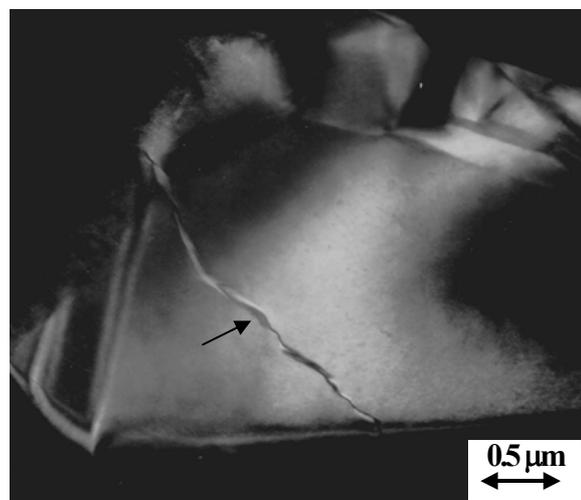


Figura 4.20 - Imagem da amostra com a composição 0.5LMT-0.5ST obtida em campo escuro (“*dark field*”), usando a reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) (associada à rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio) com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. A seta indica uma APB.

4.1.2.3. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$

O BaTiO_3 [BT] apresenta uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4mm$ [184]. A tetragonalidade deste composto resulta do deslocamento dos átomos de titânio do centro dos octaedros.

Os difractogramas das composições do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{BaTiO}_3$ [$x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9], preparadas neste trabalho, encontram-se na figura 4.21. Constatou-se pela análise desta figura que não se observam quaisquer reflexões associadas a segundas fases, podendo-se concluir que neste sistema se formou uma solução sólida para toda a gama de composições.

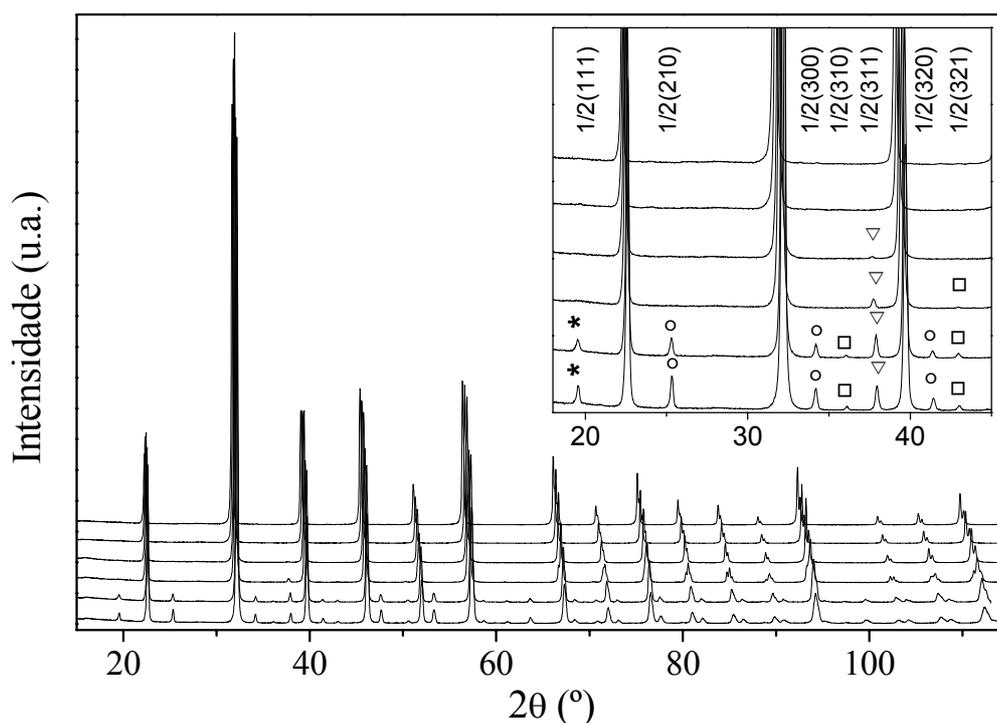


Figura 4.21 - Difractogramas do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$, $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ (de baixo para cima). A inserção apresenta as reflexões da super-estrutura respeitantes à ordenação Mg/Ti (estrelas), deslocamento anti-paralelo do (La,Ba) (círculos), rotação em fase (quadrados) e em anti-fase (triângulos) dos octaedros de oxigénio.

A tabela 4.9 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld e os parâmetros atômicos refinados encontram-se na tabela 4.10. O efeito do conteúdo de BaTiO₃ sobre as transformações estruturais verificadas é apresentado na tabela 4.11.

O comportamento das reflexões da super-rede (figura 4.21 e tabela 4.11) observado para este sistema é semelhante ao verificado para o sistema (1-x)LMT-xST, isto é, observa-se uma eliminação gradual das reflexões relacionadas com a ordenação do catião do sítio B (Mg, Ti), com o deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A (La, Ba) e com a rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio, com o aumento do conteúdo de BaTiO₃.

Tabela 4.9 - Sumário do refinamento de Rietveld dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xBT.

x	Grupo espacial	R _p	R _{wp}	χ ² (*)
0.1	P2₁/n	5.29	7.12	5.96
0.3	P2 ₁ /n	5.33	7.29	6.10
	Pbnm	4.93	6.79	5.46
0.5	P2 ₁ /n	6.35	7.92	7.94
	Pbnm	5.75	7.52	6.05
	Imma	5.89	7.62	6.14
	I4/mcm	5.78	7.40	5.89
0.7	I4/mcm	7.17	9.99	8.90
	Pm3m	7.06	9.87	8.77
0.9	P4mm	9.06	12.56	12.24
	Pm3m	8.21	11.58	10.87

A fonte em negrito indica o grupo espacial escolhido.

(*) Precisão do ajuste $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$.

Tabela 4.10 - Coordenadas atômicas fracionais, parâmetros térmicos e ocupações do LMT – BT.

Átomo	x	y	z	U*100, Å ²	Ocupação
0.9LMT – 0.1BT					
La	0.4957(4)	0.52089(8)	0.2478(4)	0.63(1)	0.9
Ba	0.4957(4)	0.52089(8)	0.2478(4)	0.63(1)	0.1
Ti(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.40(2)	0.66
Mg(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.40(2)	0.34
Mg(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.29(5)	0.56
Ti(2)	0(-)	0.5(-)	0(-)	0.29(5)	0.44
O(1)	0.2831(30)	0.2525(30)	0.0426(22)	0.17(8)	1
O(2)	0.252(4)	0.8183(34)	0.0254(18)	0.17(8)	1
O(3)	0.5643(27)	0.9917(9)	0.2437(33)	0.17(8)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.58172(8) Å, b = 5.5721(1) Å, c = 7.8785(1) Å, β = 90.00(2)°</i>					
0.7LMT – 0.3BT					
La	-0.0023(2)	0.0009(7)	0.25(-)	0.91(1)	0.7
Ba	-0.0023(2)	0.0009(7)	0.25(-)	0.91(1)	0.3
Ti	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.54(3)	0.65
Mg	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.54(3)	0.35
O(1)	0.046(2)	0.493(5)	0.25(-)	0.18(1)	1
O(2)	-0.241(3)	0.265(2)	0.0284(8)	0.18(1)	1
<i>Parâmetros da célula: a = 5.61037(5) Å, b = 5.58684(7) Å, c = 7.89838(9) Å</i>					
0.5LMT – 0.5BT					
La	0(-)	0.5(-)	0.25(-)	1.062(1)	0.5
Ba	0(-)	0.5(-)	0.25(-)	1.062(1)	0.5
Ti	0(-)	0(-)	0(-)	0.92(3)	0.75
Mg	0(-)	0(-)	0(-)	0.92(3)	0.25
O(1)	0.2667(8)	0.7667(8)	0(-)	3.01(8)	1
O(2)	0(-)	0(-)	0.25(-)	3.01(8)	1
<i>Parâmetros da célula: a = b = 5.6114(1) Å, c = 7.9313(3) Å</i>					
0.3LMT – 0.7BT					
La	0.5 (-)	0.5(-)	0.5(-)	1.13(2)	0.3
Ba	0.5(-)	0.5(-)	0.5(-)	1.13(2)	0.7
Ti	0(-)	0(-)	0(-)	0.96(4)	0.85
Mg	0(-)	0(-)	0(-)	0.96(4)	0.15
O(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	2.06(8)	1
<i>Parâmetros da célula: a = b = c = 3.98142(4) Å</i>					
0.1LMT – 0.9BT					
La	0.5 (-)	0.5(-)	0.5(-)	0.67(2)	0.1
Ba	0.5(-)	0.5(-)	0.5(-)	0.67(2)	0.9
Ti	0(-)	0(-)	0(-)	0.69(4)	0.95
Mg	0(-)	0(-)	0(-)	0.69(4)	0.05
O(1)	0.5(-)	0(-)	0(-)	0.73(8)	1
<i>Parâmetros da célula: a = b = c = 3.99574(5) Å</i>					

Tabela 4.11 - Efeito do conteúdo de BaTiO₃ nas reflexões da super-rede.

x	Factor de tolerância (t)	(ooo) Ordem Mg/Ti	(oeo, oeo, eeo) Deslocamento dos catiões A	(eoo, oeo, ooe) Rotação em fase	(ooo, h+k+l>3) Rotação em anti-fase
0	0.946	+	+	+	+
0.1	0.957	=	=	↓	=
0.3	0.980	0	0	↓	↓
0.5	1.003	0	0	0	↓
0.7	1.026	0	0	0	0
0.9	1.050	0	0	0	0

Os símbolos “+”, “=”, “↓” referem-se, respectivamente, à presença, à não alteração e à diminuição do efeito quando comparado com o valor anterior da respectiva coluna, “0” refere a ausência das reflexões correspondentes. O factor de tolerância foi calculado com base nos raios iónicos referidos por Shannon [104].

A reflexão $\frac{1}{2}(111)$, devida à ordenação Mg/Ti, está presente no difractograma da composição 0.9LMT-0.1BT ($x = 0.1$), o que levou a atribuir o mesmo grupo espacial do La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ (P2₁/n). No entanto, os valores refinados para as ocupações parciais dos catiões de Mg e de Ti, em dois sítios não equivalentes, mostram que o grau de desordem aumenta relativamente ao apresentado pelo La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O₃ (tabelas 4.10 e 4.2). Um comportamento idêntico foi observado nos outros dois sistemas em estudo neste trabalho (LMT-CT e LMT-ST).

O aumento do conteúdo de BaTiO₃ de 0.1 para 0.3 provoca o desaparecimento das reflexões relacionadas com a ordenação Mg/Ti e com o deslocamento anti-paralelo dos catiões A (figura 4.21 e tabela 4.11). A ausência da reflexão $\frac{1}{2}(111)$ permite descrever a estrutura através do grupo espacial Pbnm, o qual pressupõe a desordem completa entre o Mg e o Ti. Isto é confirmado pela diminuição dos valores dos factores (R_p e R_{wp}) associados ao refinamento de Rietveld (tabela 4.9). Também neste caso foi observado um comportamento similar ao verificado para os outros dois sistemas em estudo (LMT-CT e LMT-ST).

As reflexões da super-rede (oeo, oeo, eeo) e (eoo, oeo, ooe) relacionadas, respectivamente, com o deslocamento dos catiões do sítio A e com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio não foram observadas no difractograma da composição 0.5LMT-0.5BT, tendo-se constatado a existência de apenas um pico $\frac{1}{2}(311)$, relativamente pouco intenso (a cerca de $37.6^\circ 2\theta$), relacionado com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Contudo, o grupo espacial Pbnm ($a^-a^-c^+$) foi também testado conjuntamente com

os grupos $Imma$ ($a^0b^-b^-$) e $I4/mcm$ ($a^0a^0c^-$). Uma vez que, para esta composição, a razão Mg/Ti é de 1:3 esta poderia estimular a ordenação entre estes dois catiões pelo que o grupo espacial $P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, ordenado no sítio B) também foi ensaiado. Os factores do refinamento encontram-se na tabela 4.9. No caso do grupo espacial $Pbnm$, os valores obtidos para o R_p e o R_{wp} são bastante semelhantes aos melhores resultados, alcançados para o grupo espacial $I4/mcm$. No entanto, o facto de o número de parâmetros refinados ser maior aumenta significativamente o valor da precisão do ajuste (χ^2), inversamente relacionado com a precisão do ajuste. Em termos dos valores de R_p e R_{wp} a diferença entre os grupos $Imma$ e $I4/mcm$ também é relativamente pequena. Contudo, a diminuição do número de parâmetros refinados no caso da estrutura tetragonal diminui o valor de χ^2 , ou seja, aumenta a precisão do ajuste. Assim, o grupo espacial $I4/mcm$ foi o seleccionado para esta composição (tabela 4.9). A correcção desta escolha é também suportada pelo facto de se observar uma descontinuidade na dependência do volume reduzido da célula unitária com o conteúdo de $BaTiO_3$, quando x aumenta de 0.3 para 0.5 (figura 4.22). Isto aponta para uma transição $Pbnm \rightarrow I4/mcm$, que teria de ser descontínua, em contraste com a transformação $Pbnm \rightarrow Imma$ que seria contínua [20].

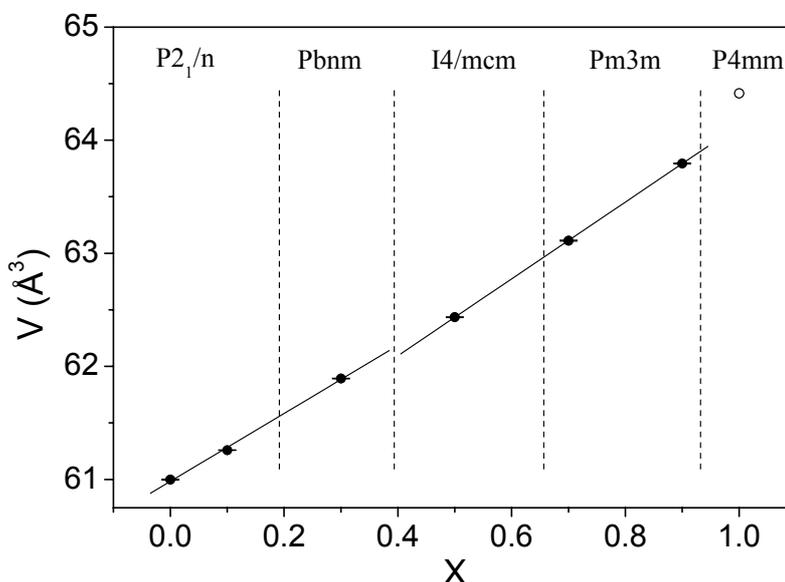


Figura 4.22 - Variação do volume reduzido da célula unitária com a composição para o sistema $(1-x)LMT-xBT$. Símbolos a cheio com barras de erro – trabalho presente, aberto ($BaTiO_3$) – calculado a partir da ficha JCPDS-ICDD N°5-626. As barras de erro dos valores do volume são mais pequenas do que os símbolos. As linhas verticais a tracejado estão presentes apenas como guias não representando a composição exacta a que ocorrem as transições de fase.

Diversos autores [178,185-187] mostraram que as substituições nas perovskites, que promovem o aumento do factor de tolerância, originam as mesmas sequências de transformações estruturais, em direcção a uma estrutura não distorcida, que as induzidas pelo aquecimento. Quando se parte do grupo espacial Pbnm e se tem uma estrutura intermédia tetragonal e não romboédrica, as transições estruturais, induzidas pela temperatura, mais comuns são: Pbnm ($a^-a^-c^+$) \rightarrow P4/mbm ($a^0a^0c^+$) \rightarrow Pm3m ($a^0a^0a^0$) [188-191] ou Pbnm ($a^-a^-c^+$) \rightarrow Imma ($a^0b^-b^-$) \rightarrow I4/mcm ($a^0a^0c^-$) \rightarrow Pm3m ($a^0a^0a^0$) [178-183,191]. A tetragonalidade apresentada pela composição 0.5LMT – 0.5BT é acompanhada pela presença de reflexões relacionadas com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Assim, a segunda sequência de transformações estruturais parece ser a mais apropriada. De acordo com a análise teórica dos grupos as transições Pbnm \rightarrow Imma e/ou I4/mcm \rightarrow Pm3m, se ocorrerem são contínuas, enquanto que a transição Imma \rightarrow I4/mcm se ocorresse era necessariamente descontínua [20].

Os difractogramas dos cerâmicos com $x = 0.7$ e 0.9 não apresentam nem reflexões relacionadas com a super-rede nem desdobramento dos picos fundamentais (figura 4.21). Então, a estrutura foi descrita com o grupo espacial Pm3m (tabela 4.9). No caso da composição com $x = 0.9$, o grupo espacial P4mm (N^o99) foi também testado devido ao facto do composto ser próximo do BaTiO₃ [184]. Contudo, não se verificou qualquer melhoria do refinamento (tabela 4.9). Adicionalmente, a ausência de propriedades ferroeléctricas foi comprovada por medidas efectuadas pela técnica de Sawyer-Tower, tendo-se aplicado à amostra cerâmica com a composição 0.1LMT-0.9BT, um campo até 30 kV/cm, e observado o comportamento normal de um dieléctrico linear.

No caso do BaTiO₃, a diminuição da simetria está relacionada com a transição para a bem conhecida fase ferroeléctrica resultante do deslocamento do átomo de titânio do centro do octaedro, a qual não pode ser descrita no contexto do conceito da rotação dos octaedros rígidos.

A evolução, para toda a gama de composições estudadas, dos parâmetros da célula unitária é apresentada na figura 4.23, observando-se um aumento dos mesmos com o incremento do valor de x .

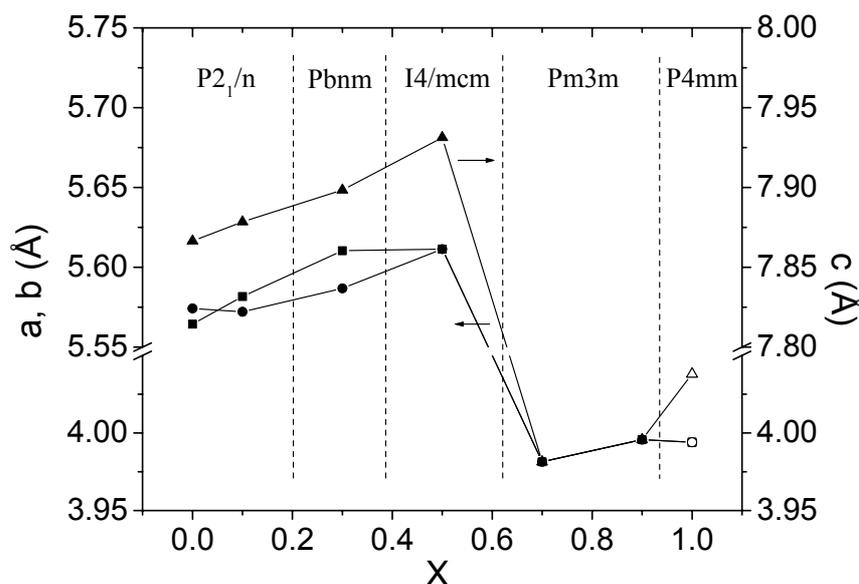


Figura 4.23 - Parâmetros da célula das composições do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ em função do conteúdo de x (a – quadrados, b – círculos, c – triângulos). Símbolos a cheio – trabalho presente, abertos – ficha JCPDS-ICDD N°5-626. As linhas verticais a tracejado estão presentes apenas como guias não representando a composição exacta a que ocorrem as transições de fase.

Resumindo, as transformações da estruturais dos cerâmicos dieléctricos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (LMT) – $x\text{BaTiO}_3$ (BT) [$0 \leq x \leq 0.9$] foram estudadas através do uso da análise de Rietveld dos dados obtidos por difracção por raios-X dos pós. O $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ e o BaTiO_3 formaram uma solução sólida para toda a gama de composições estudadas, apresentando alterações estruturais graduais ao longo da solução sólida. O aumento do conteúdo de BaTiO_3 resulta na seguinte sequência de transformações estruturais: $\text{P}2_1/\text{n}$ ($a^-a^+c^+$, ordenado no sítio B) \rightarrow Pbnm ($a^-a^+c^+$) \rightarrow $\text{I}4/\text{mcm}$ ($a^0a^0c^-$) \rightarrow $\text{Pm}3\text{m}$ ($a^0a^0a^0$), as quais correspondem à aproximação a uma estrutura cúbica não distorcida. Estas transformações estruturais estão relacionadas com o desaparecimento da ordem do catião do sítio B ($x > 0.1$), com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio ($x > 0.3$) e com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio ($x > 0.5$), respectivamente. O volume reduzido da célula unitária aumenta gradualmente com o aumento de x de acordo com a substituição do La^{3+} (1.36Å) pelo Ba^{2+} (1.61Å) de raio iónico maior, apesar de ocorrer simultaneamente a substituição do catião Mg^{2+} (0.72Å) pelo catião Ti^{4+} (0.605Å) que é mais pequeno.

De modo a confirmar os resultados estruturais, obtidos através da análise de Rietveld efectuada sobre os resultados da difracção de raios-X, recorreu-se à microscopia electrónica de transmissão (MET). No caso do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{BaTiO}_3$ o estudo efectuado por microscopia electrónica de transmissão não se limitou apenas à composição que exhibia um $\tau_f \approx 0$ ($x = 0.5$), tendo-se optado por estudar todas as composições que apresentavam alterações estruturais, ou seja, $x = 0.3, 0.5$ e 0.7 . As figuras 4.24a-c apresentam os padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico) das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ onde $x = 0.3, 0.5$ e 0.7 . Em todos os padrões de difracção, as reflexões mais intensas podem ser indexadas de acordo com uma estrutura perovskítica simples ($a \approx 0.4$ nm). Nas figuras 4.24a e b, observam-se as reflexões da super-rede para as posições $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$), consistentes com a presença da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Para estas composições não são visíveis reflexões da super rede para as posições $\frac{1}{2}\{h00\}$ ($\frac{1}{2}\{oee\}$) as quais corresponderiam ao deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A (La,Ba). Para a amostra com $x = 0.7$ não se observaram qualquer reflexões da super-rede (figura 4.24c), o que está de acordo com os dados obtidos na DRX uma vez que esta composição apresenta uma estrutura cúbica.

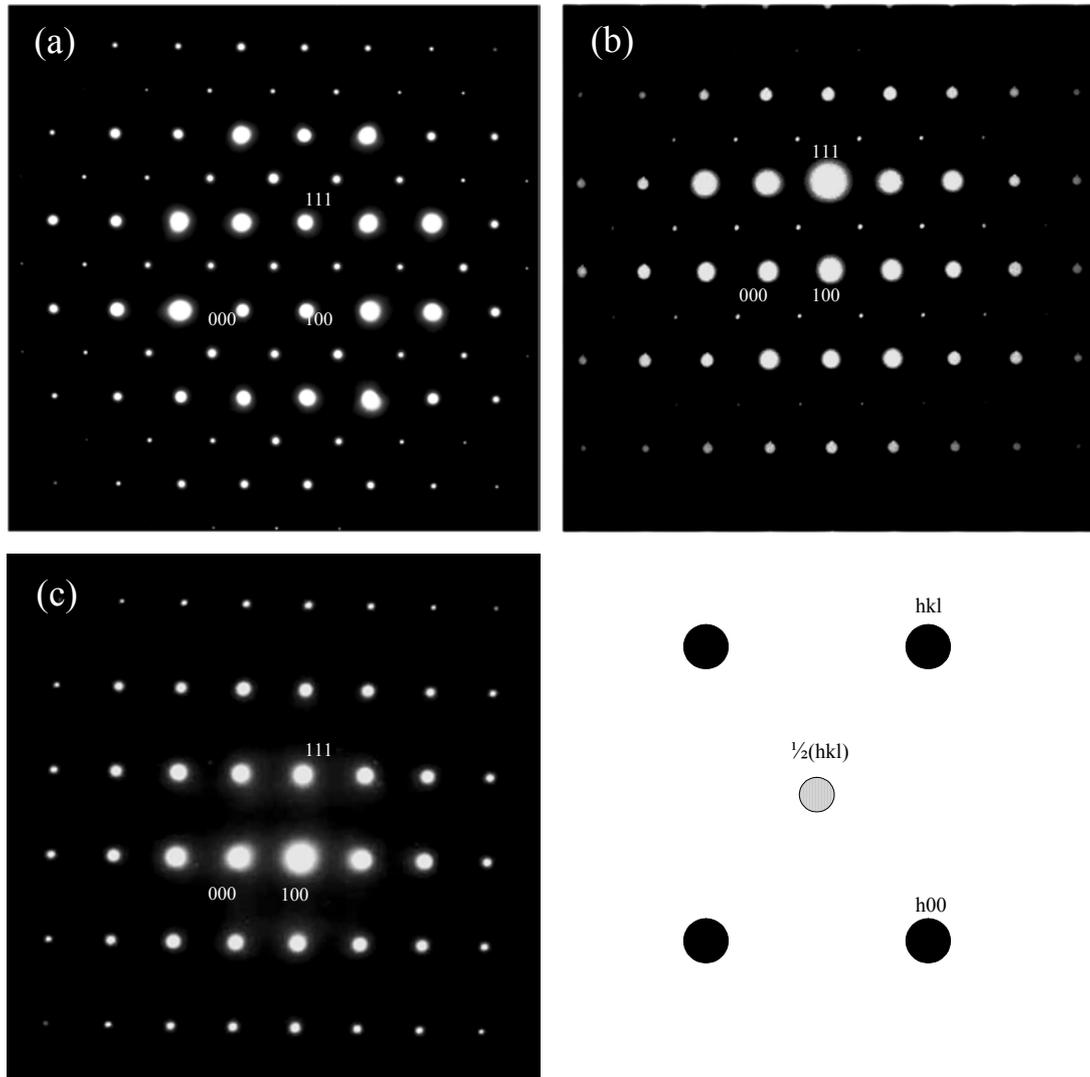


Figura 4.24a–c - Padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP's) $\langle 110 \rangle_p$ (onde p denota o arranjo pseudocúbico) dos grãos das amostras do sistema (1-x)LMT-xBT onde x = (a) 0.3; (b) 0.5 e (c) 0.7. O esquema apresenta a indexação num arranjo pseudocúbico.

As figuras 4.25a-c apresentam os padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 111 \rangle_p$ dos grãos de amostras do sistema (1-x)LMT-xBT com x = 0.3, 0.5 e 0.7. As reflexões mais intensas, em todos os padrões de difracção, podem ser indexadas de acordo com uma estrutura perovsquítica simples ($a \approx 0.4$ nm). Para x = 0.3 (figura 4.25a), as reflexões do tipo $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{eeo\}$) são fracas e difusas (setas), sugerindo que a amplitude e o comprimento de correlação das regiões com rotação em fase dos octaedros de oxigénio é pequena. Este efeito é confirmado na figura 4.26 a qual mostra o padrão de

difracção de electrões segundo o eixo de zona $\langle 001 \rangle$ de um grão com $x = 0.3$. Segundo este eixo de zona as reflexões $\frac{1}{2}\{hk0\}$ ($\frac{1}{2}\{oee\}$) são também fracas e difusas (setas). Para $x = 0.5$ e 0.7 , não se observaram quaisquer reflexões segundo o eixo de zona $\langle 111 \rangle$, figuras 4.25b e c.

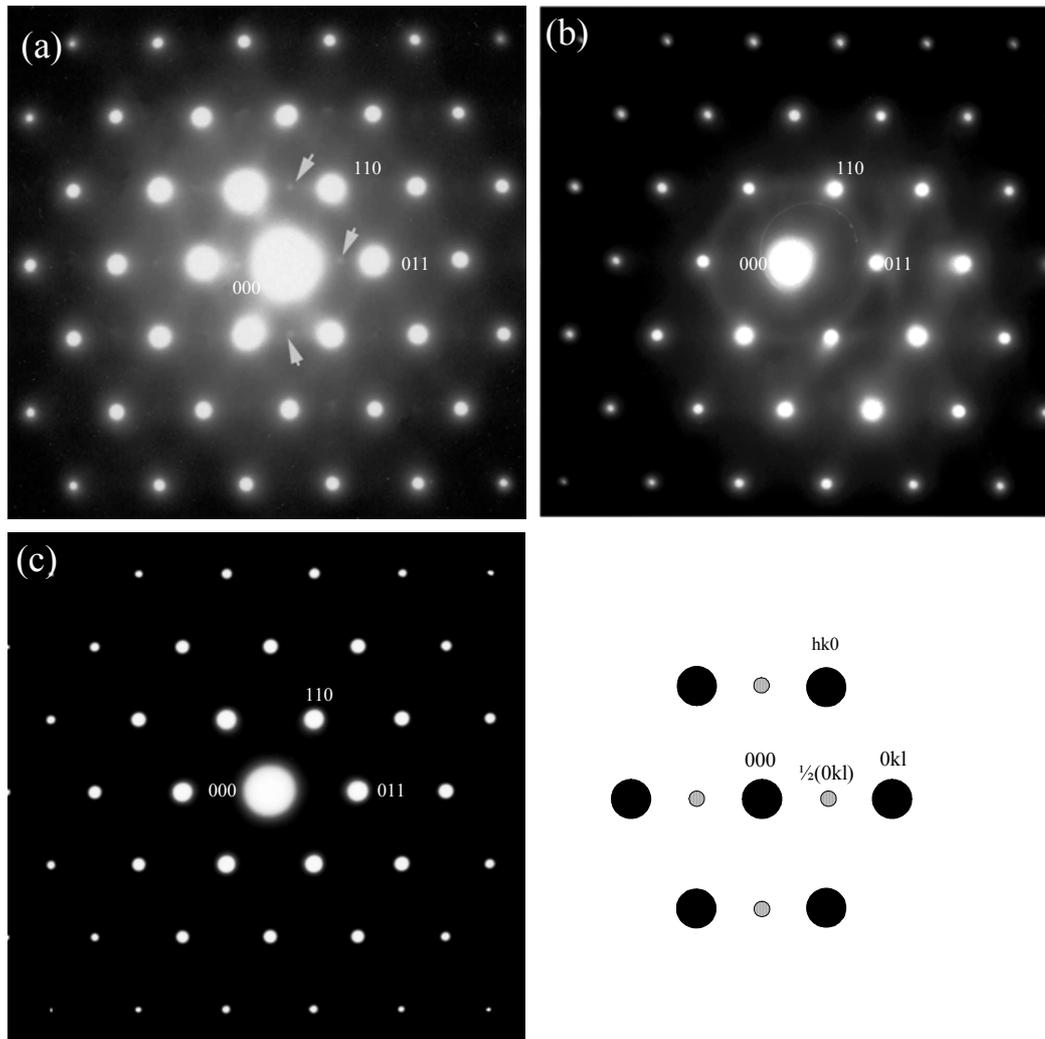


Figura 4.25a-c - Padrões de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP's) $\langle 111 \rangle_p$ dos grãos das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$, onde $x =$ (a) 0.3; (b) 0.5 e (c) 0.7. As reflexões que aparecem para as posições $\frac{1}{2}$ são devidas a rotações em fase dos octaedros de oxigénio. Reflexões fracas, resultantes a rotação dos octaedros em fase, têm setas na figura 4.25a.

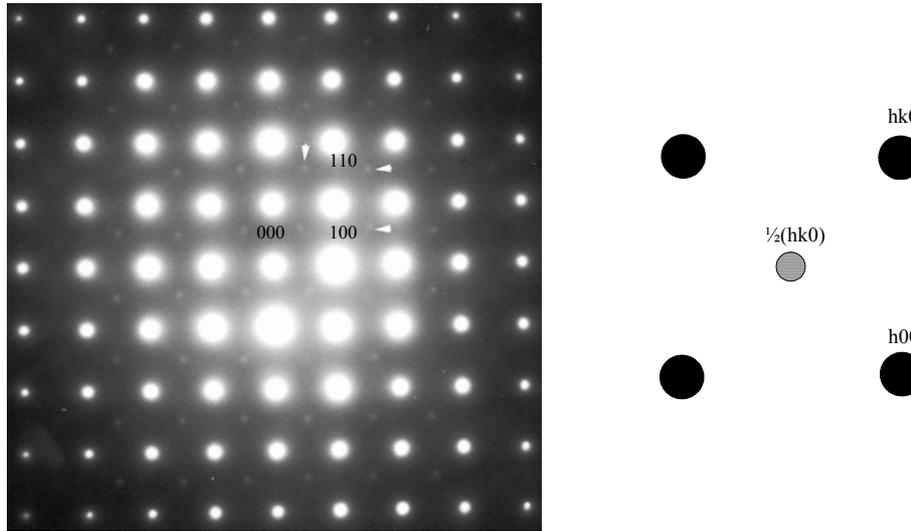


Figura 4.26 - Padrão de difracção de electrões segundo o eixo de zona (ZADP) $\langle 001 \rangle_p$ onde $x = 0.3$. Ao lado encontra-se a indexação pseudocúbica. As reflexões para as posições $\frac{1}{2}$ resultam da rotação em fase dos octaedros de oxigénio.

A figura 4.27a-c apresenta imagens, obtidas por microscopia electrónica de transmissão em campo escuro (“*dark-field*”), de grãos de amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com $x = 0.3, 0.5$ e 0.7 . As imagens 4.27a e b foram obtidas usando uma reflexão $\frac{1}{2}\{hkl\}$ e a imagem 4.27c uma reflexão fundamental da perovskite, com o feixe de electrões paralelo ao eixo de zona $\langle 110 \rangle_p$. Nas figuras 4.27a-b, observam-se defeitos planares, tal como para o LMT, os quais exibem um contraste tipo “tiras”, consistente com a presença de fronteiras de domínios em anti-fase ou com translação. Na imagem da amostra com $x = 0.3$, observa-se uma fronteira entre domínios em anti-fase (seta na figura 4.27a), conjuntamente com os domínios ferroelásticos tipo “serrilha”. Na amostra com $x = 0.5$ (figura 4.27b), e apesar de as intensidades das reflexões da super-rede serem relativamente fortes, as fronteiras dos domínios em anti-fase dividem-se em regiões com rotação dos octaedros de oxigénio bastante mais pequenas do que para as amostras deste sistema com $x = 0$ ou 0.3 . Ao contrário do observado para os sistemas $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ e $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($x = 0.5$), as fronteiras entre os domínios em anti-fase são largas e os domínios são pequenos. Não se observou a presença de defeitos planares para a amostra com $x = 0.7$ (figura 4.27c), o que é consistente com uma estrutura cúbica não distorcida ($a^0a^0a^0$).

Em resumo, pode-se concluir que as alterações de simetria, evidentes nos padrões de difração de electrões, estão de acordo com as sugeridas através da difração de raios-X.

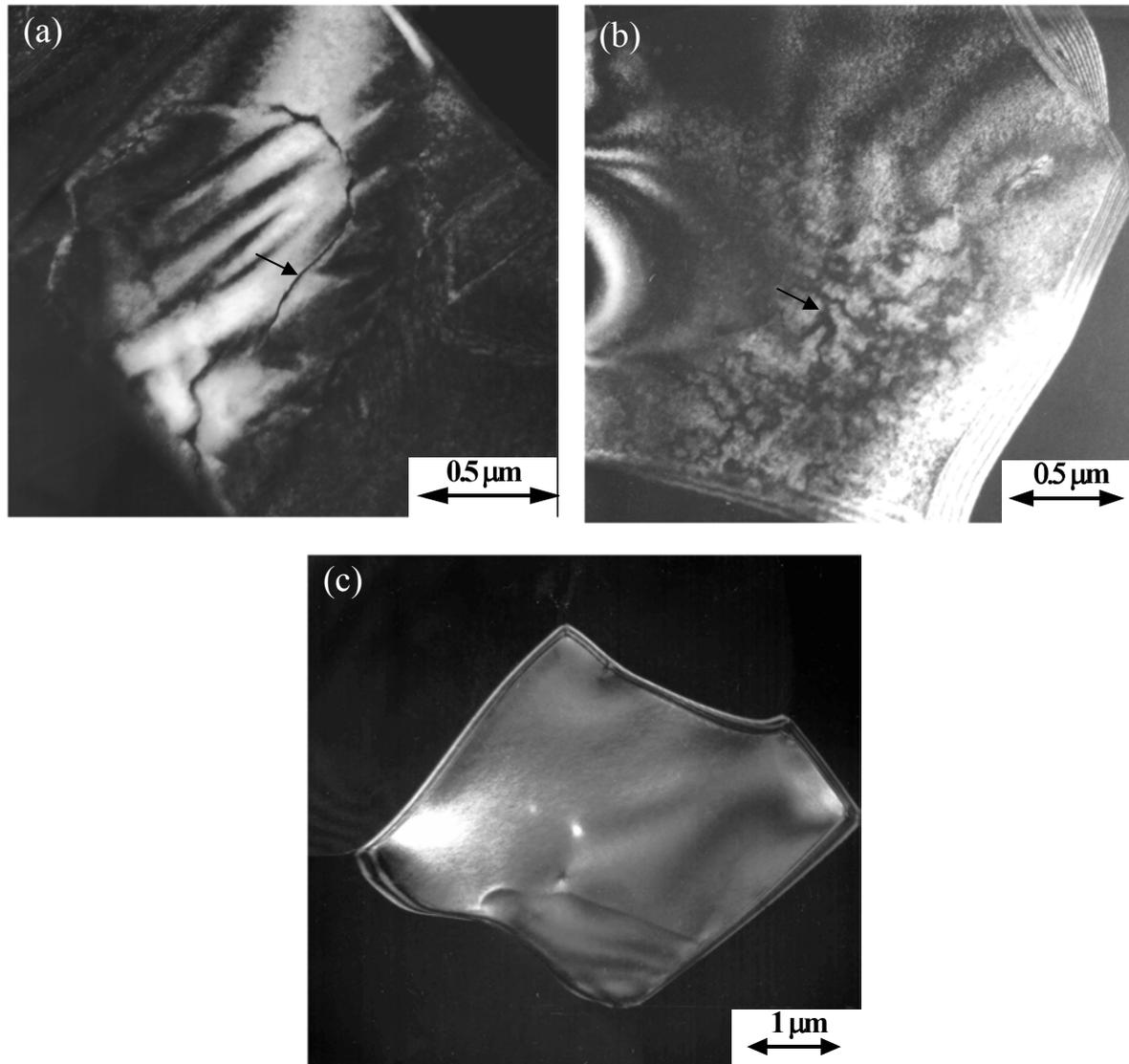


Figura 4.27a-c - Imagens em campo escuro (“*dark field*”) de grãos de amostras do sistema (1-x)LMT-xBT onde x = (a) 0.3; (b) 0.5 e (c) 0.7. As figuras a-b foram obtidas usando reflexões $\frac{1}{2}\{hkl\}$ ($\frac{1}{2}\{ooo\}$) associadas com a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigênio. A figura 4.27c foi tirada usando uma reflexão fundamental da perovskite. As APB’s têm setas.

4.1.3. Conclusões

A variação das características estruturais das soluções sólidas (1-x)LMT-xAT [A = Ca, Sr e Ba] foi analisada em detalhe através da difracção de raios-X e da microscopia electrónica de varrimento (MET).

Na tabela 4.12 encontra-se um resumo das alterações estruturais (analisadas de acordo com o método de Glazer [17,18]) que ocorrem, para estes três sistemas, à medida que o valor de x aumenta.

Tabela 4.12 – Alterações estruturais dos sistemas (1-x)LMT-xAT (A = Ca, Sr e Ba).

<i>Composição</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Ordenação catiónica (ooo)</i>	<i>Deslocamento catiónico (eoo,eoe,oeo)</i>	<i>Rotação em fase (eoo,oeo,ooo)</i>	<i>Rotação em anti-fase (ooo, h+k+l>3)</i>
LMT-CT					
x ≤ 0.1	$P2_1/n (a^- a^- c^+)$	x	x	x	x
x > 0.1	$Pbnm (a^- a^- c^+)$		x	x	x
LMT-ST					
x ≤ 0.1	$P2_1/n (a^- a^- c^+)$	x	x	x	x
0.1 < x ≤ 0.3	$Pbnm (a^- a^- c^+)$		x	x	x
0.3 < x ≤ 0.5	$Pbnm (a^- a^- c^+)$			x	x
0.5 < x ≤ 0.7	$Imma (a^- a^- c^0)$				x
x > 0.7	$I4/mcm (a^0 a^0 c^-)$				x
LMT-BT					
x ≤ 0.1	$P2_1/n (a^- a^- c^+)$	x	x	x	x
0.1 < x ≤ 0.3	$Pbnm (a^- a^- c^+)$			x	x
0.3 < x ≤ 0.5	$I4/mcm (a^0 a^0 c^-)$				x
x > 0.5	$Pm3m(a^0 a^0 a^0)$				

Ao longo da solução sólida entre o LMT e o CT a principal alteração, em termos estruturais, que ocorre é o desaparecimento da ordenação catiónica para x>0.1. Nos outros dois sistemas (LMT-ST e LMT-BT) a estrutura vai-se tornando menos distorcida à medida que o conteúdo de x aumenta e a ordenação química, entre os catiões de Mg e de Ti, desaparece para composições com x > 0.1. As outras transformações estruturais, que ocorrem à medida que o valor de x aumenta, são ligeiramente diferentes para cada um dos sistemas.

Reaney *et al.* [124,147,150] correlacionaram o sistema de rotação das perovskites complexas baseadas em Ba e Sr com o valor do factor de tolerância (t). De acordo com estes autores [147] os compostos com valores de t entre 1.05 e 0.985 não sofrem, à temperatura ambiente, transições estruturais existindo como fases cúbicas. Para valores de t entre 0.985 e 0.965 os compostos exibem apenas rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e quando $t < 0.965$ apresentam rotação em anti-fase e em fase dos octaedros de oxigénio.

Na figura 4.28 encontra-se a variação do factor de tolerância (t), calculado a partir dos raios iónicos reportados por Shannon [104], em função da composição (x) para os três sistemas em estudo. O tipo de rotação (em fase ou em anti-fase) dos octaedros de oxigénio também está assinalada nesta figura (ver símbolos). A variação de t é muito distinta para estes sistemas, sendo muito pronunciada no caso do sistema LMT-BT e bastante menos acentuada no caso do sistema LMT-CT. No entanto, observa-se um desvio relativamente ao comportamento previsto por Reaney *et al.* [147], desvio este que é tanto mais notório quanto maior é o raio iónico do catião do sítio A. Uma situação idêntica foi relatada por Cho *et al.* [86] para o sistema $(1-x)\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{SrTiO}_3$.

No caso do sistema LMT-CT quase todas as composições apresentam valores de t inferiores a 0.965 (excepto o CT que se encontra muito próximo da fronteira) e, de acordo com Reaney *et al.* [147], deveriam apresentar rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio, o que está de acordo com os resultados obtidos.

No entanto, no caso do sistema LMT-ST a composição com $x = 0.5$ ($t = 0.974$) deveria apresentar apenas rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio exibindo contudo, apesar de pouco intensas, reflexões relacionadas com a rotação em fase dos octaedros de oxigénio. A composição com $x = 0.9$ deveria ser cúbica mas apresenta rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio.

Alguns dos cerâmicos do sistema LMT-BT também apresentam alguns desvios relativamente ao proposto pelo trabalho de Reaney *et al.* [147]. A composição com $x = 0.3$ possui, de acordo com os dados da difracção de raios-X, o sistema de rotação $\bar{a}^+a^-c^+$ (Pnma) mas dado que o factor de tolerância é 0.98 deveria apresentar apenas a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. A amostra com $x = 0.5$ ($t \approx 1$) não deveria exibir qualquer tipo de rotação dos octaedros de oxigénio, no entanto, e segundo os resultados da DRX apresenta rotação em anti-fase dos mesmos ($I4/mcm, a^0a^0c^-$).

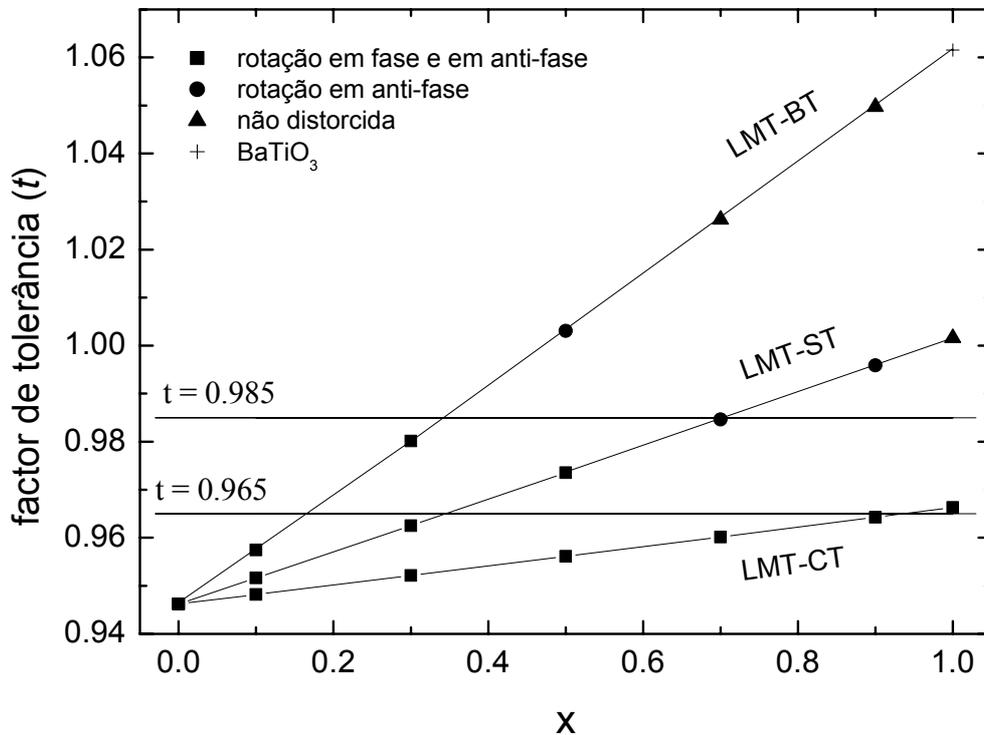


Figura 4.28 – Variação do factor de tolerância (t) com a composição para os três sistemas $(1-x)\text{LMT}-x\text{AT}$ [$A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba] em análise, onde (■) rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio; (●) rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio; (▲) não distorcida e (+) BaTiO_3 . (As linhas a cheio – fronteiras de acordo com Reaney *et al.* [147]).

Para compreender estes desvios, relativamente ao verificado por Reaney *et al.* [147] para perovskites baseadas em Ba e Sr, há que ter em conta que nas soluções sólidas o valor calculado para t é um valor médio. Na realidade os factores de tolerância variam, em cada amostra, de célula unitária para célula unitária de acordo com a distribuição dos cátions do sítio A e B. Por exemplo, no caso específico do sistema LMT-BT, o ião La^{3+} (1.36 Å) é bastante mais pequeno do que o Ba^{2+} (1.61 Å), não sendo despropositado esperar o agrupamento de iões provocado não só pela diferença do seu tamanho iónico mas também pela diferença da carga dos iões do sítio B. O facto de se terem observado, para a amostra com $x = 0.5$, fronteiras dos domínios em anti-fase muito interrompidas (figura 4.27b), pode ser uma manifestação deste efeito. Nestas amostras os domínios com rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio (figura 4.27b) são muito mais pequenos do que os

apresentados pelo LMT (figura 4.6a) e pela composição com $x = 0.3$ (figura 4.27a), pelo que é postulado que regiões com uma elevada concentração de La^{3+} incentivam a rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio. Esta interdependência é diminuída por regiões ricas em Ba^{2+} mas o modo, tipo "roda dentada", segundo o qual ocorre a propagação da rotação dos octaedros de oxigénio, não é suficientemente interrompida para evitar uma transição de fase macroscópica durante o arrefecimento até à temperatura ambiente, mesmo que $t \approx 1$. Ou seja, localmente, as regiões ricas em La possuem um valor de t menor do que as ricas em Ba e os nano domínios são suficientemente pequenos para que o acoplamento da rotação dos octaedros não seja retardado pelas regiões ricas em Ba as quais possuem um t elevado. O resultado disto é que a temperatura do início da rotação de fase é mais elevada ou que a rotação está presente, à temperatura ambiente, para valores do factor de tolerância maiores ($t > 1$, como por exemplo no 0.5LMT-0.5BT). Para $x > 0.5$, a concentração de Ba^{2+} no sítio A é suficiente para evitar o acoplamento das rotações dos octaedros de oxigénio através da rede, tendo-se neste caso uma estrutura não distorcida. Estes argumentos, baseados na heterogeneidade das amostras a qual leva à formação de nano-domínios na rede, induzidos pela diferença de carga e de raio iónico entre os diversos cations presentes parecem válidos para justificar a diferença de alguns dos compostos preparados neste trabalho, relativamente ao apresentado por Reaney *et al.* [147] (linhas a cheio na figura 4.28).

A presença, nestes três sistemas, de alterações estruturais substancialmente diferentes com a composição torna interessante a tentativa de correlacionar a variação das propriedades dieléctricas com a estrutura cristalina.

4.2. Propriedades dieléctricas

As três propriedades que condicionam a aplicação dos cerâmicos dieléctricos à frequência das microondas são a *perda dieléctrica* ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon' \approx 1/Q$, sendo Q o *factor de qualidade*), a *constante dieléctrica* (ϵ_r) e o *coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura* (τ_f). A constante dieléctrica (ϵ_r) do material determina o tamanho do ressonador dieléctrico pois, para a mesma frequência de ressonância, quanto mais elevada for menor será o tamanho do mesmo. A perda dieléctrica ou o factor de qualidade (Q) é uma medida directa da capacidade que o corpo ressonante tem para filtrar com eficácia uma determinada frequência, ou seja, um valor de Q elevado (perda dieléctrica reduzida) é fundamental para se conseguirem ressonadores com elevada eficiência e selectividade. A estabilidade térmica do ressonador é dada pelo coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f). Para que estes elementos sejam termicamente estáveis, ou seja, para que a frequência de ressonância não se altere com a variação da temperatura ambiente, é necessário que o seu valor seja muito próximo de zero [11].

Os cerâmicos densos, homogéneos e monofásicos dos vários sistemas em estudo, obtidos como descrito nos capítulos 2 e 3, foram caracterizados dielectricamente, em termos de Q , ϵ_r e τ_f na região de frequências das microondas (10^9 - 10^{10} Hz) e das radiofrequências (10^2 - 10^6 Hz).

A perda dieléctrica resulta da interacção da radiação electromagnética com a estrutura do sólido pelo que depende desta e das imperfeições que contém. As contribuições para a perda dieléctrica assumem importâncias relativas diferentes consoante a frequência do campo aplicado. A perda dieléctrica na gama de frequências das microondas pode ser classificada como sendo de carácter intrínseco ou extrínseco, representando a primeira o mínimo de perdas que se podem esperar para um determinado material, independentemente das condições de processamento e da sua microestrutura. Assim, as perdas de carácter intrínseco existem mesmo numa rede perfeita estando relacionadas com a anarmonicidade dos seus modos de vibração. As perdas de carácter extrínseco estão relacionadas com os mecanismos dependentes das imperfeições da rede, tais como defeitos (lacunas, deslocações, impurezas), desordens estruturais ou microestrutura (defeitos de processamento, porosidade, segundas fases). Na região de

frequências do infravermelho (10^{12} - 10^{13} Hz) as contribuições de carácter intrínseco para a perda dieléctrica desempenham um papel fundamental por serem muito mais fortes do que as de carácter extrínseco [49,52]. Como foi referido na introdução (secção 1.2.2.1) tem havido várias tentativas para utilizar a espectroscopia na região do infravermelho para caracterizar as propriedades dieléctricas de diversos materiais na região das frequências das microondas, nomeadamente com o objectivo de compreender as várias contribuições ou mecanismos que regem a perda dieléctrica a estas frequências (10^9 - 10^{10} Hz). Em princípio, conhecido o ajuste do espectro de reflectividade, é possível calcular o valor das perdas de carácter intrínseco, na região de frequência das microondas, a partir dos resultados obtidos na região do infravermelho. De facto, têm-se efectuado com sucesso em vários materiais [40-46], cálculos do valor da permitividade e da perda dieléctrica à frequência das microondas a partir dos dados obtidos no infravermelho longínquo. Neste trabalho tentou-se, através desta metodologia, conhecer a influência dos diversos contributos para a permitividade e para a perda dieléctrica dos cerâmicos baseados no LMT (tabela 2.4). Para tal efectuou-se a espectroscopia, em modo de reflexão, na região de frequências do infravermelho para todos os compostos em estudo. Estes espectros foram ajustados com o modelo do produto ou modelo dos quatro parâmetros [67], como foi referido anteriormente (secção 2.4.3.3).

4.2.1. $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$

Os cerâmicos de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ foram caracterizados dielectricamente na gama de frequências das microondas, da radiofrequência e através da espectroscopia na região do infravermelho.

O factor de qualidade (Q), medido à frequência das microondas, dos cerâmicos de LMT preparados neste trabalho é de 16110, para uma frequência de ressonância (f_0) de 7.10 GHz. Estes cerâmicos, após optimização, apresentam um factor de qualidade, expresso em termos do produto $Q \cdot f_0$, de 114312 GHz, valor este que é superior ao relatado previamente por outros autores [28,172,192]. O facto de se ter recorrido a uma síntese por via química, e não à convencional mistura de óxidos, pode explicar o facto de se terem conseguido obter cerâmicos com menores perdas dieléctricas. Por exemplo, Cho *et al.* [79] prepararam cerâmicos do sistema $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ por mistura de óxidos e por via química (método de Pechini) tendo observado que as amostras

preparadas pelo segundo método não possuíam segundas fases e exibiam excelentes propriedades dielétricas. Esta diferença foi atribuída à elevada homogeneidade química conseguida nos pós obtidos pelo método de Pechini [114,169].

A permitividade relativa (ϵ_r) dos cerâmicos de LMT medida na gama de frequências das microondas e das radiofrequências foi de 27.6 e de 26.3, respectivamente. Estes valores exibem um bom acordo entre si (a variação é inferior a 5%), sendo consistentes com os reportados por outros autores [28,172,192] para o composto em estudo.

O coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) dos cerâmicos de LMT foi medido directamente na gama de frequências das microondas, apresentando-se na figura 4.29 a variação da frequência de ressonância com a temperatura entre 260 e 320K. Nesta figura pode-se observar que a sua variação é linear e que o valor de τ_f é de -81 ppm/K, o qual está de acordo com o relatado por outros autores para este composto [28,172,192].

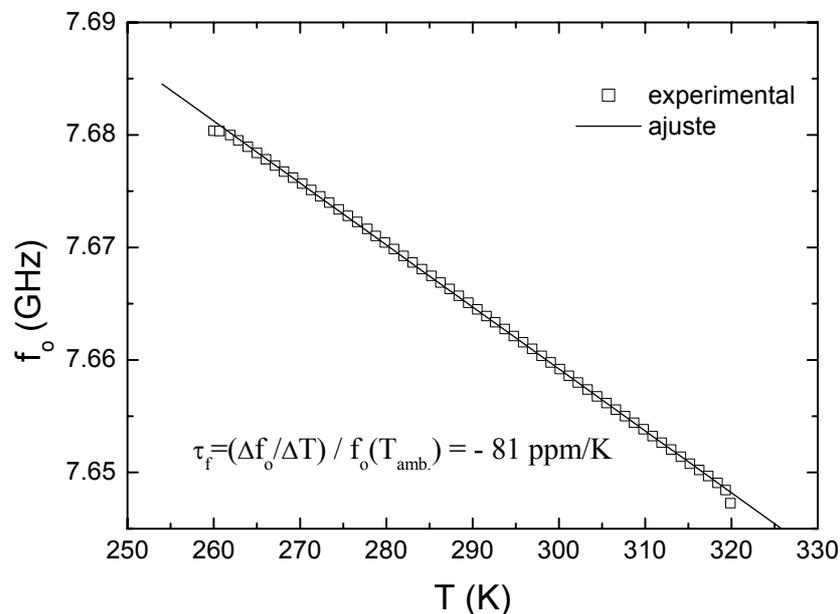


Figura 4.29 - Variação da frequência de ressonância (f_0) com a temperatura dos cerâmicos de LMT.

Uma vez que a permissividade relativa dos cerâmicos de LMT medida a 1MHz varia linearmente com a temperatura (300 - 400K) (figura 4.30), também é possível calcular, através do ajuste linear dos resultados obtidos, o valor do coeficiente de temperatura da permissividade relativa (τ_ϵ). O valor de τ_f pode então ser determinado através da equação $\tau_f = - [\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L]$ [124] desde que se conheça o valor do coeficiente de expansão térmica linear (α_L). Uma vez que para este tipo de materiais perovsquíticos o valor de α_L se situa entre 9-12 ppm/K [124] assumiu-se para este caso o valor de 10 ppm/K. O valor de τ_f calculado à frequência de 1 MHz é de -88 ppm/K, o qual é bastante semelhante ao medido directamente à frequência das microondas. O facto de os valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância serem semelhantes à frequência das microondas e à radiofrequência foi também verificado por outros autores [193], o que poderá indicar que o τ_f é independente da frequência de medida.

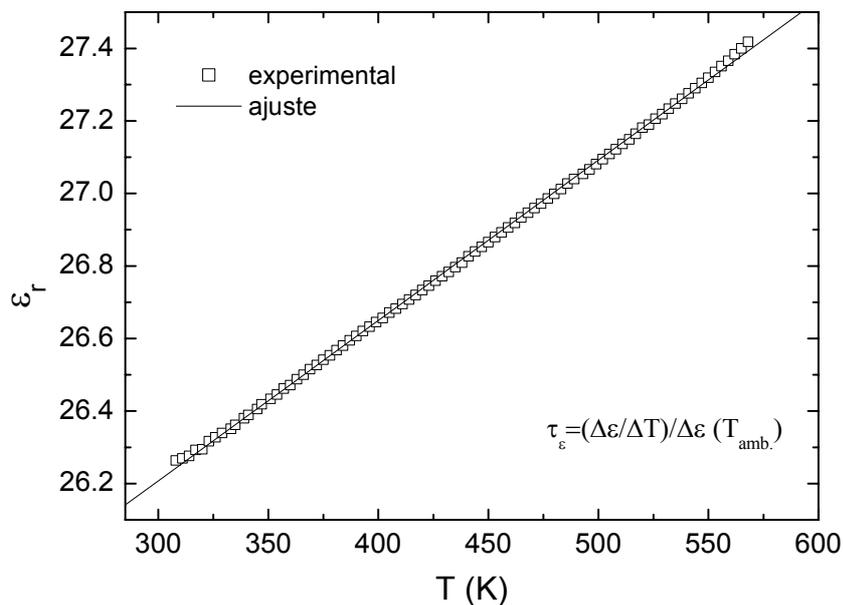


Figura 4.30 - Dependência da permissividade relativa (ϵ_r) com a temperatura para os cerâmicos de LMT medida a 1MHz.

O espectro de reflectividade na região do infravermelho do $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ encontra-se na figura 4.31. Não se apresenta a parte do espectro para valores para frequências superiores a 1000 cm^{-1} dado que, acima deste valor, não se observaram bandas de reflexão, embora o ensaio tenha decorrido até 4000 cm^{-1} . De modo a obter a função dieléctrica complexa o espectro foi ajustado com o modelo dos quatro parâmetros [67] (figura 4.31 – linha), tendo-se observado um desvio entre os resultados experimentais e o ajuste efectuado na zona das baixas frequências ($<100\text{ cm}^{-1}$).

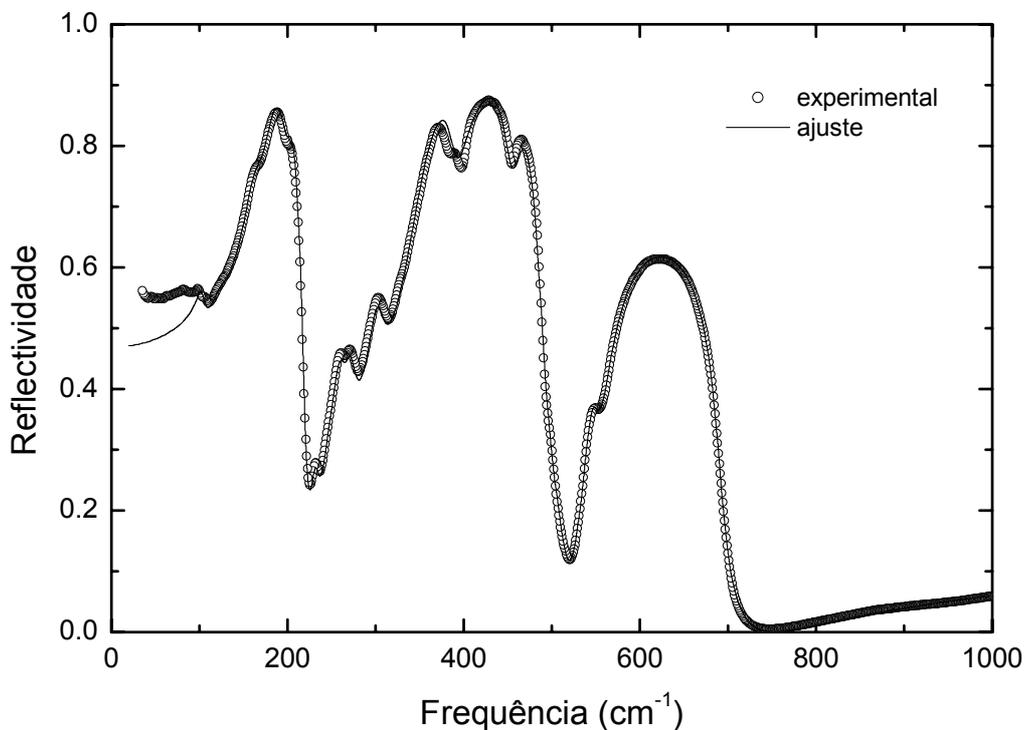


Figura 4.31 - Espectro de reflectividade, com o respectivo ajuste, do cerâmico de LMT.

De modo a que a avaliação da função dieléctrica fosse mais precisa e dado que os cerâmicos de LMT se tornavam transparentes para frequências inferiores a 100 cm^{-1} efectuaram-se também medidas em modo de transmissão. A figura 4.32a apresenta os espectros de transmissão e de reflexão obtidos a frequências mais baixas ($<100\text{ cm}^{-1}$). A função dieléctrica complexa foi avaliada directamente a partir dos dados obtidos,

encontrando-se os espectros de ϵ' e ϵ'' na figura 4.32b. As componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da função dielétrica, deduzidas a partir do ajuste da reflectividade, foram então restringidas de modo a reproduzir o comportamento observado abaixo de 100 cm^{-1} (figura 4.32b - linhas). Os desvios observados no ajuste dos dados da reflectividade da amostra de LMT para baixas frequências (figura 4.31) resultam então da supressão de contribuições secundárias para a reflectividade devidas à transparência da amostra. A componente real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da função dielétrica do LMT, calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho, encontram-se na figura 4.33 e os valores dos parâmetros do ajuste na tabela 4.13. A maior contribuição, para as frequências mais baixas, advém do terceiro modo de vibração observado no espectro (tabela 4.13).

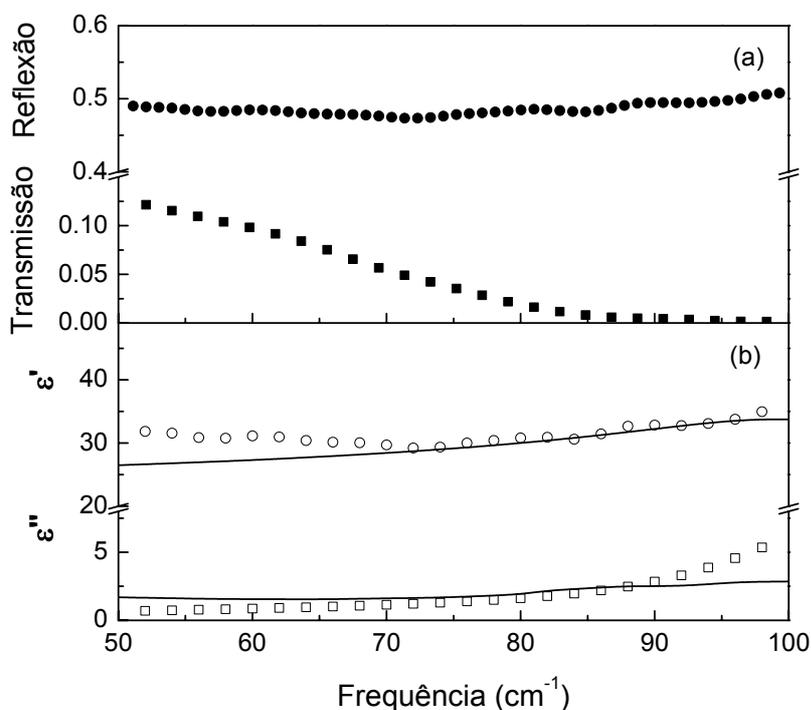


Figura 4.32 - (a) Espectros para frequências inferiores a 100 cm^{-1} da amostra de LMT (espessura $220\text{ }\mu\text{m}$); Reflexão (●) e transmissão (■); (b) Parte real (○) e imaginária (□) da função dielétrica calculada directamente a partir dos dados de transmissão e reflexão (pontos) e do ajuste do espectro (linhas).

Tabela 4.13 – Frequências (Ω) e parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos de LMT deduzidos a partir do ajuste dos dados de reflexão.

j	Modo transversal (TO)			Modo longitudinal (LO)	
	Ω_{TO_j} (cm^{-1})	γ_{TO_j} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_{TO_j}$	Ω_{LO_j} (cm^{-1})	γ_{LO_j} (cm^{-1})
1	103.4	9.7	1.0352	104.7	11.0
2	127.0	20.8	0.7680	128.0	21.8
3	160.1	19.7	10.4916	171.4	32.2
4	177.4	20.9	3.9319	199.5	10.9
5	200.3	10.1	0.1316	220.8	12.4
6	232.4	10.8	0.1144	234.5	10.8
7	260.1	16.9	0.7097	265.3	15.5
8	270.1	13.1	0.2352	274.1	21.4
9	300.5	17.2	0.6733	305.7	24.6
10	348.1	36.7	5.0155	389.7	24.8
11	393.6	30.2	0.3625	453.8	24.5
12	456.9	25.0	0.0674	491.9	30.2
13	505.6	54.0	0.0747	514.8	25.6
14	543.5	22.8	0.3166	550.7	19.2
15	556.8	39.6	0.3013	691.1	20.2

$\epsilon_\infty = 4.354$

É possível prever o número de modos de vibração activos, presentes no espectro de reflexão, através da análise da estrutura cristalográfica do material. O LMT apresenta uma estrutura monoclinica ($P2_1/n$, $Z = 4$), a qual foi descrita em detalhe na secção 4.1.1. A análise do factor de grupo [194] indica a seguinte decomposição para a representação vibracional no centro da zona de Brillouin:

$$\Gamma = 12A_g + 12B_g + 17A_u + 16B_u,$$

Os modos activos no infravermelho são os A_u e os B_u , pelo que o número de modos presentes deveria ser de 33 ($17A_u + 16B_u$). A análise detalhada do espectro deste material revelou a presença de apenas 15 modos activos. No entanto, há que ter em conta a anisotropia da reflectância, que existe no caso dos materiais cerâmicos, a qual pode conduzir a um alargamento efectivo dos modos de vibração e à diminuição da sua intensidade em termos absolutos. Então os modos A_u e B_u podem não estar resolvidos e o número de modos efectivos para o caso do LMT deveria ser de 17. Assim sendo, o número

de modos detectados experimentalmente (15) é compatível com a simetria monoclinica observada através da análise efectuada por difracção de raios-X.

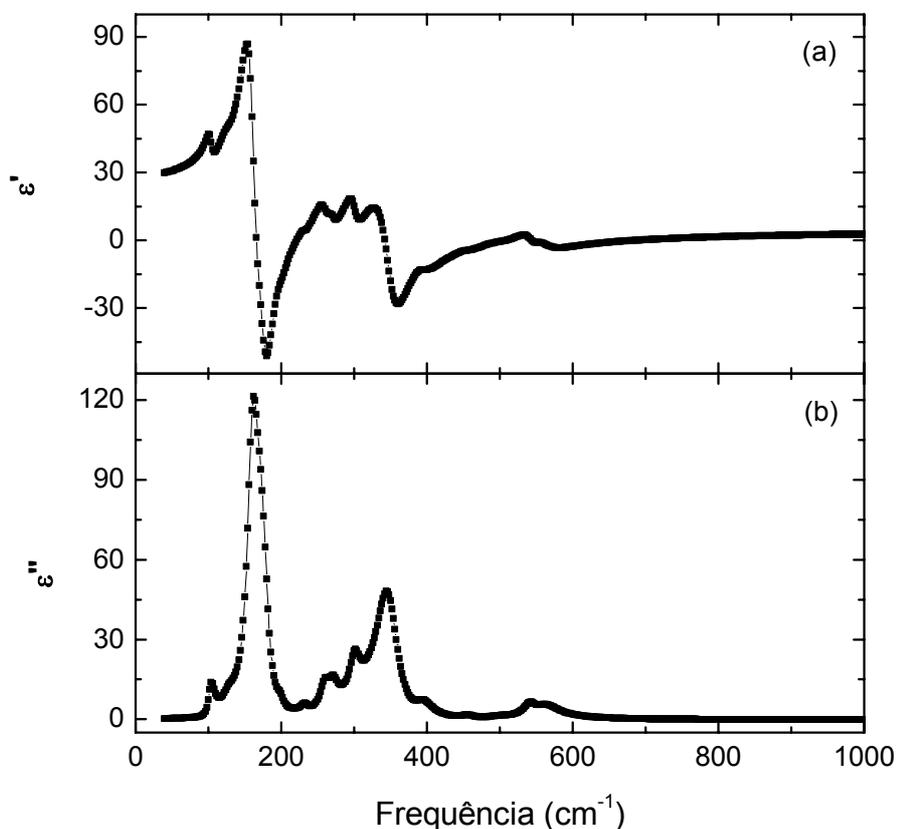


Figura 4.33 – Componente real (a) e imaginária (b) da função dieléctrica do LMT calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

O ajuste dos dados da espectroscopia no infravermelho permite avaliar a contribuição dos fonões da rede para a resposta dieléctrica à frequência das microondas. Os valores de ϵ' e ϵ'' , calculados para a frequência das microondas ($\nu=0.265 \text{ cm}^{-1}$, 7.8GHz), podem ser comparadas com os medidos directamente nessa gama de frequências. O rigor dos resultados obtidos é afectado principalmente pela precisão dos parâmetros utilizados no ajuste dos modos de frequência mais baixa. Uma vez que os materiais são policristalinos as bandas de reflectividade resultam de cristalites orientadas de forma aleatória, logo, os parâmetros usados no ajuste não podem ser atribuídos a características dos modos puros da rede. Isto representa muitas vezes uma grande limitação à precisão do

cálculo dos valores de ϵ'' dado que os coeficientes de amortecimento atribuídos aos modos efectivos não são muito precisos. Pelo contrário, as frequências dos fonões ópticos transversais e longitudinais são determinadas com um grau de precisão que permite geralmente uma boa avaliação da resistência dieléctrica dos modos polares. Assim, os valores calculados para ϵ' , à frequência das microondas, a partir dos dados da espectroscopia no infravermelho dão boas estimativas para a permitividade nesta gama de frequências.

Os valores obtidos para a permitividade relativa (ϵ_r), medida na gama de frequências das microondas e das radiofrequências e calculada a partir dos espectros no infravermelho, foram de 27.6, 26.3 e 28.5, respectivamente, pelo que se pode concluir que apresentam um acordo relativamente bom entre si.

No que diz respeito ao factor de perda dieléctrica (parte imaginária da função dieléctrica, ϵ'') os valores medidos directamente à frequência das microondas ($\epsilon'' = \epsilon'/Q$) e calculados para esta gama de frequências a partir dos dados da espectroscopia do infravermelho são coincidentes sendo o seu valor de 0.002. Devido a esta igualdade, pode-se concluir que para os cerâmicos de LMT preparados neste trabalho, as perdas à frequência das microondas são essencialmente de carácter intrínseco e devidas a contribuições da rede, tendo sido efectivo o esforço de optimização conseguido pelo processamento por via química em termos de homogeneidade e qualidade dos cerâmicos obtidos. Constituem assim uma base adequada para o estudo das modificações causadas, pela formação das soluções sólidas com outros titanatos, em termos de estrutura e propriedades dieléctricas.

4.2.2. Sistemas $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{ATiO}_3$ (A = Ca, Sr e Ba)

4.2.2.1. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{CaTiO}_3$

Os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9) foram caracterizados dielectricamente na gama de frequência das microondas, encontrando-se resumidas na tabela 4.14 as condições de sinterização utilizadas, as densidades relativas e as propriedades dielétricas (ϵ_r , τ_f , Q) obtidas.

Tabela 4.14 – Propriedades dielétricas à frequência das microondas dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$.

x	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)	ϵ_r	τ_f (ppm/K)	Q	f_0 (GHz)	$Q \cdot f_0$ (GHz)
0	Ar/1600°C	97	27.6	- 81	16110	7.10	114312
0.1	“	95	29.8	- 70	2438	6.86	16725
0.3	“	99	37.2	- 54	2426	6.32	15322
0.5	“	96	43.2	- 13	2263	5.50	12437
0.7	O ₂ /1500°C	95	62.6	+ 72	7266	5.56	40395
0.9	O ₂ /1350°C	95	102.5	+ 395	4720	4.28	20180

A permitividade relativa dos cerâmicos deste sistema aumenta com o incremento do conteúdo de CaTiO_3 . Pelo contrário, o factor de qualidade, expresso em termos de $Q \cdot f_0$, diminui com o aumento de x atingindo um valor mínimo para $x = 0.5$, exibindo em seguida um aumento. O coeficiente de variação da frequência de ressonância altera-se de negativo para positivo, sendo o valor mais próximo de zero atingido para a composição com $x = 0.5$ (tabela 4.14).

Tal como efectuado para os cerâmicos de LMT, os cerâmicos do sistema LMT-CT foram caracterizados na gama de frequências do infravermelho (figura 4.34) com o intuito de tentar entender a natureza de carácter intrínseco ou extrínseco das perdas dielétricas à frequência das microondas. A análise da evolução da estrutura cristalina efectuada por difracção de raios-X (secção 4.1.2.1) aos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ mostrou que o aumento de x provoca apenas a alteração da simetria da célula unitária de monoclinica ($P2_1/n$; $x \leq 0.1$) para ortorrômbica ($Pbmn$; $x > 0.1$). Esta resulta da perda da ordenação catiónica entre os dois iões do sítio B (Mg^{2+} e Ti^{4+}), não ocorrendo outras alterações estruturais relevantes. Os espectros de reflexão, obtidos por espectroscopia no

infravermelho (figura 4.34), espelham esta quase ausência de alterações estruturais, tendo o ajuste efectuado com o modelo dos quatro parâmetros [67] permitido uma boa descrição dos resultados experimentais obtidos. O número de modos detectados foi de 12 para $x = 0.1$ e 8 para os outros valores de x ($x = 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9), o que está qualitativamente de acordo com as alterações estruturais detectadas por difracção de raios-X.

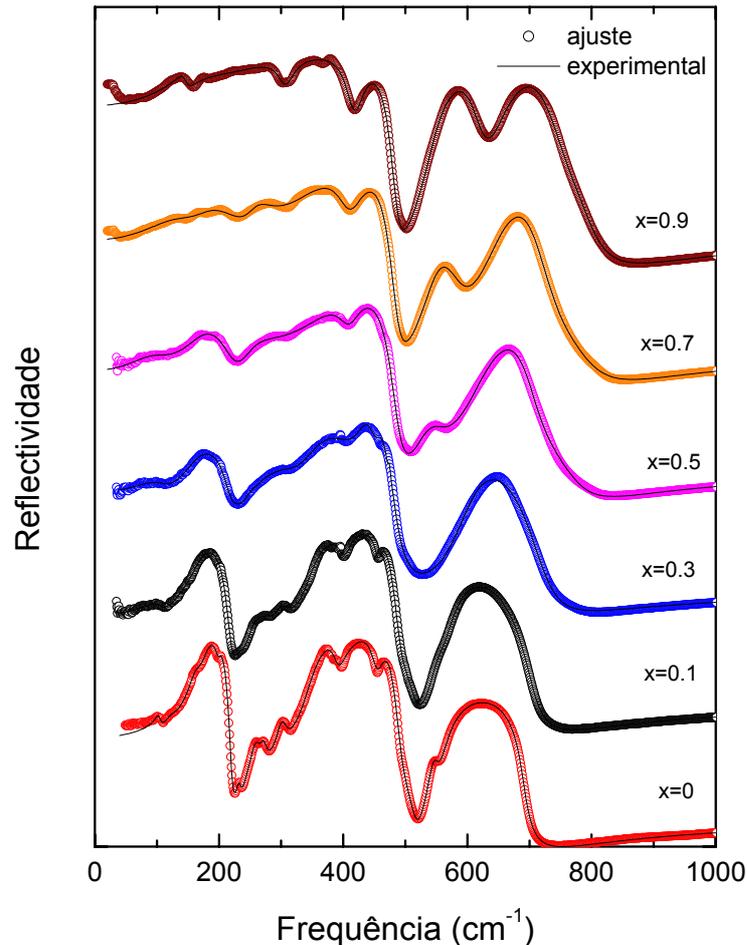


Figura 4.34 - Espectros de reflectividade, com o respectivo ajuste, dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9).

Na tabela 4.15 encontram-se as frequências (Ω), os parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e a força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ deduzidos a partir do ajuste dos espectros de reflexão.

4. Estrutura/propriedades

Tabela 4.15 - Frequências (Ω) e parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xCT deduzidos a partir do ajuste dos dados de reflexão.

j	Modo transversal (TO)			Modo longitudinal (LO)	
	Ω_{TO_j} (cm ⁻¹)	γ_{TO_j} (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon_{TO_j}$	Ω_{LO_j} (cm ⁻¹)	γ_{LO_j} (cm ⁻¹)
0.9LMT-0.1CT					$\epsilon_\infty = 4.354$
1	106.8	35.7	3.089	110.5	31.6
2	168.4	32.9	16.760	219.6	19.7
3	233.2	23.8	0.305	236.7	22.4
4	261.3	30.0	1.502	266.1	23.0
5	270.3	28.8	1.038	284.0	35.2
6	296.3	31.3	0.917	310.4	53.6
7	349.9	42.0	3.892	402.8	26.3
8	406.0	25.5	0.205	456.9	13.1
9	458.0	12.7	0.019	490.0	27.8
10	498.1	44.5	0.058	515.4	33.2
11	548.9	27.9	0.115	553.4	36.2
12	570.8	45.1	0.522	705.1	39.5
0.7LMT-0.3CT					$\epsilon_\infty = 3.981$
1	89.9	72.3	15.439	113.5	109.6
2	169.1	45.5	8.654	223.4	38.5
3	247.0	70.1	0.466	257.8	286.5
4	362.3	140.9	4.277	404.2	23.7
5	405.9	25.8	0.124	486.9	17.4
6	488.8	23.0	0.008	501.8	54.2
7	597.4	76.5	0.832	717.0	99.8
8	722.4	196.3	0.004	733.7	105.5
0.5LMT-0.5CT					$\epsilon_\infty = 4.414$
1	97.8	72.9	15.260	114.1	100.7
2	172.6	60.4	16.353	226.4	52.6
3	249.3	58.0	2.413	289.8	230.9
4	353.1	146.6	3.716	407.8	41.6
5	413.2	42.1	0.271	488.9	35.4
6	533.0	59.7	0.281	554.7	72.7
7	613.0	87.8	0.833	712.9	74.0
8	722.5	160.6	0.034	771.4	80.2
0.3LMT-0.7CT					$\epsilon_\infty = 4.766$
1	130.3	91.7	45.328	171.1	108.8
2	182.8	68.8	6.124	255.6	64.1
3	255.6	41.7	0.000	264.9	198.8
4	335.2	134.0	4.795	408.3	49.4
5	418.0	49.5	0.410	486.6	29.8
6	543.4	48.3	0.658	584.6	72.1
7	633.8	82.6	0.775	730.9	84.4
8	732.7	201.0	0.008	794.8	97.5
0.1LMT-0.9CT					$\epsilon_\infty = 5.006$
1	139.1	68.9	83.552	151.8	30.0
2	154.5	56.6	14.733	263.4	112.3
3	264.9	92.3	0.319	304.3	38.2
4	311.9	40.7	1.001	416.7	35.6
5	425.2	35.6	0.252	485.7	25.9
6	543.1	44.2	1.041	622.5	52.9
7	640.7	67.8	0.240	761.3	96.2
8	767.0	222.4	0.008	794.7	52.4

A figura 4.35 apresenta a dependência com a composição (x) das frequências (Ω) dos diversos modos ópticos transversais (TO) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$. Nesta figura a força dielétrica de cada modo transversal ($\Delta\epsilon_{\text{TO}}$) está indicada com forte (F), média (m) e fraca (f).

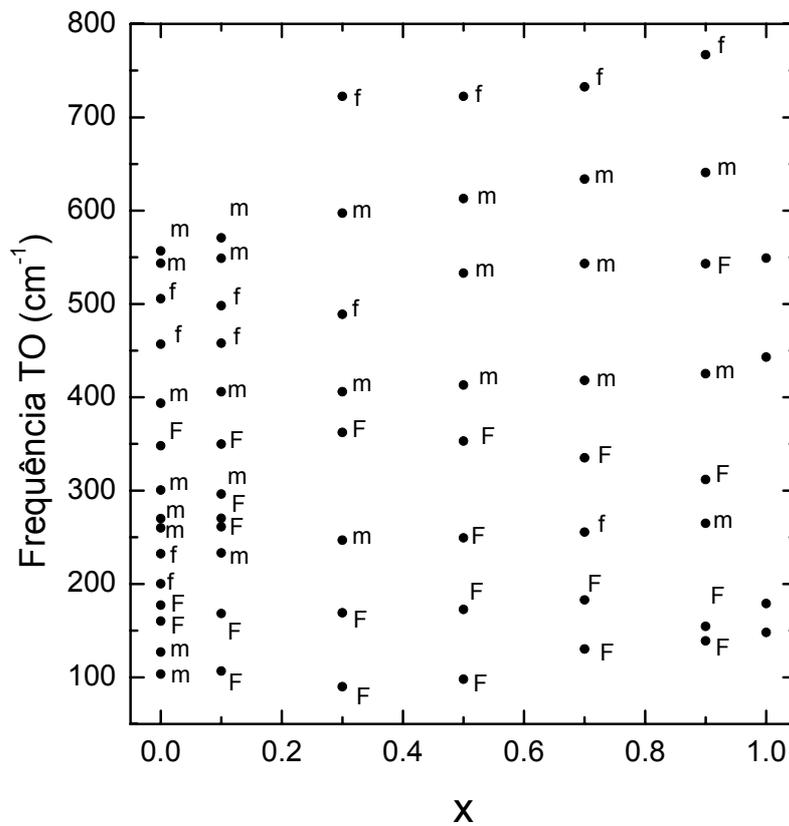


Figura 4.35 - Dependência com a composição (x) das frequências dos modos ópticos transversais (TO) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$. A força dielétrica de cada modo está indicada com forte (F), média (m) e fraca (f).

O CaTiO_3 possui uma estrutura ortorrômbica ($Z = 4$; Pbnm), pelo que a análise do factor de grupo [194] indica a seguinte decomposição:

$$7A_g + 8A_u + 7B_{1g} + 8B_{1u} + 5B_{2g} + 10B_{2u} + 5B_{3g} + 10B_{3u}$$

dos quais os modos B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} são activos no infravermelho [194]. No entanto, usualmente são apenas atribuídos ao CaTiO_3 4 modos de vibração activos no infravermelho [195,196]. O primeiro modo a 150 cm^{-1} corresponde às translações Ca-TiO_3 ; o segundo modo a 180 cm^{-1} está relacionado com o alongamento da ligação Ti-O_6 ; o terceiro a 440 cm^{-1} à torsão Ti-O_3 e finalmente o quarto a 550 cm^{-1} à flexão do BO_6 [195,196].

O ajuste dos espectros de reflectividade permite conhecer a função dieléctrica e, conseqüentemente, avaliar as partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da mesma na região de frequências do infravermelho. As figuras 4.36 e 4.37 apresentam, respectivamente, a componente real e a componente imaginária da função dieléctrica das composições do sistema $(1-x)\text{LMT-xCT}$ estudadas, ilustrando claramente que a simetria da célula unitária não apresenta uma variação significativa com a alteração do valor de x . Nestas figuras também é possível observar o amaciamento (“*softening*”), ao longo da solução sólida, dos modos de frequência mais baixa com o conseqüente aumento da permitividade e da perda dieléctrica. É possível também observar os modos com maior influência sobre as características dieléctricas.

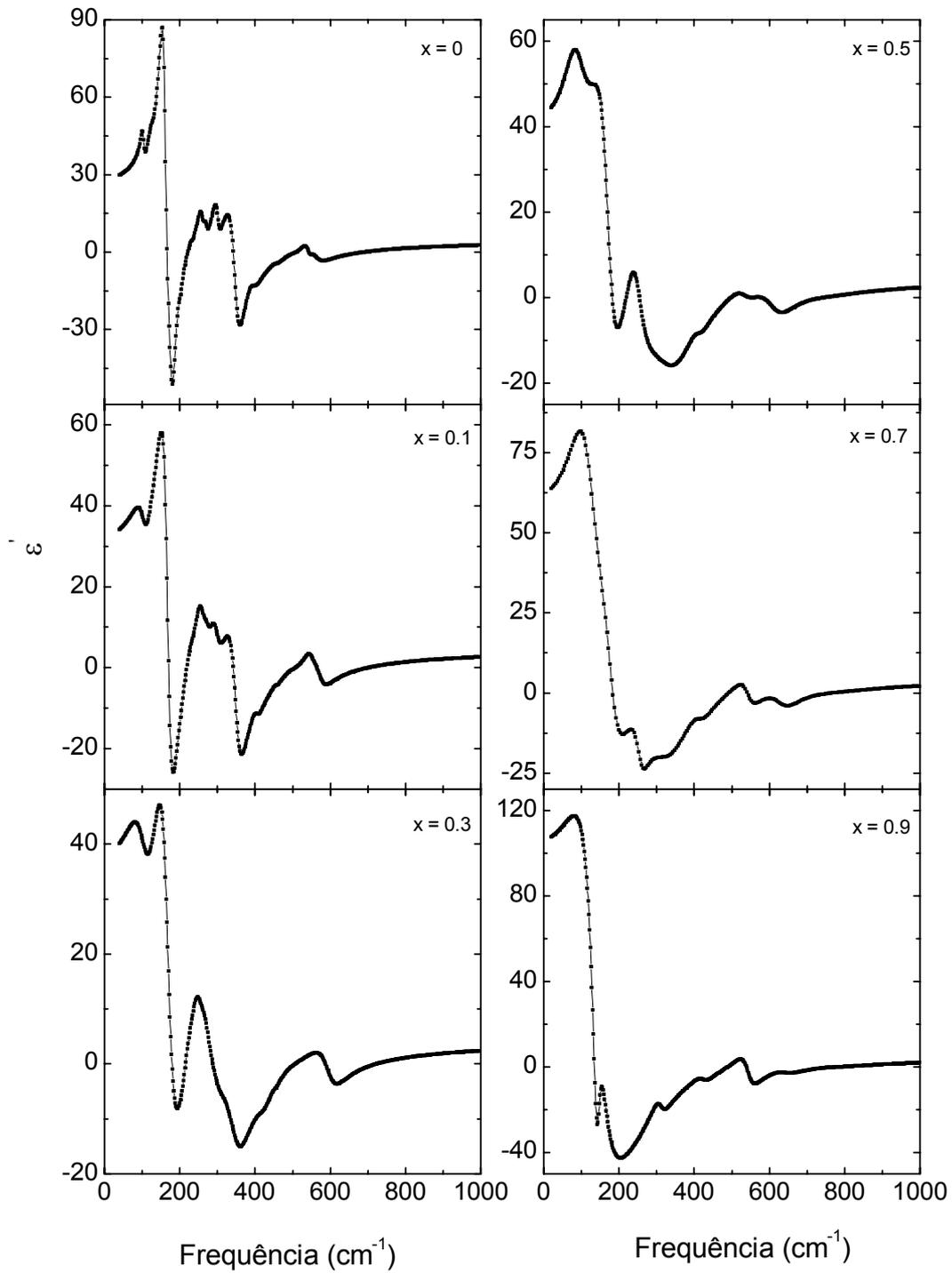


Figura 4.36 - Componente real da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

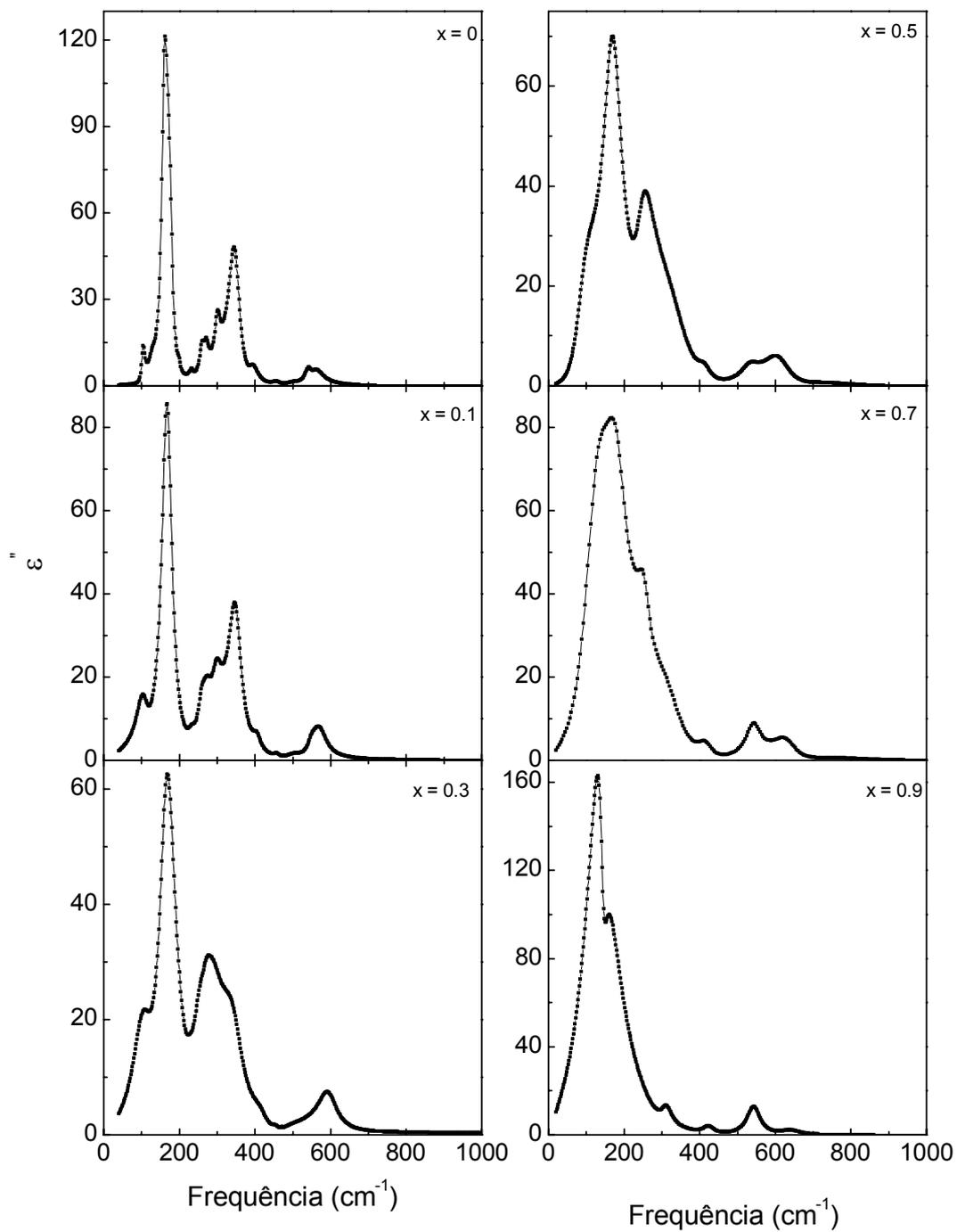


Figura 4.37 - Componente imaginária da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

Permitividade relativa (ϵ_r)

A permitividade relativa dos cerâmicos deste sistema foi medida directamente na gama de frequências das microondas e calculada a partir dos dados do ajuste dos espectros de reflexão no infravermelho, apresentando-se na figura 4.38 a sua variação com x . As maiores diferenças entre os valores medidos e calculados são da ordem dos 8%, podendo-se concluir que os resultados exibem um bom acordo entre si. É de notar, como referido anteriormente, que no ajuste do espectro de reflectividade as frequências dos fonões TO e LO são determinadas com um precisão que permite uma boa avaliação da resistência dieléctrica dos modos polares. Então, os valores calculados para a permitividade dieléctrica de cerâmicos bem processados é geralmente coincidente (erro $\leq 10\%$) com os medidos directamente na gama de frequências das microondas, como confirmado por outros autores [49,50,53].

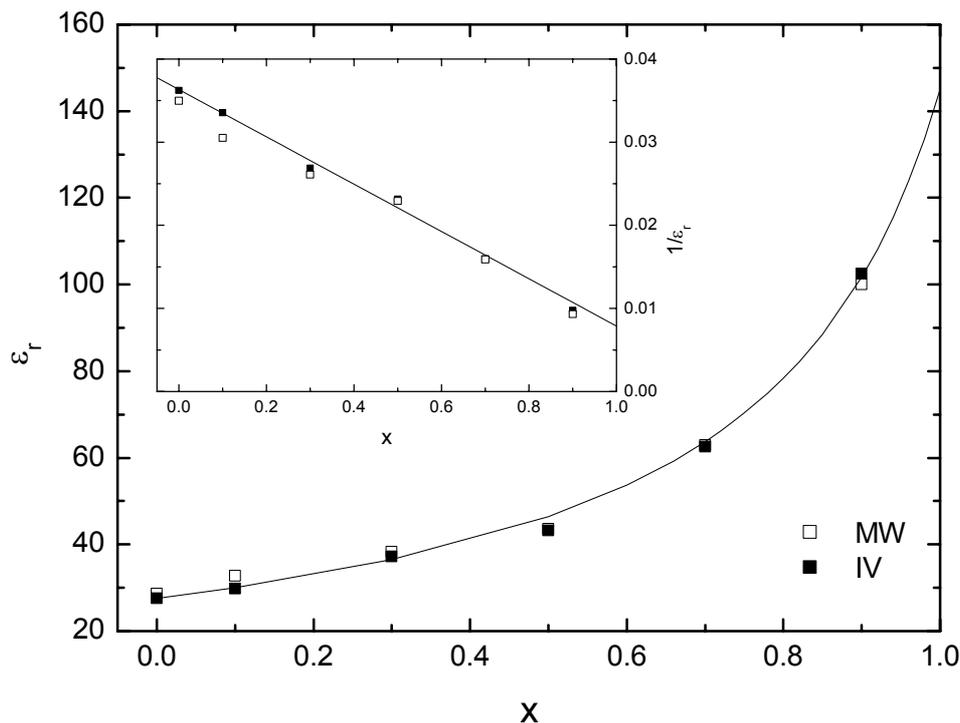


Figura 4.38 - Variação da permitividade relativa (ϵ_r) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ com a composição (x). [valores medidos à frequência das microondas (MW - quadrados a cheio) e calculados a partir dos espectros de infravermelho (IV - quadrados abertos), linha a cheio – ajuste teórico]. Inserção: $1/\epsilon_r$ versus x .

A permitividade relativa aumenta de 27.6 para 102.5 com o aumento do valor de x de 0 para 0.9 (tabela 4.14, figura 4.38) verificando-se que a sua variação é não linear e monotónica. Tal como se confirmou por DRX, formou-se uma solução sólida para toda a gama de composições preparadas e, embora não estando perante fases distintas de LMT e de CT, os resultados obtidos para a permitividade relativa foram comparados com os calculados a partir da relação empírica para as misturas dieléctricas [123]: $\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_i^n$, onde v_i e ϵ_i , são a fracção volúmica e a permitividade de cada fase i , respectivamente. Observou-se que, para $n=-1$, esta equação descrevia adequadamente a variação da permitividade relativa com a composição (figura 4.38). Isto quer dizer que a permitividade relativa destes cerâmicos pode ser vista como a soma fraccional das permitividades do LMT e do CT. Um comportamento semelhante foi observado para sistemas perovsquíticos envolvendo compostos $A(B'_{0.5}B''_{0.5})O_3$ e $CaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [86,113,126-130]. Na inserção na figura 4.38 encontra-se a função $1/\epsilon_r(x)$ a qual é linear para $x \leq 0.9$ o que indica que esta lei é válida.

Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

A variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) dos cerâmicos deste sistema com a composição (x) (figura 4.39), apresenta uma variação não linear, sem singularidades e análoga à exibida pela permitividade relativa para as mesmas amostras. Um comportamento semelhante foi observado noutros sistemas CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ [113]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [128,130]; CaTiO_3 - $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [127]; CaTiO_3 - NdAlO_3 [131]; CaTiO_3 - $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [126]; CaTiO_3 - $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [142]; SrTiO_3 - $\text{La}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ [86,126]; SrTiO_3 - LaAlO_3 [132-133], como referido no capítulo 1. É de salientar que o valor de $\tau_f \approx 0$ é atingido para uma composição próxima de $x = 0.5$.

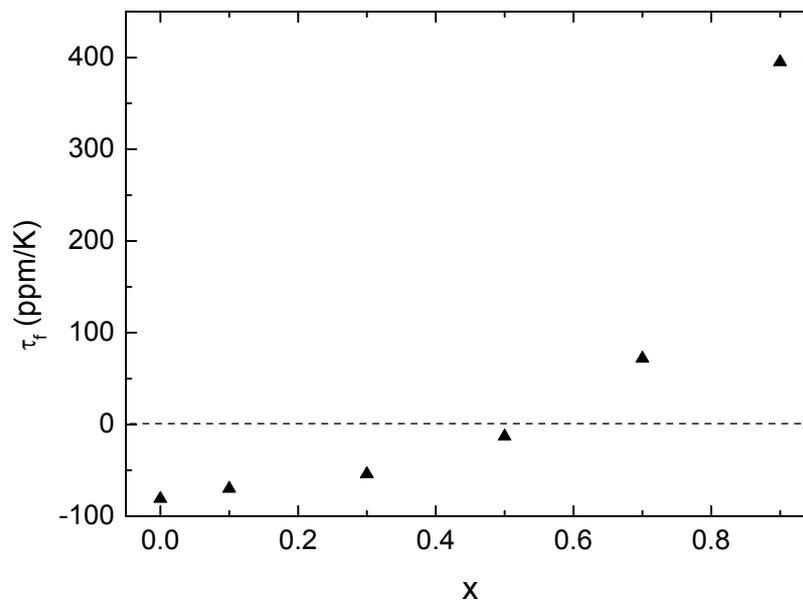


Figura 4.39 – Variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{CT}$ com a composição (x).

Na figura 4.40 encontra-se a variação do τ_f com a permitividade relativa (ϵ_r) para os cerâmicos do sistema LMT-CT, podendo-se observar que estas duas características do material apresentam uma relação linear entre si para toda a gama da solução sólida. Dado que o declive ($\Delta\tau_f/\Delta\epsilon_r$) do ajuste linear efectuado é 6.1 ppm/K pode-se referir que a um aumento da permitividade relativa de, por exemplo, 10 corresponde um incremento do τ_f

de cerca de 61 ppm/K. O facto de existir uma relação linear entre o τ_f e a ϵ_r permite concluir que, para os cerâmicos deste sistema, o ajuste do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância resulta da diluição da permitividade relativa. Neste sistema é impossível a ocorrência do ajuste do τ_f através da alteração da rotação dos octaedros de oxigénio dado que esta se mantém constante ao longo de toda a solução sólida.

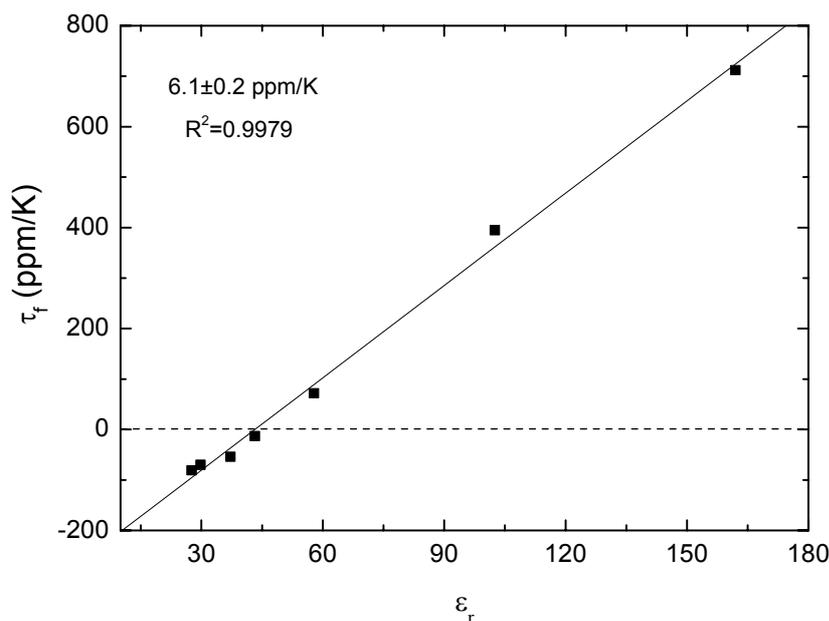


Figura 4.40 - Variação do τ_f com a ϵ_r para as amostras do sistema LMT-CT (para o CT os dados foram retirados da literatura recente [153]). O declive da recta, $\Delta\tau_f/\Delta\epsilon_r$, é apresentado na figura.

Perda dieléctrica

O factor de qualidade, dos cerâmicos deste sistema, medido à frequência das microondas, expresso em termos do produto $Q \cdot f_0$, apresenta um decréscimo acentuado para $x = 0.1$, mantendo-se depois sensivelmente constante para $x = 0.3$, atinge o valor mínimo para $x = 0.5$, seguindo-se um aumento para $x \geq 0.7$ (figura 4.41, símbolos abertos). Segundo alguns autores [24,33,36,68-86], a ausência ou a diminuição do grau de ordenação catiónica pode provocar um decréscimo no valor de $Q \cdot f_0$. Para as amostras em que $x = 0.1$, de acordo com os resultados obtidos por DRX, ainda existe alguma ordenação entre os catiões de Mg e de Ti, no entanto, o grau de ordem é bastante inferior ao observado para o LMT, pelo que a diminuição do $Q \cdot f_0$ é consistente com esta hipótese. Se

este decréscimo estiver relacionado com a diminuição do grau de ordenação catiónica então possui uma natureza de carácter intrínseco relacionada com a estrutura. Os símbolos a cheio na figura 4.41 representam a dependência composicional da soma ponderada do amortecimento dos fonões ópticos transversais (TO), $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle = \frac{\sum_{j=1}^n \gamma_j(\text{TO}) \Delta \epsilon_j}{\sum_{j=1}^n \Delta \epsilon_j}$ (onde γ_j e $\Delta \epsilon_j$ representam os valores de amortecimento e a força dieléctrica do modo j). Maiores valores para a constante de amortecimento dos fonões ópticos transversais implicam perdas dieléctricas mais elevadas e, conseqüentemente, valores de $Q \cdot f_0$ mais baixos. O carácter intrínseco da diminuição do valor de $Q \cdot f_0$, ou seja, do aumento das perdas dieléctricas para $x = 0.1$ é suportado pela variação de $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ com a concentração de CT (figura 4.41, símbolos a cheio). Em geral, a variação de $Q \cdot f_0$ com x apresenta uma boa correlação com a variação de $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ com x , pelo menos para valores de $x \leq 0.5$ (figura 4.41). Interessante é o facto de o valor mínimo de $Q \cdot f_0$ ser atingido para as amostras em que $x = 0.5$, observando-se para $x = 0.7$ um ligeiro aumento do mesmo.

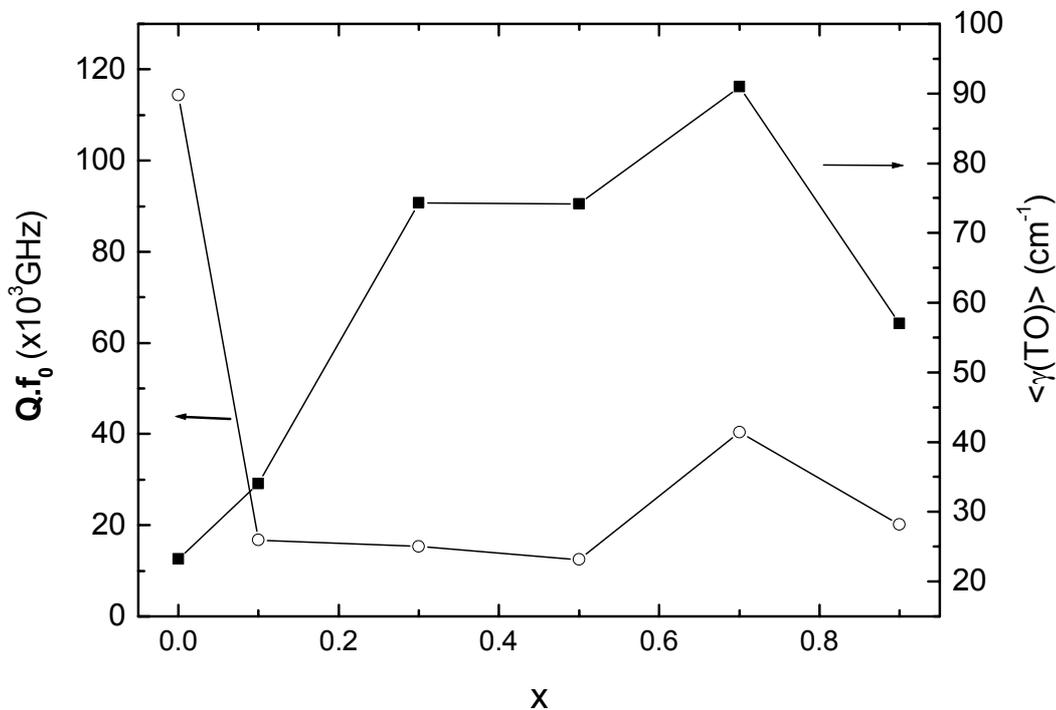


Figura 4.41 – Valor de $Q \cdot f_0$ (círculos abertos) e média ponderada do amortecimento dos fonões dos modos ópticos transversais, $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ (quadrados a cheio), em função do conteúdo de CT (x).

Na tabela 4.16 encontram-se os valores da parte imaginária da função dieléctrica (ϵ'') calculados a partir dos espectros de reflexão no infravermelho e medida directamente à frequência das microondas. Os valores de ϵ'' , obtidos pelos dois métodos, são praticamente coincidentes para baixos conteúdos de CT ($x \leq 0.3$). Para maiores valores de x ocorre alguma dispersão a qual deve resultar da maior imprecisão dos cálculos de ϵ'' quando comparada com a precisão dos cálculos de ϵ' , como aliás foi também verificado por Petzelt *et al.* [49].

Tabela 4.16 – Valores de ϵ'' do sistema (1-x)LMT-xCT medidos nas microondas (MW) e calculados a partir dos dados do infravermelho (IV).

Composição (x)	ϵ'' (MW)	ϵ'' (IV)
0	0.002	0.002
0.1	0.012	0.013
0.3	0.015	0.020
0.5	0.019	0.004
0.7	0.008	0.030
0.9	0.021	0.057

Em geral pode-se concluir que os espectros obtidos na região do infravermelho para os cerâmicos do sistema LMT-CT reflectem a quase ausência de transformações estruturais existente neste sistema, tendo o número de modos detectados sido de 12 para $x = 0.1$ e de 8 para $0.3 \leq x \leq 0.9$. Os valores da permitividade dieléctrica medidos na gama de frequências das microondas e calculados a partir do ajuste dos dados do infravermelho apresentam um bom acordo entre si. A permitividade relativa segue a regra das misturas como nos sistemas compósitos de duas fases e o τ_f também apresenta uma variação não linear com a composição, semelhante à exibida pela ϵ_r . A relação entre o τ_f e a ϵ_r é linear o que pressupõe que, para este sistema, o mecanismo responsável pelo ajuste do τ_f é a diluição da permitividade iónica através da diluição da relativamente elevada polarizabilidade do CT. Este comportamento é típico de sistemas envolvendo compostos de partida com permitvidades relativamente distintas. A introdução de CT ao LMT afectou de forma notória o valor de $Q \cdot f_0$, o qual apresenta um acentuado decréscimo para $x = 0.1$ mantendo-se depois sensivelmente constante até atingir um valor mínimo para $x = 0.5$ exibindo depois um aumento. Contudo, é possível controlar o valor de τ_f do LMT através da adição de CT com uma subida interessante no valor de ϵ_r (44) para composições próximas de $x = 0.5$.

4.2.2.2. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - \text{SrTiO}_3$

Os cerâmicos densos e homogêneos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ preparados neste trabalho foram caracterizados dielectricamente à frequência das microondas. A tabela 4.17 apresenta as condições de sinterização, as densidades relativas e os valores das características dielétricas (ϵ_r , τ_f , Q) para $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7 , medidos à frequência das microondas.

Tabela 4.17 – Propriedades dielétricas, à frequência das microondas, dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$.

x	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)	ϵ_r	τ_f (ppm/K)	Q	f_0 (GHz)	$Q \cdot f_0$ (GHz)
0	Ar/1600°C	97	27.6	- 81	16110	7.10	114312
0.1	“	95	29.2	- 73	2022	7.33	14827
0.3	“	99	38.3	- 39	1763	6.59	11627
0.5	“	98	48.1	+ 20	1079	5.39	5817
0.7	O ₂ /1500°C	97	66.8	+134	6335	5.31	33654

A adição de SrTiO_3 ao LMT promove um incremento da permitividade dielétrica ao longo da solução sólida. O factor de qualidade (expresso em termos de $Q \cdot f_0$) diminui com o aumento de x atingindo um valor mínimo para $x = 0.5$. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância altera-se, ao longo da solução sólida, passando de negativo para positivo, sendo o valor mais próximo de zero atingido para a composição com $x = 0.5$ (tabela 4.17).

De modo a tentar caracterizar as perdas dielétricas à frequência das microondas dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT} - x\text{ST}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7) recorreu-se à espectroscopia, em modo de reflexão, na região de frequências do infravermelho (figura 4.42). A introdução do SrTiO_3 ao $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ induz uma série de modificações estruturais (secção 4.2.2.2): $\text{P}2_1/n$ ($x \leq 0.1$) \rightarrow $\text{P}bmn$ ($x \leq 0.5$) \rightarrow $\text{I}mma$ ($x=0.7$) \rightarrow $\text{I}4/mcm$ ($x=0.9$), às quais corresponde um aumento progressivo da simetria da célula unitária. Os espectros de reflexão (figura 4.42) reflectem qualitativamente as transformações estruturais observadas neste sistema por DRX, sendo clara uma redução progressiva do número dos modos activos à medida que a simetria aumenta, ou seja, com o incremento do valor de x . Os espectros de infravermelho foram ajustados com o modelo dos quatro parâmetros [67] de modo a obter a função dielétrica complexa. Os resultados experimentais obtidos são

descritos de uma forma adequada pelo ajuste efectuado (figura 4.42). O número de modos detectados foi de 10, 9, 8 e 8, respectivamente, para $x = 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7 , encontrando-se na tabela 4.18 as frequências (Ω) e os parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e a força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ deduzidos a partir do ajuste dos espectros de reflexão. Na figura 4.43 apresenta-se a variação com a composição (x) das frequências (Ω) dos diversos modos ópticos transversais (TO) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$. A força dielétrica de cada modo transversal ($\Delta\epsilon_{\text{TO}}$) está indicada com forte (F), média (m) e fraca (f).

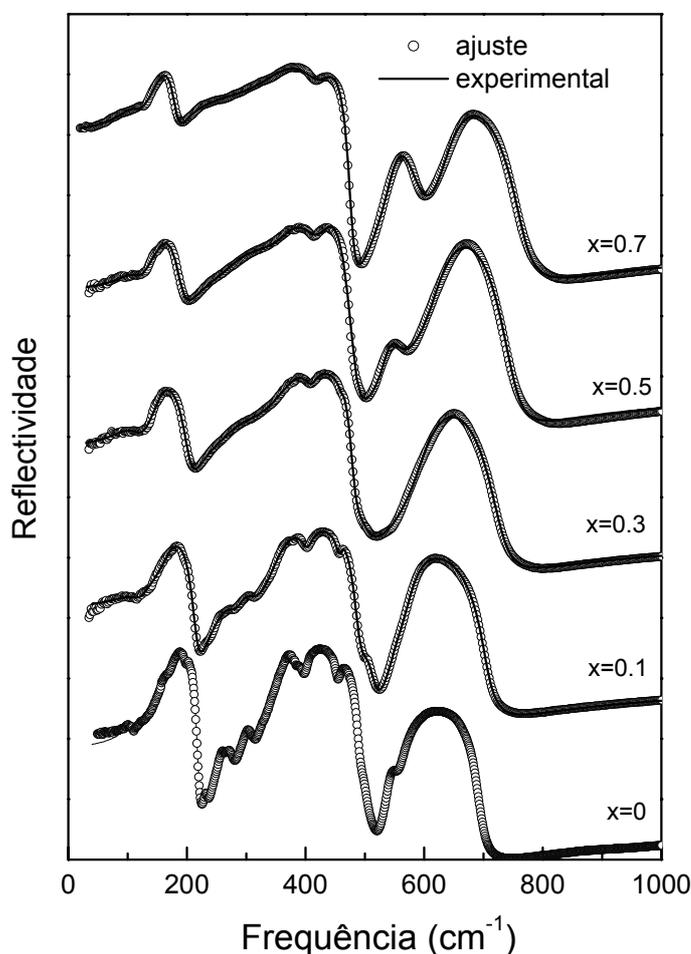


Figura 4.42 - Espectros de reflectividade dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7).

Tabela 4.18 - Frequências (Ω) e parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xST deduzidos a partir do ajuste dos dados de reflexão.

j	Modo transversal (TO)			Modo longitudinal (LO)	
	Ω_{TO_j} (cm ⁻¹)	γ_{TO_j} (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon_{TO_j}$	Ω_{LO_j} (cm ⁻¹)	γ_{LO_j} (cm ⁻¹)
0.9LMT-0.1ST					$\epsilon_\infty = 4.354$
1	118.9	38.3	0.488	119.7	31.2
2	171.3	35.5	12.521	216.9	22.9
3	269.7	48.2	1.830	280.3	38.9
4	297.2	38.2	1.358	310.3	51.2
5	352.1	49.5	4.549	402.7	24.4
6	405.5	24.6	0.205	457.5	12.5
7	458.2	11.9	0.015	489.9	24.7
8	499.4	33.4	0.068	516.2	29.1
9	551.3	33.9	0.130	556.0	42.6
10	572.7	39.9	0.539	704.8	29.1
0.7LMT-0.3ST					$\epsilon_\infty = 4.354$
1	115.8	55.0	8.499	123.6	40.8
2	155.9	28.1	17.151	204.8	31.0
3	228.1	86.9	2.872	260.6	138.2
4	282.2	79.8	1.329	308.7	165.7
5	358.1	92.6	3.002	407.8	28.0
6	410.0	28.9	0.114	461.6	7.9
7	461.7	7.8	0.001	480.4	20.8
8	481.5	34.5	0.006	499.2	60.5
9	596.4	56.6	0.859	728.4	45.9
0.5LMT-0.5ST					$\epsilon_\infty = 4.763$
1	93.2	30.9	5.425	97.3	33.5
2	157.9	35.6	23.657	191.4	30.4
3	224.4	124.7	12.354	286.2	144.4
4	288.0	85.2	0.290	371.0	313.4
5	371.3	101.8	0.009	411.4	73.0
6	428.7	70.9	0.256	481.4	26.1
7	540.2	30.3	0.117	548.7	49.2
8	621.2	56.8	0.927	748.6	50.4
0.3LMT-0.7ST					$\epsilon_\infty = 4.711$
1	112.9	40.5	15.866	119.5	36.3
2	150.0	30.6	38.085	181.4	24.0
3	195.3	80.4	11.167	246.5	161.8
4	253.8	137.4	2.201	341.8	235.4
5	341.8	140.6	0.000	424.8	69.3
6	431.0	61.0	0.102	478.7	17.2
7	545.8	34.8	0.624	592.6	62.8
8	635.0	56.3	0.511	767.0	46.4

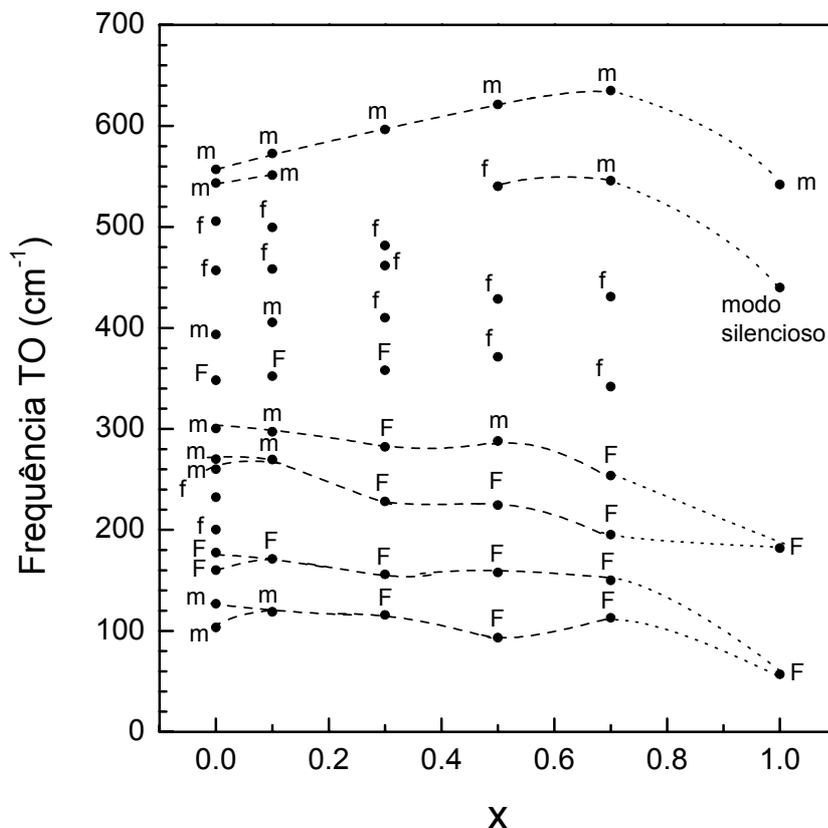


Figura 4.43 – Dependência da frequência dos fonões ópticos transversais com a composição dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3-x\text{SrTiO}_3$. A força dielétrica de cada modo é indicada como forte (F), média (m) ou fraca (f).

O SrTiO_3 apresenta uma estrutura cristalina cúbica simples ($Z = 1$, $\text{Pm}3\text{m}$), pelo que é de esperar, pela análise do factor de grupo [194], a presença de 4 modos triplos degenerados [$3\text{F}_{1\text{u}}+\text{F}_{2\text{u}}$], dos quais apenas os $3\text{F}_{1\text{u}}$ são activos no infravermelho. O primeiro modo de mais baixa frequência corresponde às vibrações A- BO_6 , o segundo ao alongamento das ligações B- O_6 , o terceiro, que é silencioso no infravermelho ($\text{F}_{2\text{u}}$), corresponde à torsão das ligações B-O e o de maior frequência (4º) à flexão das ligações B- O_6 [58,89]. No caso das soluções sólidas com uma estrutura ortorrômbica (isto é, por exemplo $x = 0.5$, $Z = 4$, Pbnm) a análise do factor de grupo indica a decomposição:

$$7\text{A}_g+(8+3)\text{A}_u+7\text{B}_{1g}+(8+3)\text{B}_{1u}+5\text{B}_{2g}+(10+3)\text{B}_{2u}+5\text{B}_{3g}+(10+3)\text{B}_{3u}$$

dos quais apenas os modos B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} são activos no infravermelho [194]. Para esta composição detectou-se a presença de 8 modos (tabela 4.18). Considerando a anisotropia do espectro e assumindo que os modos relacionados com a ocupação dupla do sítio B (números em itálico) não podem ser detectados devido à ausência de ordenação a longa distância, o número de modos esperados seria 10, o qual é próximo do observado (8). Assim pode-se dizer que o espectro reflecte as tendências estruturais gerais observadas através da difracção de raios-X.

As principais reflexões de Bragg, observadas nos difractogramas das soluções sólidas, podem ser indexadas de acordo com uma estrutura perovsquítica simples. Como pode ser visualmente detectado, observou-se uma situação similar nos espectros de reflectividade no infravermelho, onde dominam 4 bandas de reflectividade mais intensa. A figura 4.43 apresenta os valores das frequências dos modos ópticos transversais (Ω_{TO}) em função da composição (x), incluindo também os valores para o ST puro (medido num cristal simples) dos três modos activos no infravermelho (F_{1u}) e do modo silencioso (F_{2u}). Como se pode observar nesta figura os quatro modos mais intensos ajustados para a composição $x = 0.7$ ($\nu_1^{TO} = 112.9 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2^{TO} = 150.0 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3^{TO} = 195.3 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4^{TO} = 253.8 \text{ cm}^{-1}$, tabela 4.18) podem ser relacionados com a degeneração dos dois modos F_{1u} de menor frequência do ST (vibração A- BO_6 e alongamento da ligação B-O₆ [58,89]) causados pela diminuição da simetria da solução sólida. De forma semelhante, o modo de maior frequência ($x = 0.7$; $\nu_8^{TO} = 634.9 \text{ cm}^{-1}$) pode ser relacionado com o modo de flexão da ligação B-O₆ do SrTiO₃. O modo secundário detectado para $\nu_7^{TO} = 545.8 \text{ cm}^{-1}$ pode ser interpretado como resultando da activação do modo silencioso F_{2u} (torsão da ligação B-O), como consequência da quebra de simetria. Esta atribuição é consistente com a supressão sucessiva deste modo à medida que x diminui até $x = 0.3$, o qual reflecte o aumento da desordem estrutural da rede. A consequente diminuição do conteúdo de ST induz o aparecimento de uma estrutura monoclinica e o desdobramento dos modos de menores frequências, bem como o aparecimento de modos adicionais com intensidades

relativamente baixas. Alguns destes últimos (localizados entre 400 e 500 cm^{-1}) persistem, quase que residualmente, até $x = 0.7$.

Particularmente interessante é o modo detectado no LMT para cerca de $\nu_{14}^{\text{TO}} = 543.5 \text{ cm}^{-1}$, cuja intensidade diminui bruscamente quando x aumenta para 0.1 e desaparece para $x < 0.3$ (figura 4.43). Como na maioria dos compostos $A(\text{B}_m\text{B}'_{1-m})\text{O}_3$ com ordem a longa distância do catião do sítio B, o terceiro modo a mais baixa frequência corresponde ao modo extra de vibração por alongamento das ligações B-B' [56]. Atribuiu-se, então, este modo ao alongamento das ligações Ti-Mg. O aumento da sua intensidade quando $x \rightarrow 0$ pode ser considerada como uma evidência espectroscópica do início da ordenação a longa distância do catião do sítio B do LMT.

Efectuando o ajuste do espectro de reflectividade com a forma factorizada da função dieléctrica é possível avaliar, para as diferentes composições estudadas, as partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da função dieléctrica na gama de frequências do infravermelho as quais se encontram, respectivamente, nas figuras 4.44 e 4.45. Nestas figuras é possível observar a diminuição do número de modos com o incremento de x para 0.3, bem como o amaciamento dos modos de frequência mais baixa.

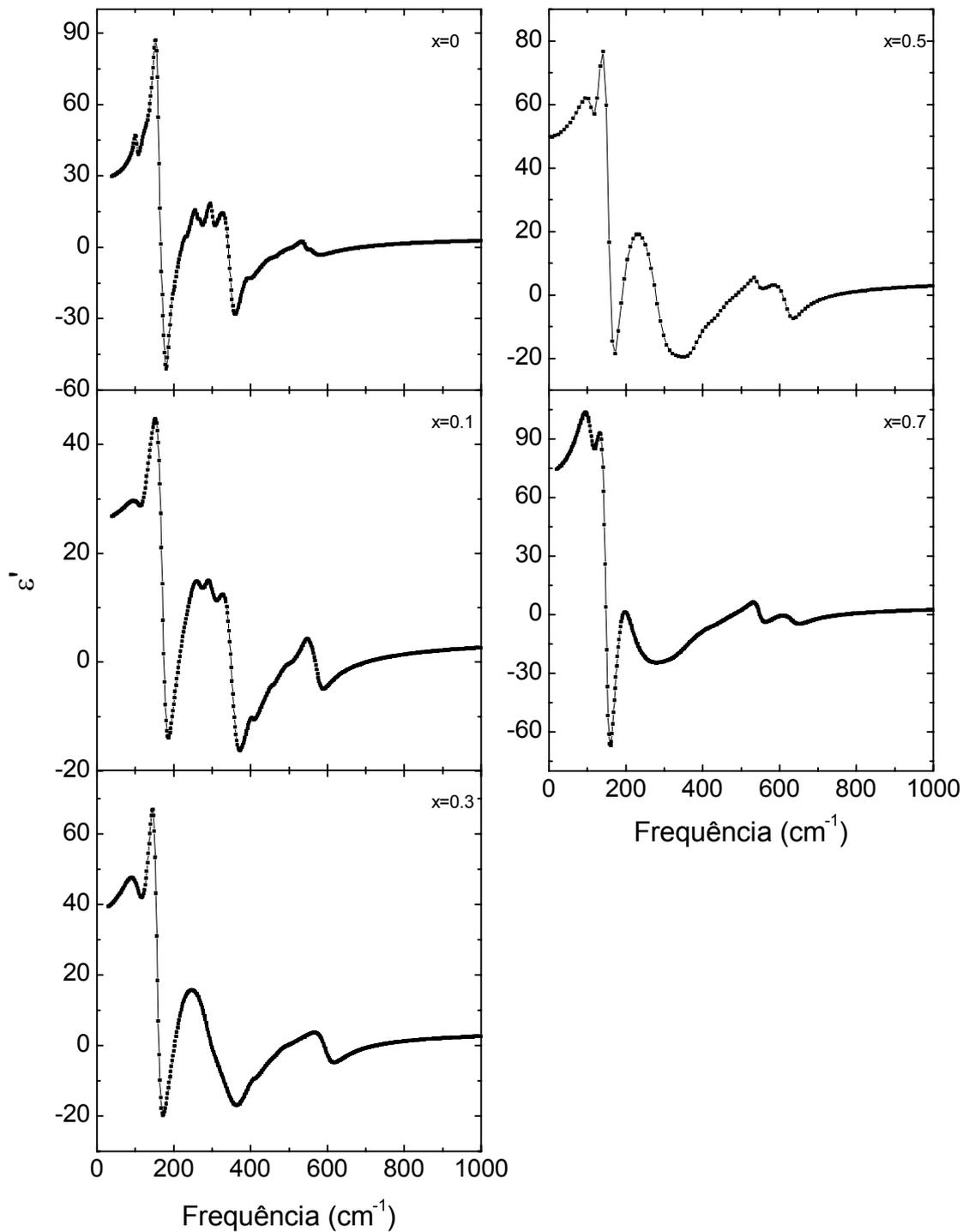


Figura 4.44 - Componente real da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

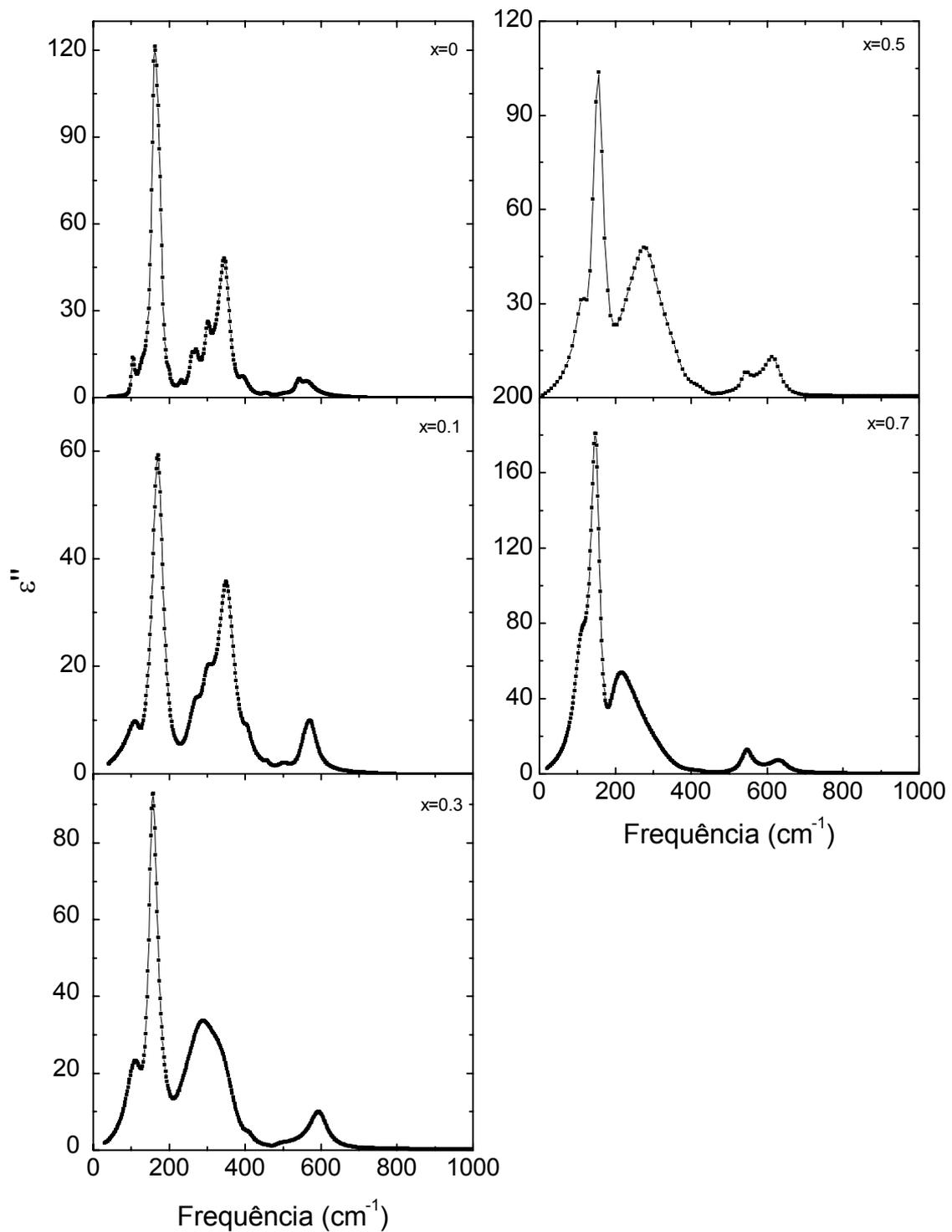


Figura 4.45 - Componente imaginária da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

Permitividade relativa (ϵ_r)

A permitividade dielétrica relativa (ϵ_r) dos cerâmicos deste sistema foi medida na gama de frequência das microondas e das radiofrequências e calculada a partir dos espectros de infravermelho, apresentando-se a sua variação com a composição (x) na figura 4.46. Os valores de ϵ_r , medidos na gama de frequência das microondas e das radiofrequências, apresentam um bom acordo com os calculados a partir dos espectros na região dos infravermelhos (o erro é inferior a 10%, figura 4.46).

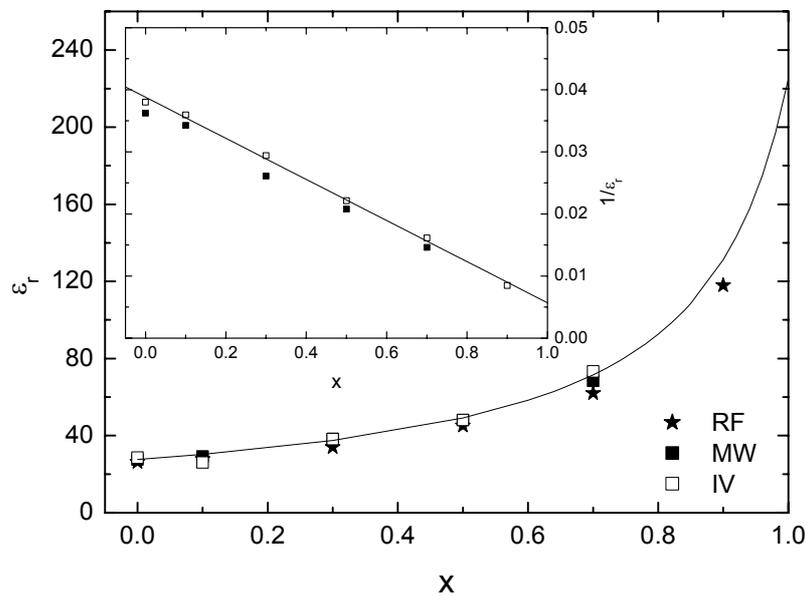


Figura 4.46 - Variação da permitividade relativa (ϵ_r) dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xST com a composição (x). [valores medidos à frequência das microondas (MW - quadrados a cheio), nas radiofrequências (RF - estrelas) e calculados a partir dos espectros de infravermelho (IV - quadrados abertos), linha a cheio – ajuste teórico]. Inserção: $1/\epsilon_r$ versus x.

A permitividade relativa dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xST aumenta significativamente de 27.6 para 118.0 com o aumento do valor de x de 0 para 0.9 (tabela 4.17, figura 4.46) exibindo uma variação não linear e monotónica. Assim, tal como efectuado para os cerâmicos do sistema LMT-CT, os resultados obtidos para a permitividade relativa foram comparados com os calculados a partir da relação empírica para as misturas dielétricas [123]: $\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_{r_i}^n$ com $n = -1$ (figura 4.46 – linha a cheio), apesar de se ter formado sempre uma solução sólida para toda a gama de composições

estudadas. A inserção na figura 4.46 apresenta a variação de $1/\epsilon_r(x)$ verificando-se que esta é linear pelo que a lei hiperbólica é válida para $x \leq 0.9$. Também para este sistema a variação da permitividade relativa com x obedece à regra das misturas tal como foi observado, neste trabalho, para o sistema LMT-CT e para diversos sistemas por outros autores [86,113,126-130].

Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância dos cerâmicos deste sistema (LMT-ST) foi medido directamente na gama de frequências das microondas e calculado para as radiofrequências.

A figura 4.47 apresenta a variação da permitividade relativa, a 1MHz, com a temperatura (300K-400K) para as composições do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ com $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9 . Para todas as composições deste sistema a variação de ϵ_r com a temperatura não apresenta anomalias e é quase que linear. Assim sendo, pode-se avaliar o valor do coeficiente de temperatura da permitividade relativa (τ_ϵ) através do ajuste linear dos resultados obtidos, tal como se efectuou para o caso dos cerâmicos de LMT.

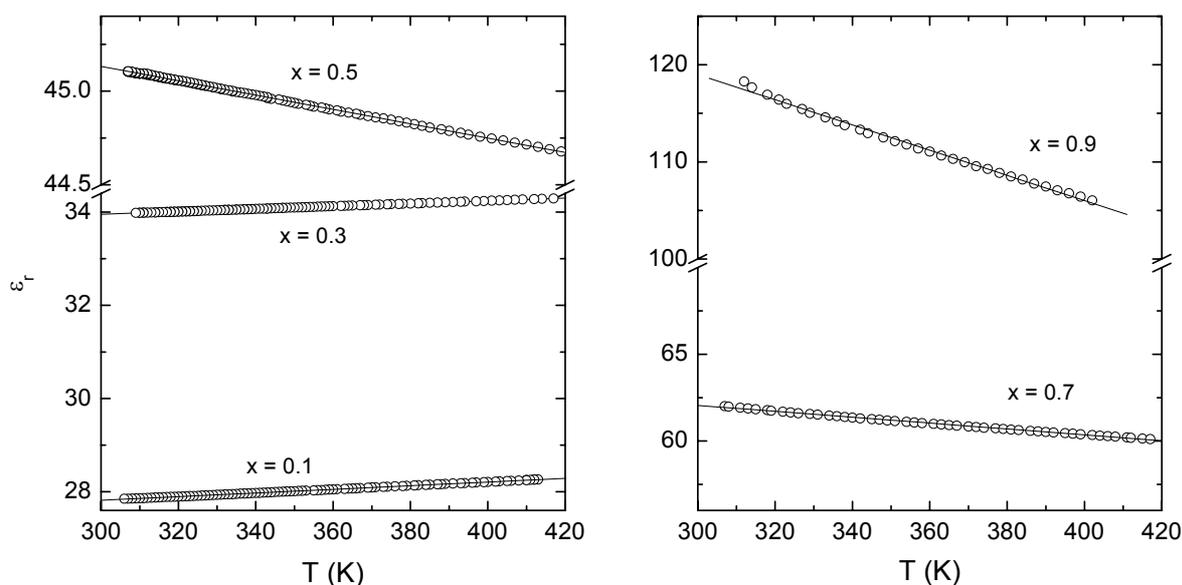


Figura 4.47 - Dependência da permitividade relativa (ϵ_r) com a temperatura para os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9) medida a 1MHz. (Símbolos abertos e linhas representam, respectivamente, os dados experimentais e o ajuste linear efectuado).

A variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ em função da composição (x), medido na gama de frequência das microondas e das radiofrequências, encontra-se na figura 4.48. Os valores obtidos para τ_f nestas duas gamas de frequências apresentam um bom acordo entre si para todos os cerâmicos do sistema LMT-ST preparados neste trabalho. A variação do valor de τ_f com a composição é não linear e sem singularidades, sendo análoga à variação da permitividade relativa para as mesmas amostras. Um comportamento semelhante foi observado neste trabalho para o sistema LMT-CT e por outros autores [86,113,126-128,130-134,142] noutros sistemas.

O cerâmico com a composição 0.5LMT-0.5ST é o que apresenta o valor de τ_f mais próximo de zero. Apesar de a solução sólida entre o LMT e o ST apresentar uma série de transformações estruturais acompanhadas da alteração da rotação dos octaedros de oxigénio e da ordenação catiónica, não se observam quaisquer anomalias na variação do valor de τ_f com a composição, parecendo que a diluição da polarizabilidade iónica é o mecanismo dominante no controle desta característica.

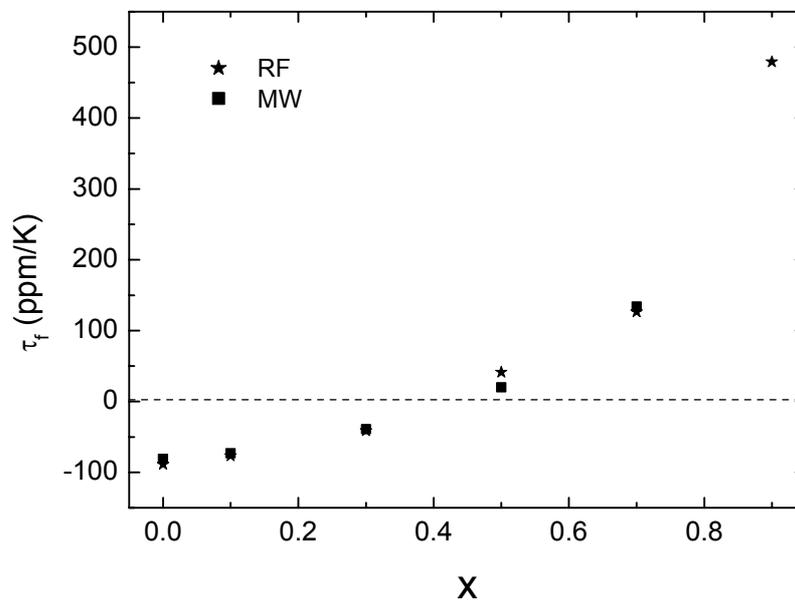


Figura 4.48 – Variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ com a composição (x). [valores medidos à frequência das microondas (quadrados a cheio) e nas radiofrequências (estrelas)].

Na figura 4.49 apresenta-se a variação do τ_f com a permitividade relativa, observando-se a existência de uma relação linear entre estas duas características do material, o que pressupõe que a diluição da permitividade dielétrica é o mecanismo responsável pelo ajuste do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância. O valor do declive desta recta ($\Delta\tau_f/\Delta\epsilon_r = 6.6$ ppm/K) permite estimar qual a variação do coeficiente da frequência de ressonância com a permitividade relativa.

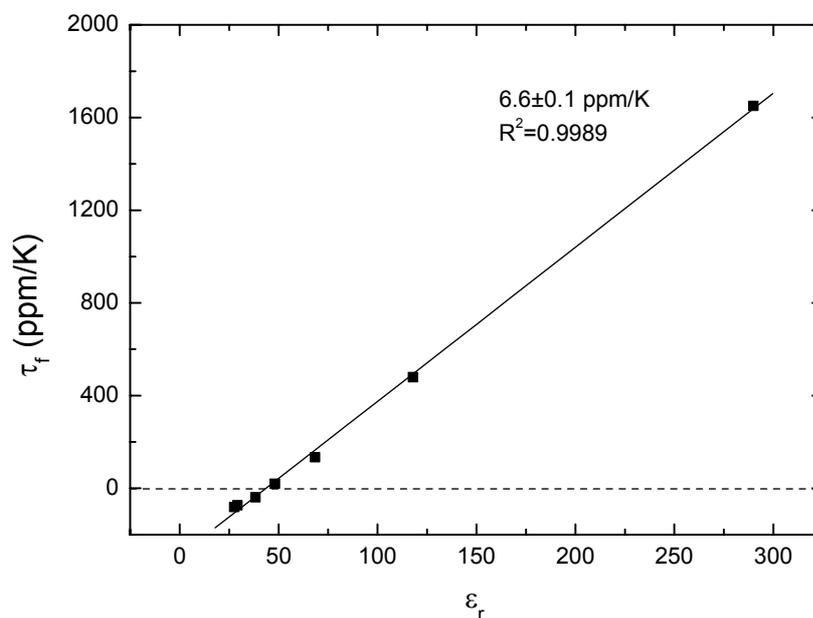


Figura 4.49 - τ_f versus ϵ_r para os cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xST (para o ST os dados foram retirados da literatura recente [153]). O declive da recta, $\Delta\tau_f/\Delta\epsilon_r$, é apresentado na figura.

Perda dielétrica

Na figura 4.50 (símbolos abertos) apresenta-se a variação do factor de qualidade, expresso em termos do produto $Q \cdot f_0$, medido à frequência das microondas, dos cerâmicos do sistema LMT-ST. A adição de 0.1 de ST promove um decréscimo acentuado do valor de $Q \cdot f_0$, o qual se mantém sensivelmente constante para $x = 0.3$, atinge o valor mínimo para $x = 0.5$, exibindo em seguida um aumento para $x = 0.7$ (figura 4.50, símbolos abertos). Este comportamento é muito semelhante ao observado para o sistema LMT-CT.

O decréscimo acentuado observado para $x = 0.1$ pode ser atribuído à diminuição do grau de ordenação catiónica entre os catiões de Mg e Ti, observado pela DRX, quando comparado com o exibido pelo LMT. Como referido anteriormente, a relação entre a ordenação catiónica e as perdas dieléctricas foi reportada por diversos autores [24,33,36,68-86]. Curioso é o facto de, tal como verificado para o sistema LMT-CT, o valor mínimo de $Q \cdot f_0$ ser atingido para as amostras em que $x = 0.5$, observando-se para $x = 0.7$ um aumento do mesmo.

A diminuição do valor de $Q \cdot f_0$ pode estar relacionada com mecanismos de carácter intrínseco ou extrínseco. Se o acentuado decréscimo observado para $x = 0.1$ estiver relacionado com a diminuição do grau de ordenação catiónica então apresenta uma natureza intrínseca relacionada com a estrutura. Os símbolos a cheio na figura 4.50 representam a dependência composicional da soma ponderada do amortecimento dos fonões ópticos transversais (TO), $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$. Os valores obtidos para $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ apresentam uma boa correlação com os valores de $Q \cdot f_0$, sugerindo também que a dependência $Q \cdot f_0(x)$ no sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ segue essencialmente a anarmonicidade média da rede cristalina (figura 4.50).

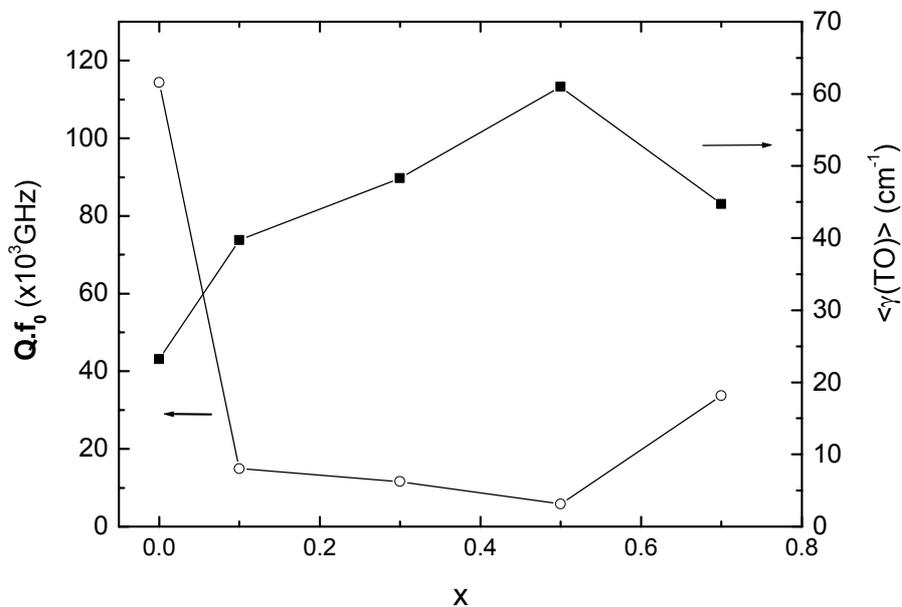


Figura 4.50 – Valor de $Q \cdot f_0$ (círculos abertos) e média do amortecimento dos fonões dos modos ópticos transversais, $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ (quadrados a cheio) em função do conteúdo de ST (x).

Os valores da perda dielétrica, medidos à frequência das microondas e calculados a partir do ajuste dos dados do infravermelho (tabela 4.19), apresentam valores relativamente semelhantes, podendo-se pressupor que as perdas dielétricas dos cerâmicos deste sistema são essencialmente de carácter intrínseco. Existem contudo, para as composições mais ricas em ST uma maior dispersão, tal como também se verificou para os cerâmicos do sistema LMT-CT.

Tabela 4.19 – Valores de ε'' do sistema (1-x)LMT-xST medidos nas microondas (MW) e calculados a partir dos dados do infravermelho (IV).

Composição (x)	ε'' (MW)	ε'' (IV)
0	0.002	0.002
0.1	0.014	0.011
0.3	0.022	0.014
0.5	0.044	0.017
0.7	0.011	0.036

De forma sucinta pode-se referir que, para este sistema, os espectros de reflexão obtidos no infravermelho reflectem qualitativamente as transformações estruturais reveladas pela difracção de raios X, tendo o número de modo detectados sido de 10 ($x = 0.1$), 9 ($x = 0.3$) e 8 ($x = 0.5$ e 0.7). Os valores da permitividade dielétrica à temperatura ambiente, medidos na gama de frequência das microondas e das radiofrequências apresentam um bom acordo com os valores calculados a partir do ajuste dos dados do infravermelho. Os valores de τ_f medidos na gama de frequências das microondas e das radiofrequências apresentam um bom acordo entre si. A permitividade dielétrica (ε_r) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) apresentam dependências muito semelhantes com a composição (x). A função $\varepsilon_r(x)$ obedece à regra das misturas dielétricas. Verificou-se a existência de uma linearidade entre o τ_f e a ε_r pelo que se pressupõe que a diluição da permitividade relativa é o mecanismo dominante no ajuste do valor de τ_f . Este comportamento é típico em sistemas em que os compostos de partida têm permitvidades bastante diferentes. As perdas dielétricas do LMT foram muito afectadas pela introdução de ST, tendo a sua variação sido muito semelhante à verificada para o sistema LMT-CT. Também neste caso o valor máximo das mesmas foi atingido para a composição com $x = 0.5$. Contudo, conseguem-se obter, para este sistema, cerâmicos com permitvidades elevadas (≈ 45) e valores de τ_f próximos de zero para composições próximas de $x = 0.5$.

4.2.2.3. Sistema $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ - BaTiO_3

Os cerâmicos dieléctricos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ e 0.7) foram caracterizados dielectricamente na gama de frequência das microondas, encontrando-se na tabela 4.20 as condições de sinterização, as densidades relativas e as propriedades dieléctricas (ϵ_r , τ_f , Q) medidas.

Tabela 4.20 – Propriedades dieléctricas à frequência das microondas dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$.

x	Condições de sinterização	Densidade relativa (%)	ϵ_r	τ_f (ppm/K)	Q	f_0 (GHz)	$Q \cdot f_0$ (GHz)
0	Ar/1600°C	97	27.6	-81	16110	7.10	114312
0.1	“	96	30.9	-72	1970	8.29	16330
0.3	“	96	42.5	-34	1995	7.23	14425
0.5	“	95	58.3	-2	1835	5.23	9592
0.7	O ₂ /1500°C	95	103.9	+525	4658	4.70	21882

A formação de soluções sólidas entre o LMT e o BT permitiu aumentar a permissividade relativa dos cerâmicos de 27.6 para 103.9 e obter materiais com um valor para o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próximo de zero (composição 0.5LMT-0.5BT). No entanto, a adição de BT ao LMT promoveu também uma diminuição notória do valor de $Q \cdot f_0$ (tabela 4.20), tendo o valor mínimo sido obtido para a composição com $x = 0.5$.

Com o objectivo de tentar entender a origem das perdas dieléctricas na gama de frequência das microondas e separar as contribuições de carácter intrínseco e extrínseco para as mesmas recorreu-se à espectroscopia em modo de reflexão na região do infravermelho. Os espectros obtidos para os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT} - x\text{BT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1.0) encontram-se na figura 4.51. A difracção de raios-X e a microscopia electrónica de transmissão (secção 4.1.2.3.), mostraram que a introdução do BaTiO_3 ao $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ induz uma série de modificações estruturais $\{\text{P}2_1/n (x \leq 0.1) \rightarrow \text{P}bmn; (x=0.3) \rightarrow \text{I}4/mcm (x=0.5) \rightarrow \text{P}m3m (0.7 \leq x \leq 0.9)\}$, às quais corresponde um aumento progressivo da simetria da célula unitária. À temperatura ambiente, o BaTiO_3 é tetragonal ($\text{P}4mm$; $x = 1.0$) devido ao deslocamento do átomo de Ti do centro dos octaedros de oxigénio. Os espectros de reflexão obtidos no infravermelho reflectem qualitativamente estas mudanças estruturais (figura 4.51). Os resultados experimentais

foram ajustados com o modelo dos quatro parâmetros [67] de modo a obter a função dieléctrica complexa, tendo o ajuste efectuado permitido descrever adequadamente os resultados experimentais (figura 4.51). O número de modos detectados foi de 10, 9, 5, 6, 5 e 4 para $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1.0 , respectivamente (tabela 4.21).

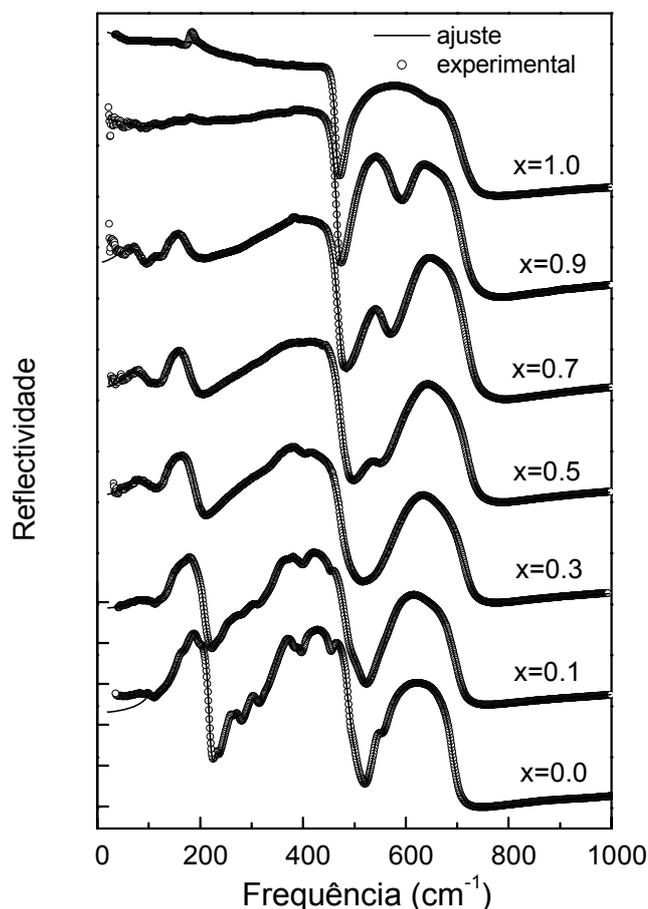


Figura 4.51 - Espectros de reflectividade, com o respectivo ajuste, das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT-xBT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1).

A figura 4.52 apresenta a dependência com a composição (x) das frequências (Ω) dos diversos modos ópticos transversais (TO) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT-xBT}$. Nesta figura a força dieléctrica de cada modo transversal ($\Delta\epsilon_{\text{TO}}$) está indicada como forte (F), média (m) e fraca (f). Na tabela 4.21 encontram-se as frequências e os parâmetros de amortecimento dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e a força dieléctrica dos modos TO dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT-xBT}$ deduzidos a partir do ajuste dos espectros de reflexão.

Tabela 4.21 - Frequências (Ω) e parâmetros de amortecimento (γ) dos modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) e força dielétrica ($\Delta\epsilon$) dos modos TO dos cerâmicos do sistema (1-x)LMT-xBT deduzidos a partir do ajuste dos dados de reflexão.

j	Modo transversal (TO)			Modo longitudinal (LO)	
	Ω_{TO_j} (cm ⁻¹)	γ_{TO_j} (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon_{TO_j}$	Ω_{LO_j} (cm ⁻¹)	γ_{LO_j} (cm ⁻¹)
0.9LMT-0.1BT					$\epsilon_\infty = 4.354$
1	104.1	38.6	3.207	108.3	33.4
2	162.7	32.6	13.734	199.8	34.1
3	200.1	29.4	0.026	213.0	25.5
4	260.4	27.0	0.314	262.3	30.4
5	309.0	102.3	5.170	331.4	57.6
6	345.1	38.2	2.654	402.5	22.8
7	404.3	21.3	0.109	455.7	12.7
8	456.2	12.1	0.008	488.6	30.5
9	499.5	35.8	0.057	512.3	31.0
10	562.8	52.8	0.668	700.0	32.0
0.7LMT-0.3BT					$\epsilon_\infty = 4.237$
1	89.6	47.6	18.791	110.8	58.8
2	144.4	22.4	5.816	154.1	38.1
3	163.0	31.3	3.732	195.4	46.1
4	257.6	86.0	3.790	287.2	130.0
5	296.9	49.3	0.149	300.0	58.6
6	343.4	99.7	4.003	400.4	40.2
7	403.7	45.4	0.175	486.0	47.0
8	502.8	159.8	0.051	512.3	127.3
9	583.8	61.8	0.806	717.4	42.4
0.5LMT-0.5BT					$\epsilon_\infty = 4.338$
1	76.8	43.4	23.354	100.5	77.4
2	150.6	21.9	7.603	177.6	59.4
3	290.6	137.7	12.236	480.0	25.7
4	516.8	91.6	0.391	555.5	82.1
5	591.9	50.2	0.459	721.7	30.8
0.3LMT-0.7BT					$\epsilon_\infty = 4.852$
1	65.2	58.5	84.772	90.5	17.2
2	90.8	26.5	0.499	130.9	267.4
3	147.7	23.4	1.366	160.6	59.1
4	293.4	175.0	12.935	473.6	21.1
5	517.2	53.3	0.631	568.5	57.4
6	599.6	47.4	0.417	724.8	31.6
0.1LMT-0.9BT					$\epsilon_\infty = 4.852$
1	31.6	51.6	874.068	101.1	193.3
2	147.8	136.1	42.554	240.6	198.4
3	270.0	220.6	7.075	468.5	15.0
4	498.0	36.5	0.700	587.2	43.0
5	600.0	44.1	0.142	717.2	33.3
BT					$\epsilon_\infty = 4.339$
1	37.4	81.4	363.702	107.2	207.4
2	136.8	148.2	16.375	299.2	392.5
3	451.6	479.8	1.552	466.1	11.2
4	486.0	38.0	1.863	710.1	34.2

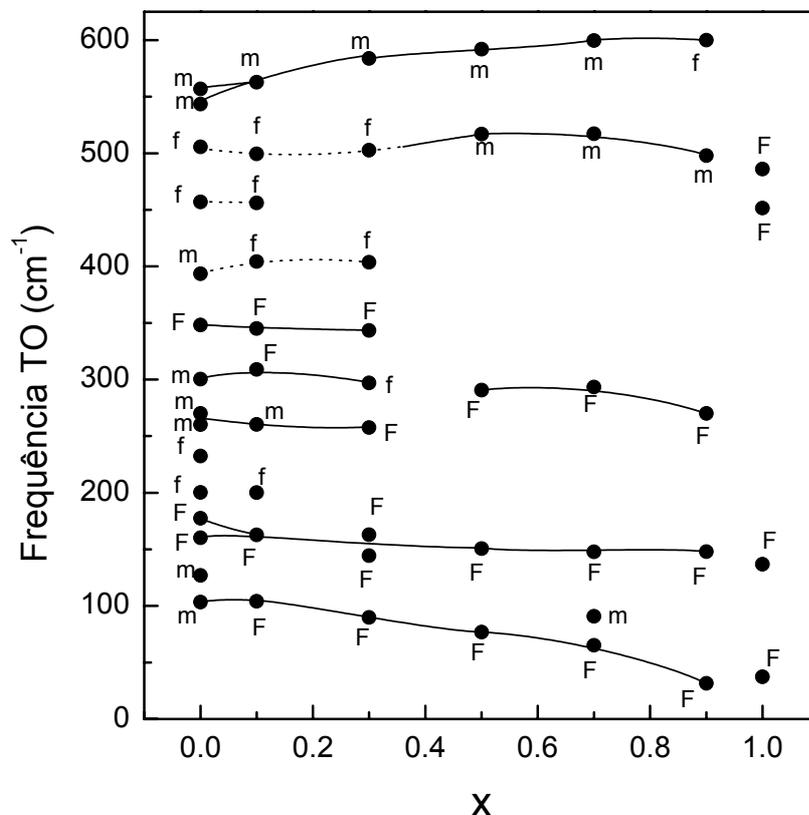


Figura 4.52 - Dependência com a composição (x) das frequências dos modos ópticos transversais (TO) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$. Os modos com uma força dielétrica fraca (f) estão assinalados.

O BaTiO_3 tem uma estrutura tetragonal pelo que este material deve apresentar os seguintes modos [194]: $3A_1+1B_1+4E_4$. Os modos activos no infravermelho são os A_1 e os E_4 os quais correspondem, respectivamente, às polarizações paralelas e perpendiculares ao eixo tetragonal. Assim, tendo em conta a anisotropia do material, o número de modos esperados é 4, tal como foi determinado experimentalmente.

No caso dos compostos preparados neste trabalho deve-se ter em conta a simetria média da rede e a ocupação dupla dos sítios A e B da estrutura perovsquítica. Como para estes cerâmicos as bandas de reflectividade são largas, as massas atómicas do La e do Ba são semelhantes e não existe ordenação química no sítio B (para $x > 0.1$), é difícil detectar o desdobramento dos modos devido à ocupação dupla dos sítios A e B. Então, considerando

a simetria média seriam de esperar, segundo a análise do factor de grupo [194], as seguintes decomposições dos modos perpendiculares no ponto Γ :

$$x = 0.3, (Z = 4; \text{Pbnm}): 7A_g + 8A_u + 7B_{1g} + \mathbf{8B_{1u}} + 5B_{2g} + \mathbf{10B_{2u}} + 5B_{3g} + \mathbf{10B_{3u}};$$

$$x = 0.5, (Z = 4; \text{I4/mcm}): \mathbf{3A_{2u}} + 2B_{2g} + 3E_g + \mathbf{5E_u} + 1A_{1u} + 1A_g + 2A_{2g} + 1B_{1g} + 1B_{1u};$$

$$x = 0.7 \text{ e } x = 0.9, (Z = 1; \text{Pm3m}): \mathbf{3F_{1u}} + 1F_{2u}.$$

dos quais os modos que se encontram a negrito são activos no infravermelho. Então, tendo em conta a anisotropia do espectro, seria de prever que o número de modos presentes fosse de 10, 5 e 3 para $x = 0.3$, $x = 0.5$ e $0.7 \leq x \leq 0.9$, respectivamente. O número de modos detectados experimentalmente para os cerâmicos com $x \leq 0.5$, é consistente com análise estrutural efectuada, pois detectaram-se 10, 9 e 5 modos, respectivamente, para $x = 0.1$, 0.3 e 0.5 (tabela 4.21). Pelo contrário, o número de modos detectados para os cerâmicos com $x = 0.7$ (6 modos) e 0.9 (5 modos), tabela 4.21, não está de acordo com a existência de uma estrutura perovsquítica cúbica simples, conforme revelado pela difracção de raios-X e confirmado por MET. A análise da figura 4.52 sugere que o espectro obtido para estas composições ($x = 0.7$ e 0.9) é mais parecido com o da amostra com $x = 0.5$ do que com o característico de uma perovskite cúbica simples. Este facto dá uma forte indicação espectroscópica da persistência de deformações em pequena escala que não puderam ser detectadas nem através da análise efectuada por difracção de raios-X nem através da microscopia electrónica de transmissão.

O ajuste dos espectros de reflectividade obtidos permite avaliar as componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da função dieléctrica na gama de frequências do infravermelho, encontrando-se estas, para os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ nas figuras 4.53 e 4.54, respectivamente. Estas figuras ilustram claramente não só a diminuição progressiva do número de modos activos à medida que x aumenta (aumento progressivo da simetria da célula unitária) mas também o amaciamento (“*softening*”) dos modos de frequências mais baixas. O valor da constante dieléctrica estática deve aumentar devido ao amaciamento dos modos de frequência mais baixa induzido pela introdução de BT.

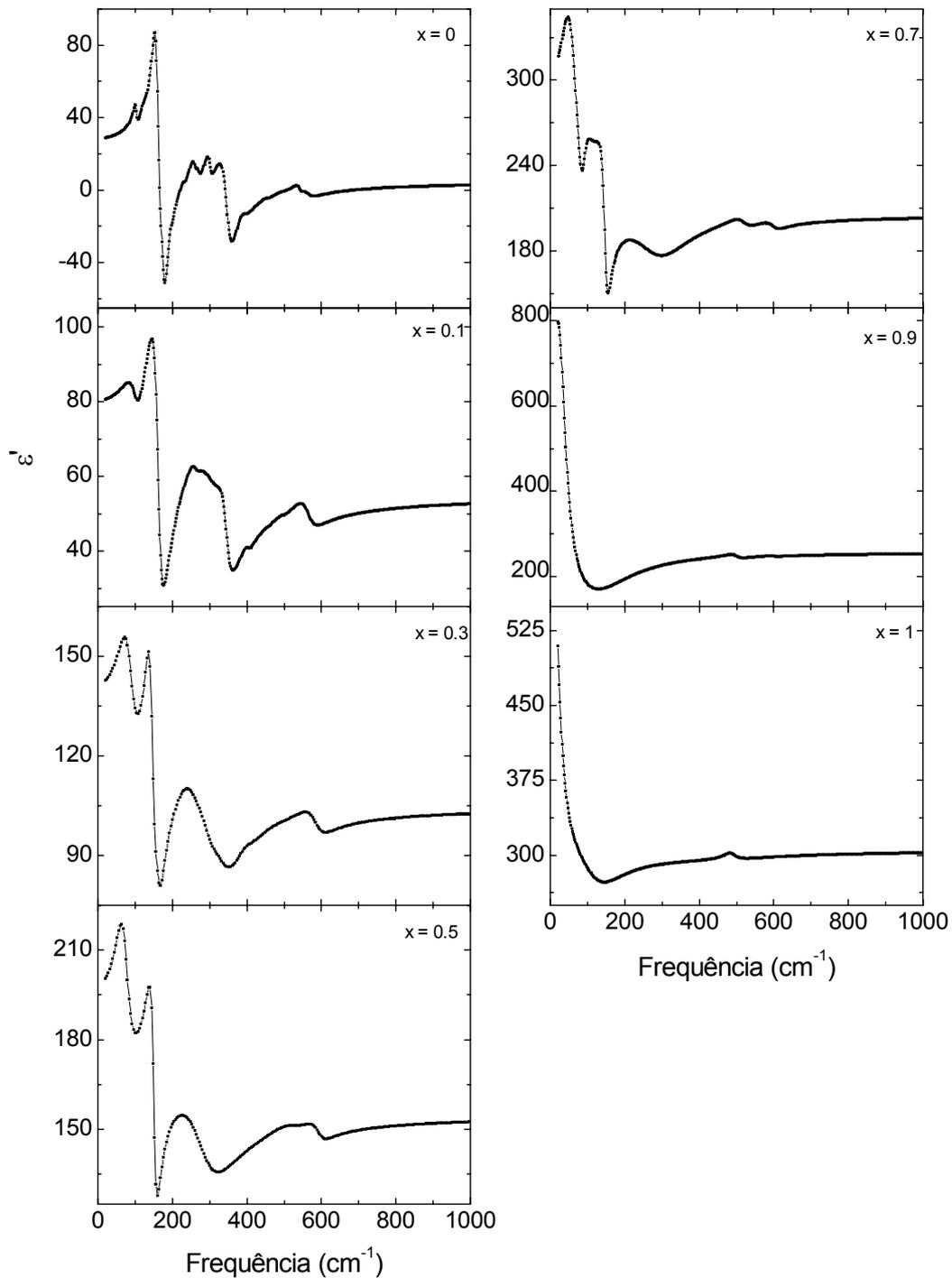


Figura 4.53 - Componente real da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1.0) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

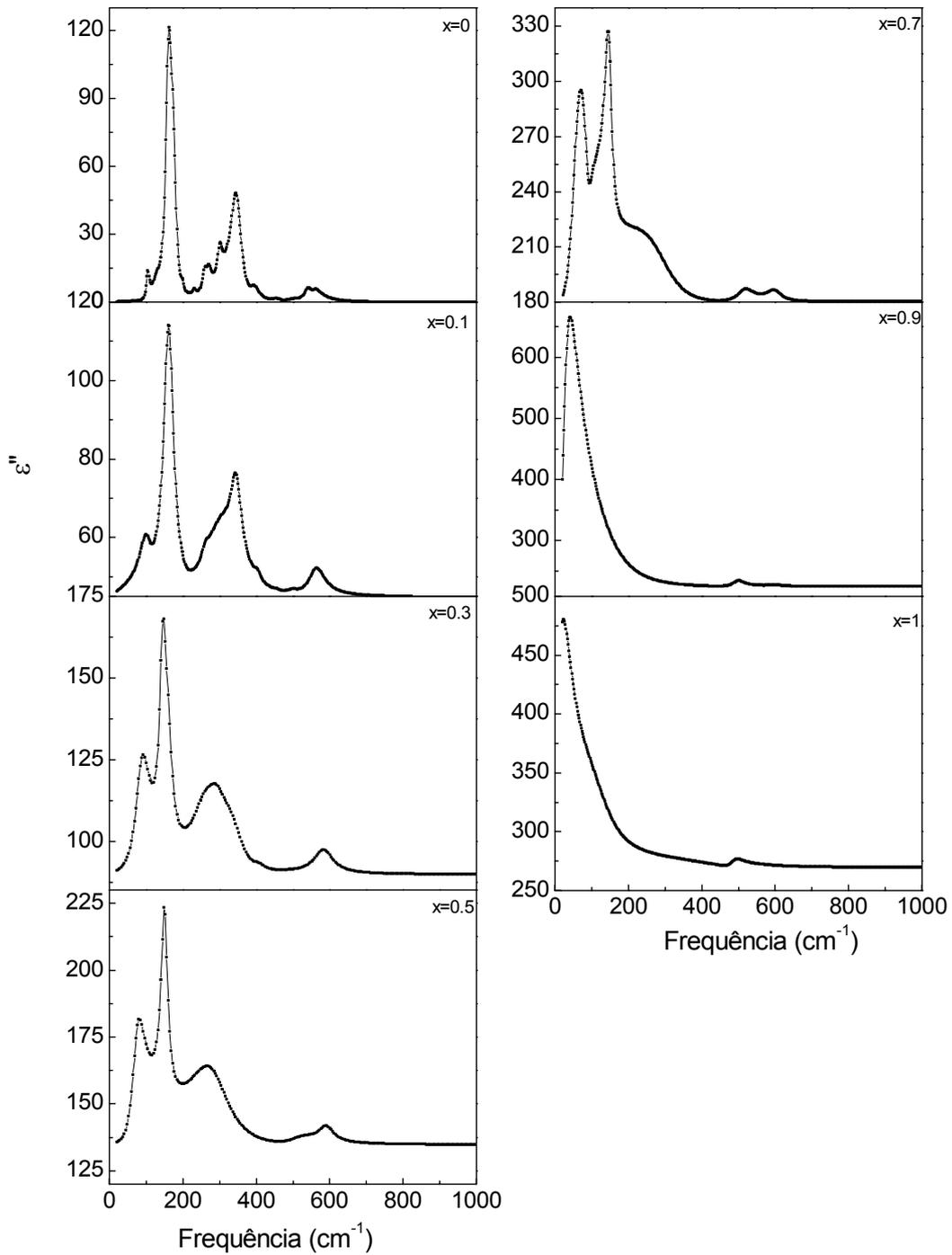


Figura 4.54 - Componente imaginária da função dielétrica das amostras do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1.0) calculada a partir dos dados de reflectividade no infravermelho.

Tal como para os outros sistemas os valores da permitividade relativa (ϵ') e da perda dielétrica (ϵ''), foram calculados a partir dos dados do infravermelho, para a gama de frequência das microondas, e comparados com os medidos na mesma gama de frequências. No entanto, neste sistema para além das limitações referidas anteriormente, as composições com $x = 0.9$ e 1 possuem modos com frequências muito próximas do limite experimental inferior ($<50 \text{ cm}^{-1}$). Assim, para estas duas composições, não se pode determinar as frequências dos modos ópticos transversais e longitudinais de uma forma suficientemente rigorosa que permita um cálculo credível da permitividade e da perda dielétrica para a gama de frequências das microondas. No caso das medidas efectuadas directamente à frequência das microondas também se observou que as perdas dielétricas exibidas por estas composições eram de tal maneira elevadas que eram superiores ao limite permitido pelo método de medida utilizado neste trabalho. Isto acontece com alguma frequência em materiais com elevados conteúdos de BT [197].

Permitividade relativa (ϵ_r)

A permitividade dielétrica relativa (ϵ_r) dos cerâmicos deste sistema foi medida directamente na gama de frequência das microondas e das radiofrequências e calculada a partir dos espectros de infravermelho. A figura 4.55 apresenta a variação da ϵ_r com a composição (x), podendo-se observar que os valores obtidos para as diferentes frequências e métodos, exibem um bom acordo entre si. A maior diferença foi observada para a composição 0.5LMT-0.5BT na qual a permitividade relativa calculada a partir dos dados da espectroscopia no infravermelho é cerca de 17% inferior à medida à frequência das microondas e das radiofrequências.

A variação da permitividade relativa com a composição é monotónica, não linear e sem anomalias, figura 4.55. Tal como nos outros dois sistemas em estudo, e apesar de se ter formado uma solução sólida, os resultados da permitividade relativa foram comparados com os obtidos a partir da regra das misturas dielétricas ($\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_i^n$) [123]. Também neste sistema se constatou que esta equação, com $n = -1$, descrevia de forma adequada a variação da permitividade relativa com x (figura 4.55 – linha a cheio). Este comportamento é idêntico ao verificado para os outros dois sistemas em estudo neste trabalho e para outros sistemas reportados na literatura [86,113,126-130]. O incremento do conteúdo de BT

provoca um aumento da permissividade relativa reflectindo, essencialmente, o incremento da força dieléctrica dos modos polares da rede. Como se pode observar na inserção da figura 4.55 a função $1/\epsilon_r(x)$ é linear, o que indica que a lei hiperbólica é válida para $x \leq 0.9$.

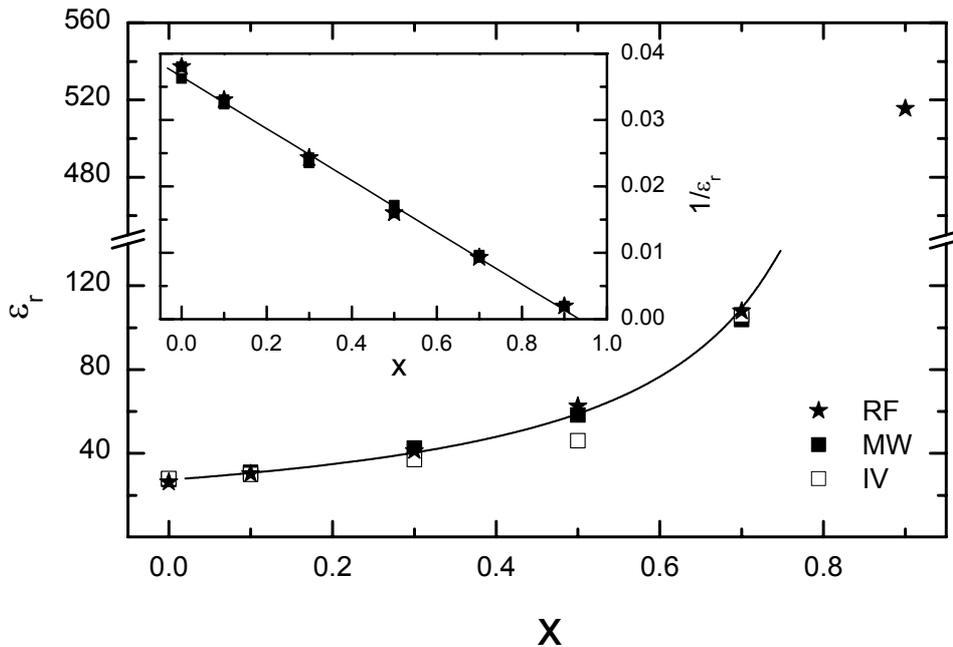


Figura 4.55 – Variação da permissividade relativa (ϵ_r) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com a composição (x). [valores medidos à frequência das microondas (quadrados a cheio), nas radiofrequências (estrelas) e calculados a partir dos espectros de infravermelho (quadrados abertos), linha a cheio – ajuste teórico]. Inserção: $1/\epsilon_r$ versus x .

Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância dos cerâmicos do sistema LMT-BT foi medido directamente na gama de frequência das microondas e calculado para as radiofrequências.

A figura 4.56 apresenta a variação da permissividade relativa, medida a 1MHz, com a temperatura (300K-400K) para as composições do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9 . Para todas as composições a variação de ϵ_r com a temperatura é

praticamente linear, sendo portanto possível determinar o valor do coeficiente de temperatura da permitividade relativa (τ_ϵ) através do ajuste linear dos resultados obtidos. O valor de τ_f foi calculado como referido anteriormente e considerando $\alpha_L = 10\text{ppm/K}$.

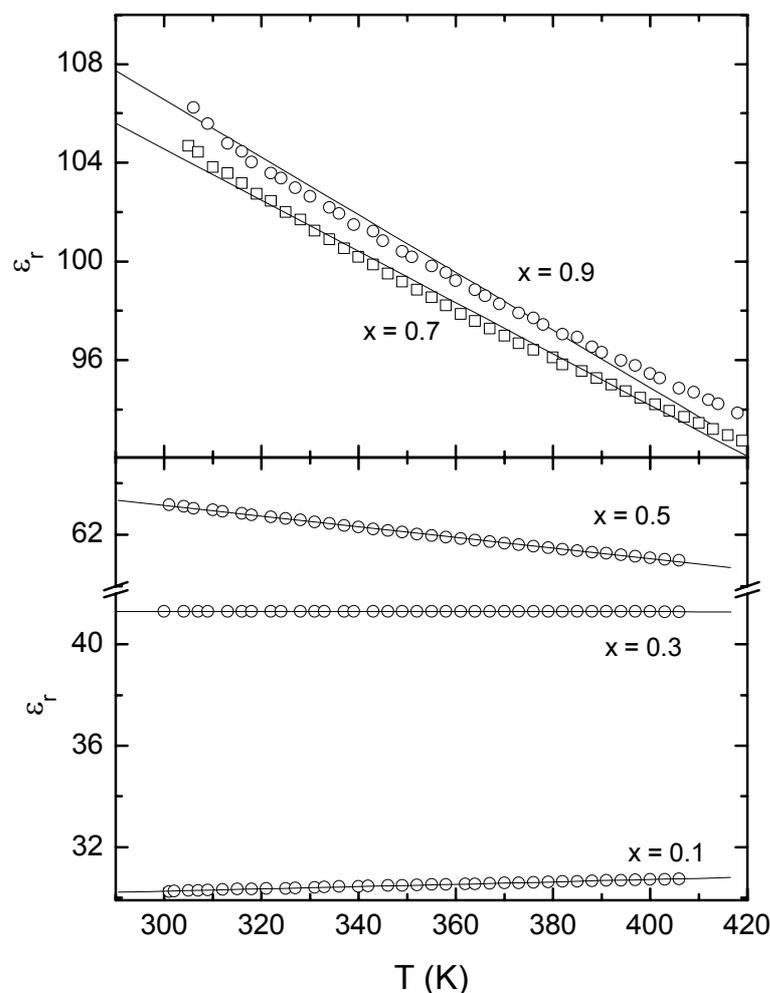


Figura 4.56 – Dependência da permitividade relativa (ϵ_r) com a temperatura para os cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9) medida a 1MHz. (Símbolos abertos e linhas representam, respectivamente, os dados experimentais e o ajuste linear efectuado).

A variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ em função da composição (x), medido na gama de frequência das microondas e das radiofrequências, encontra-se na figura 4.57. Os valores obtidos nestas duas gamas de frequências apresentam um bom acordo entre si. A variação do valor de τ_f com a composição é não linear e sem singularidades, sendo análoga à

exibida pela permitividade para as mesmas amostras, tal como se observou para os outros dois sistemas em estudo (LMT-CT e LMT-ST). Os cerâmicos com a composição com $x = 0.5$ (0.5LMT-0.5BT) possuem um valor de τ_f muito próximo de zero ($\tau_f = -2$ ppm/K).

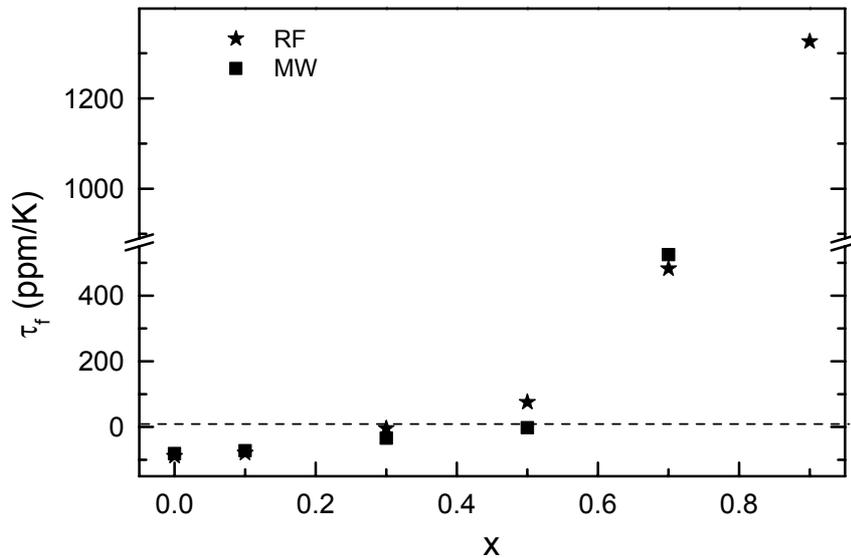


Figura 4.57 – Variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) dos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com a composição (x). [valores medidos à frequência das microondas (quadrados a cheio) e nas radiofrequências (estrelas)].

Como se pode constatar através da análise da figura 4.58 a qual representa a variação do τ_f com a permitividade relativa, existe uma relação linear entre estas duas características do material entre $x = 0$ e 0.5 , no entanto, para $x = 0.7$ ocorre um desvio desta linearidade. Este desvio corresponde exactamente à transição de uma estrutura com rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio para uma estrutura sem distorções (ver secção 4.1.2.3.). Reaney *et al.* [149] e Colla *et al.* [124] mostraram que a transição, com a temperatura ou com a composição, de uma estrutura não distorcida para uma estrutura com distorção (rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio) resultava num acentuado aumento do valor de τ_e e, conseqüentemente, numa acentuada diminuição do valor de τ_f ($\sim +300$ ppm/K e ~ -150 ppm/K, respectivamente). Assim, para este sistema pressupõe-se que o valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância resulta da contribuição dos dois mecanismos usualmente referidos como sendo responsáveis pelo seu ajuste: a diluição da permitividade relativa e a alteração do sistema de rotação dos

octaedros de oxigénio. No entanto, supõe-se que o mecanismo dominante no controle do τ_f seja ainda a diluição da elevada polarizabilidade do BaTiO_3 , sendo este comportamento característico para sistemas com membros finais com permitividade tão distinta.

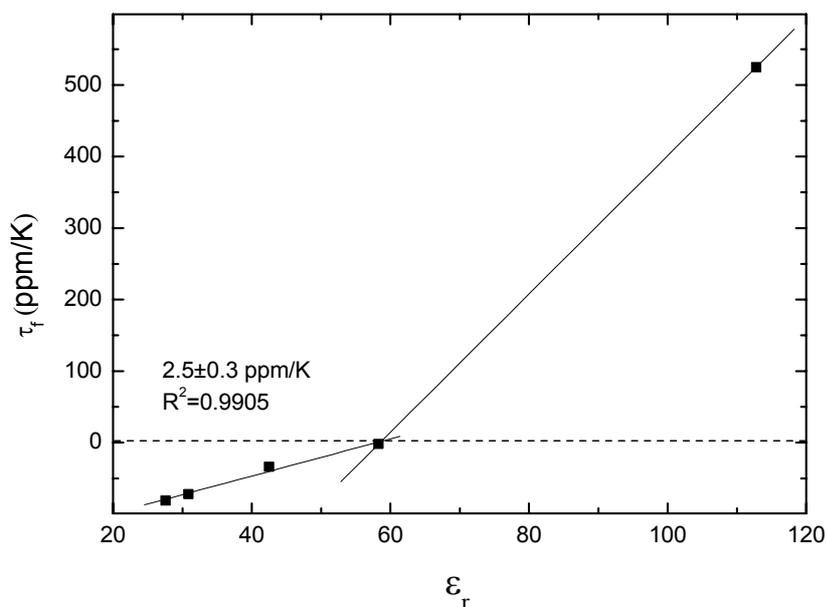


Figura 4.58 - Variação do τ_f com a ϵ_r para as amostras do sistema LMT-BT.

Perda dielétrica

Para os cerâmicos do sistema LMT-BT o valor do produto $Q \cdot f_0$ apresenta um decréscimo acentuado para $x = 0.1$, mantém-se depois sensivelmente constante para $x = 0.3$, atinge o valor mínimo para $x = 0.5$, seguindo-se um aumento para $x = 0.7$ (figura 4.59, símbolos abertos). Este comportamento é muito semelhante ao observado para os sistemas LMT-CT e LMT-ST. A acentuada diminuição do valor de $Q \cdot f_0$ verificada quando se adiciona 0.1 de BT, pode também neste sistema e tal como nos sistemas LMT-CT e LMT-ST, ser atribuída ao acentuado decréscimo do grau de ordenação catiónica entre os iões de Mg e Ti relativamente ao LMT, como foi observado nos estudos estruturais efectuados.

Na figura 4.59 (símbolos a cheio) apresenta-se a variação da soma ponderada do amortecimento dos fonões ópticos transversais ($\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$) com a concentração de BT (x). Se o decréscimo do valor de $Q \cdot f_0$ ao longo da solução sólida resultar de contribuições de

carácter intrínseco então o valor de $\langle\gamma(\text{TO})\rangle$ deve apresentar uma variação semelhante, mas naturalmente oposta, à exibida pelo $Q\cdot f_0$. A variação de $Q\cdot f_0(x)$ correlaciona-se bem com a variação de $\langle\gamma(\text{TO})\rangle(x)$, pelo menos para valores de $x \leq 0.5$ (figura 4.59).

Interessante é o facto de, tal como para os outros dois sistemas em estudo neste trabalho, o valor mínimo de $Q\cdot f_0$ ser atingido para as amostras em que $x = 0.5$, observando-se para $x = 0.7$ sistematicamente um aumento do mesmo.

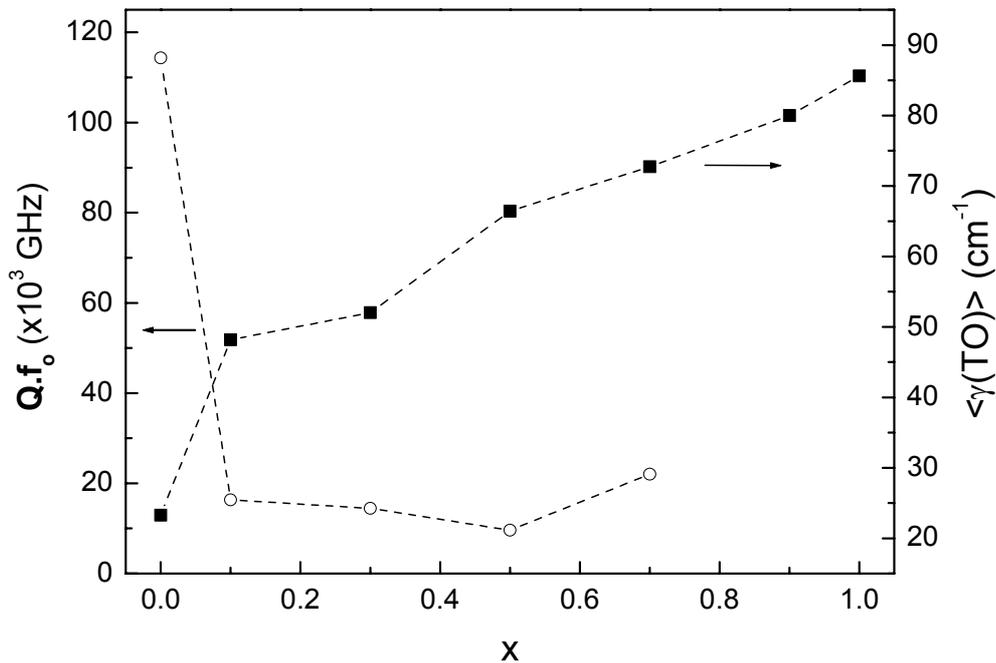


Figura 4.59 – Valor de $Q\cdot f_0$ (círculos abertos) e média do amortecimento dos fonões dos modos ópticos transversais, $\langle\gamma(\text{TO})\rangle$ (quadrados a cheio) em função do conteúdo de BT (x).

Na tabela 4.22 apresentam-se, para as diferentes composições, a parte imaginária da função dieléctrica (ϵ'') calculada a partir dos espectros de reflexão no infravermelho e medida directamente à frequência das microondas. É de referir novamente a maior imprecisão relativa no cálculo dos valores de ϵ'' a partir do ajuste dos espectros obtidos no infravermelho. No entanto, a comparação entre os valores medidos e calculados apresenta uma variação sistemática consistente. Os valores medidos e calculados são coincidentes para baixos conteúdos de BT ($x \leq 0.1$). Para concentrações de BT superiores os valores

medidos directamente à frequência das microondas aumentam com x , até $x = 0.5$, e depois diminuem enquanto que os calculados (contribuições da rede) diminuem sempre com o aumento do conteúdo de BT. Assim, para valores de $x \leq 0.1$ as perdas dieléctricas à frequência das microondas parecem ser essencialmente de carácter intrínseco e devidas às contribuições dos fonões polares. Para conteúdos de BT mais elevados ($x > 0.1$) as perdas medidas à frequência das microondas são sistematicamente superiores às calculadas a partir dos dados do infravermelho. Assim, o aumento do conteúdo de BT parece induzir mecanismos dissipativos adicionais que não estão relacionados com processos de decaimento dos fonões.

Tabela 4.22 – Valores de ϵ'' do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ medidos nas microondas (MW) e calculados a partir dos dados do infravermelho (IV).

Composição (x)	ϵ'' (MW)	ϵ'' (IV)
0	0.002	0.002
0.1	0.016	0.015
0.3	0.021	0.012
0.5	0.032	0.006
0.7	0.022	0.002

A discrepância observada nos valores de ϵ'' , para $x \geq 0.3$, a qual não foi observada para os valores de ϵ' , pode resultar da condutividade. Existem várias razões para o aparecimento de transportadores de cargas em sólidos, podendo estar relacionadas com a desordem (tais como defeitos estruturais ou composicionais) ou com a polarizabilidade da rede resultante de distorções locais da mesma [198]. Estas razões podem ser encontradas no caso dos cerâmicos do sistema LMT-BT, para $0.1 < x \leq 0.9$, pois existe desordem entre o La/Ba e o Mg/Ti nos sítios A e B da perovskite, a qual pode induzir a formação de cargas locais não compensadas, devidas, por exemplo, à estabilização de valências iónicas diferentes [199]. Além disto, podem aparecer também defeitos estruturais (em particular, lacunas de oxigénio devidas à redução parcial do Ti^{4+}) durante a sinterização em ar a temperaturas elevadas, como acontece, por exemplo, no caso do BaTiO_3 [200]. De modo a verificar o possível contributo da condutividade como mecanismo responsável pelo aumento das perdas dieléctricas à frequência das microondas, foi medida a permitividade relativa (ϵ_r) e a perda dieléctrica ($\text{tg}\delta$) em função da temperatura, para as amostras com $x = 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9 , a baixas frequências (10^2 - 10^6 Hz).

A figura 4.60 apresenta, para as amostras com $x = 0.3$ e 0.5 sinterizadas em atmosfera de ar, a variação de ϵ_r com a temperatura (300-675K). Na figura 4.61 encontra-se a variação de ϵ_r com a temperatura das amostras com $x = 0.7$ e 0.9 sinterizadas em atmosfera de ar de oxigênio. Para todas as amostras sinterizadas em atmosfera de ar observa-se que ϵ_r exibe um aumento repentino com a temperatura, especialmente para as frequências mais baixas, indicando o início de um processo ativado termicamente, o qual pode estar correlacionado com a condução iônica. Ao contrário do que acontece para as amostras sinterizadas em atmosfera de ar, as mesmas composições sinterizadas em atmosfera de oxigênio não exibem uma variação significativa da permitividade relativa com a temperatura, diminuindo monotonicamente. A dispersão da permitividade relativa com a frequência, observada nas amostras sinterizadas em atmosfera de ar, está ausente para as mesmas composições mas sinterizadas em atmosfera de oxigênio (figura 4.61). No caso dos cerâmicos com $x = 0.9$ (figura 4.61b) observou-se um ligeiro aumento da ϵ_r com a temperatura para a frequência de 100Hz e para temperaturas superiores a 500K.

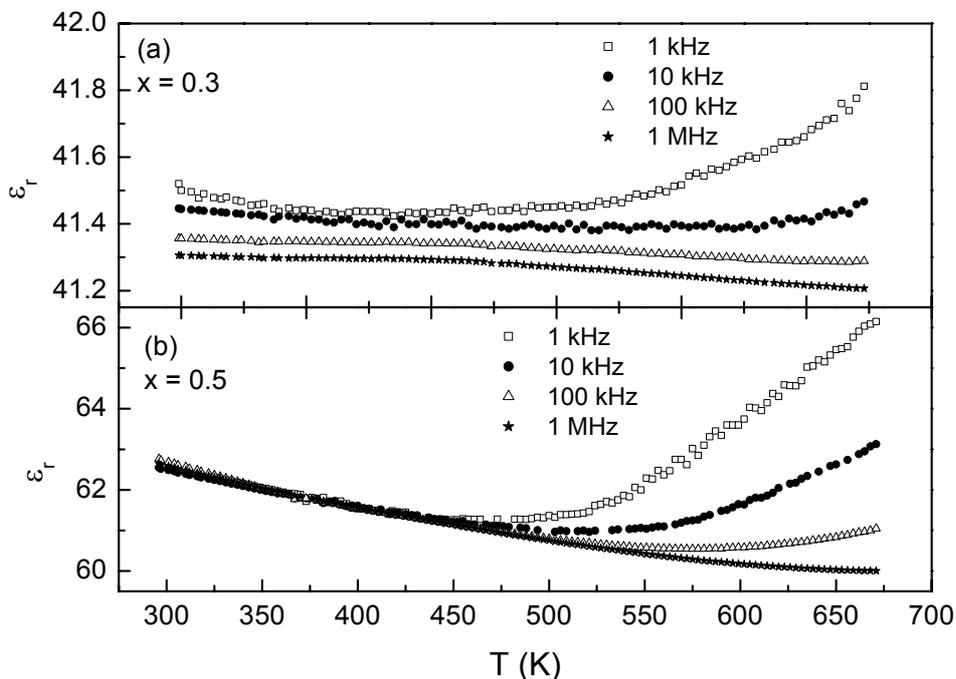


Figura 4.60 – Dependência da permitividade dielétrica (ϵ_r) com a temperatura, a várias frequências (1, 10, 100KHz e 1MHz), de cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com (a) $x = 0.3$ e (b) $x = 0.5$, sinterizados em atmosfera de ar.

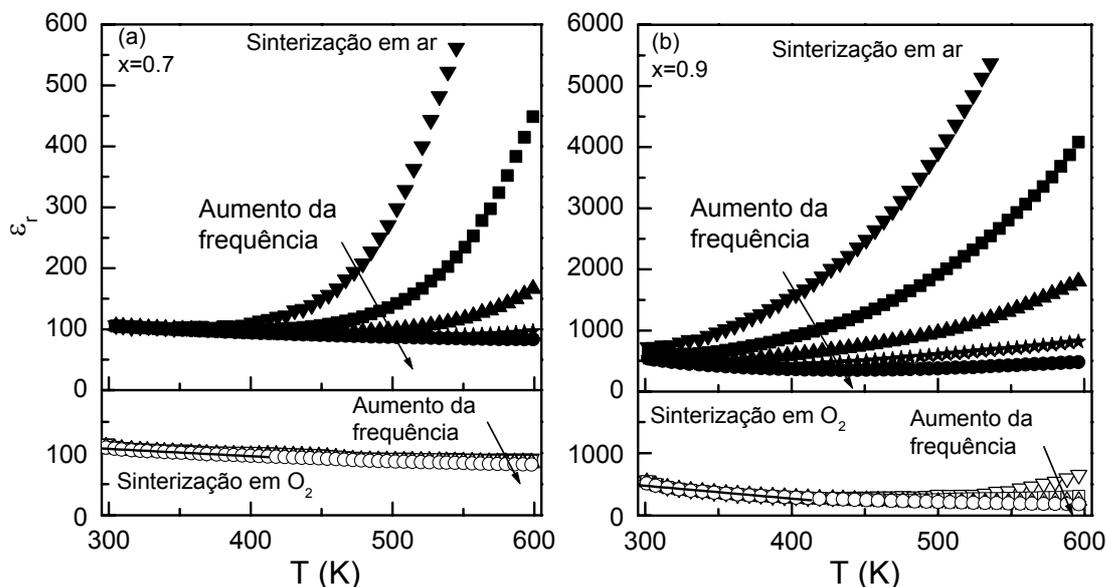


Figura 4.61 - Dependência da permitividade relativa (ϵ_r) com a temperatura, a várias frequências (0.1, 1, 10, 100KHz e 1 MHz), de cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ com (a) $x=0.7$ e (b) $x=0.9$, sinterizados em atmosfera de ar (símbolos a cheio) e de oxigénio (símbolos abertos).

A ocorrência de uma alteração fundamental do mecanismo dominante para as perdas é também confirmada pela variação da $\text{tg } \delta$ ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) com a temperatura. Na figura 4.62 apresenta-se a variação da $\text{tg } \delta$, de amostras com a composição $0.3\text{LMT}-0.7\text{BT}$ ($x = 0.7$), sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio. Os valores da $\text{tg } \delta$ dos cerâmicos com esta composição sinterizados em atmosfera de oxigénio são cerca de 40 vezes mais pequenos do que os observados para os sinterizados em atmosfera de ar (figura 4.62), todavia, continua a verificar-se uma dependência com a frequência e com a temperatura, resultante da presença de transportadores de carga que contribuem para a perda dielétrica. Os resultados obtidos foram ajustados com a lei de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp\{E_A/kT\}$, onde $\tau = 1/2\pi f$ é o tempo de relaxação e E_A é a energia de activação. Os parâmetros correspondentes aos melhores ajustes foram: $\tau_0 = 2.0 \times 10^{-12}$ e 2.9×10^{-18} s, $E_A = 0.90$ e 1.02 eV para as amostras sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio, respectivamente. Os valores obtidos quer para o pré-factor de Arrhenius (τ_0) quer para a energia de activação das amostras sinterizadas em atmosfera de ar correspondem aos tipicamente observados para a condução iónica (10^{-12} s e 0.2-1 eV, respectivamente) [198]. Pelo contrário, para os

cerâmicos sinterizados em oxigénio o valor obtido para τ_0 associa-se ao tempo de escala electrónica (óptica) (10^{-17} - 10^{-19} s).

Estes resultados sugerem que a condução iónica está presente nos cerâmicos do sistema $(1-x)\text{LMT-xBT}$ com $x \geq 0.3$ sinterizados em atmosfera de ar e contribui de forma tanto mais significativa para as perdas dieléctricas, na gama de frequências das microondas, quanto maior é o conteúdo de BT. Sinterizando em oxigénio é possível reduzir o valor das perdas dieléctricas relacionadas com este contributo da condutividade. Este mecanismo de transporte de cargas eléctricas pode ainda contribuir para as perdas dieléctricas à frequência das microondas mas não deve afectar de forma significativa a resposta dieléctrica na gama de frequências do infravermelho (THz).

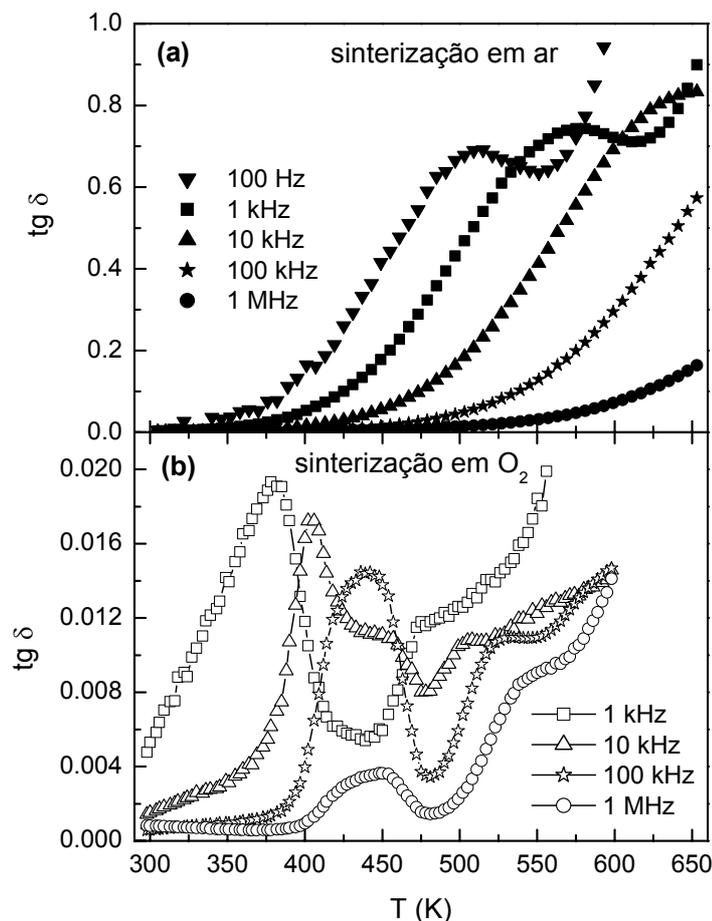


Figura 4.62 – Variação da tangente de δ com a temperatura, medida a várias frequências, para os cerâmicos com $x = 0.7$: (a) sinterizados em ar (símbolos fechados) e (b) em oxigénio (símbolos abertos).

Em relação aos cerâmicos do sistema LMT-BT pode-se concluir que os espectros de infravermelho reflectem, de forma geral, a sequência das transformações estruturais observadas para este sistema por DRX. O número de modos detectados foi de 10, 9, 5, 6, 5 e 4 para $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ e 1.0 , respectivamente. A permitividade dielétrica e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância estimados a partir das medidas nas diferentes gamas de frequências apresentam um bom acordo entre si. Apesar da série de transformações estruturais verificadas para este sistema, estas parecem não afectar, de forma significativa, a variação da permitividade e do τ_f com a composição (x). A ϵ_r e o τ_f exibem um comportamento monotónico, do tipo hiperbólico, com a variação de x . A variação da permitividade relativa com a composição obedece à regra das misturas dielétricas. Para valores de $x \leq 0.5$ observou-se a existência de uma dependência linear entre a ϵ_r e o τ_f , ocorrendo um desvio da mesma para $x = 0.7$. Este desvio corresponde à transição entre uma estrutura com rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio para uma estrutura não distorcida (cúbica). Assim, pressupõe-se que, apesar de os dois mecanismos responsáveis pelo ajuste do τ_f poderem estar presentes para os cerâmicos deste sistema, o dominante é a diluição da elevada polarizabilidade do BaTiO_3 , o que é típico em sistemas com membros finais com permitividade tão distinta. A variação de $Q \cdot f_0(x)$ é muito semelhante à verificada para os sistemas LMT-CT e LMT-ST, exibindo uma grande diminuição para $x = 0.1$, atingindo um mínimo para $x = 0.5$, seguido de um ligeiro aumento. Também neste caso o valor máximo da perda dielétrica foi atingido para a composição com $x = 0.5$. Nos cerâmicos com maiores conteúdos de BT, a elevada perda dielétrica parece estar relacionada com a presença de condução iónica especialmente para os cerâmicos sinterizados em ar a temperaturas elevadas. A condução iónica pode contribuir ainda para as perdas de carácter extrínseco na gama das frequências das microondas, mas não deve afectar de forma significativa a resposta dielétrica na gama de frequência dos infravermelhos. No entanto, é possível obter, para este sistema, cerâmicos com permitividades elevadas e interessantes (≈ 58) bem como valores de $\tau_f \approx 0$ para composições próximas de $x = 0.5$.

Comportamento relaxor dos cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT

As medidas efectuadas nas radiofrequências permitiram descobrir um comportamento anómalo nos cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT que vale a pena realçar. Estes materiais apresentam à temperatura ambiente uma estrutura cúbica (secção 4.1.2.3.), sem quaisquer vestígios de ordenação química dos catiões dos sítios A (La/Ba) e B (Mg/Ti). Assim sendo, não seria de esperar a existência de quaisquer anomalias dieléctricas para além da ordenação dos dipolos a temperaturas superiores a 300K. A figura 4.63 apresenta, para os cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT sinterizados em atmosfera de ar, a dependência da parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da função dieléctrica com a temperatura (15-250K), a diversas frequências na gama dos MHz. Nesta figura observa-se uma elevada dispersão da permitividade e da perda dieléctrica do material com a frequência, para temperaturas até 150K. Os picos de $\epsilon'(T)$ e $\epsilon''(T)$ são difusos, deslocam-se para temperaturas mais elevadas e alteram o seu valor à medida que a frequência aumenta apresentando, portanto, o comportamento típico de um relaxor [201].

O grau de difusividade de $\epsilon'(T)$ pode ser estimado a partir dos valores de $\epsilon'(T)$, para $T > T_m$, usando para tal a lei de Curie-Weiss modificada [202]:

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}, \quad (1 < \gamma < 2) \quad (4.1)$$

onde C é a constante de Curie e T_m é a temperatura à qual $\epsilon'(T)$ atinge o seu valor máximo (ϵ'_m). O valor $\gamma = 1$ corresponde à transição de fase ferroeléctrica normal. Para todas as frequências o ajuste dos dados experimentais com a equação 4.1 (figura 4.64 – frequência de 100Hz), origina para γ o valor de 1.76, o que significa que a transição de fase é bastante difusa [201]. No entanto, como se pode observar na figura 4.65, para temperaturas próximas de 150K ocorre um desvio da lei clássica de Curie-Weiss, sendo esta temperatura aproximadamente 50K superior à correspondente ao máximo da permitividade (T_m).

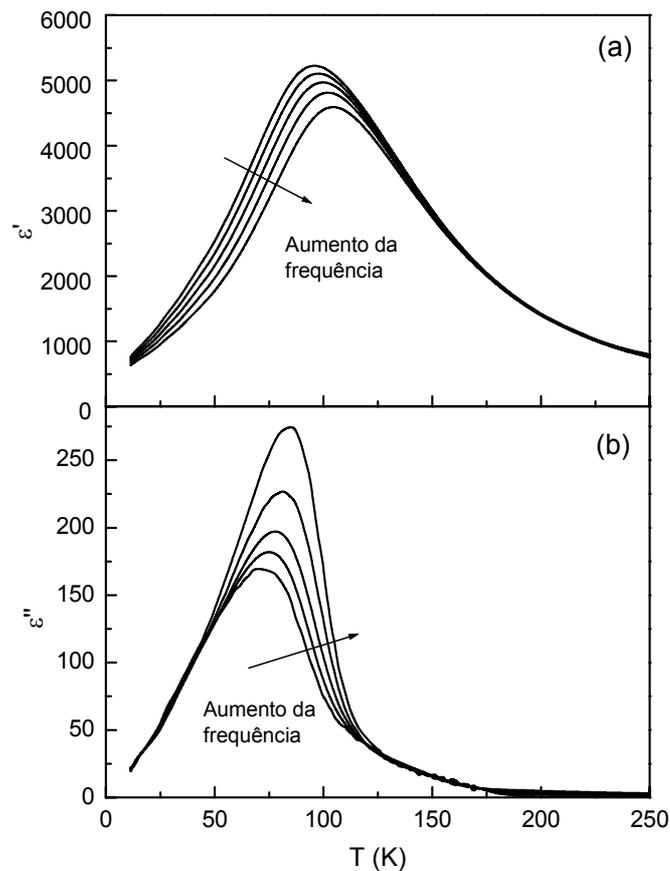


Figura 4.63 – Variação com a temperatura da parte real (a) e imaginária (b) da função dielétrica para as frequências 0.1, 1, 10, 100 e 1000 kHz dos cerâmicos de 0.1LMT-0.9BT sinterizados em atmosfera de ar.

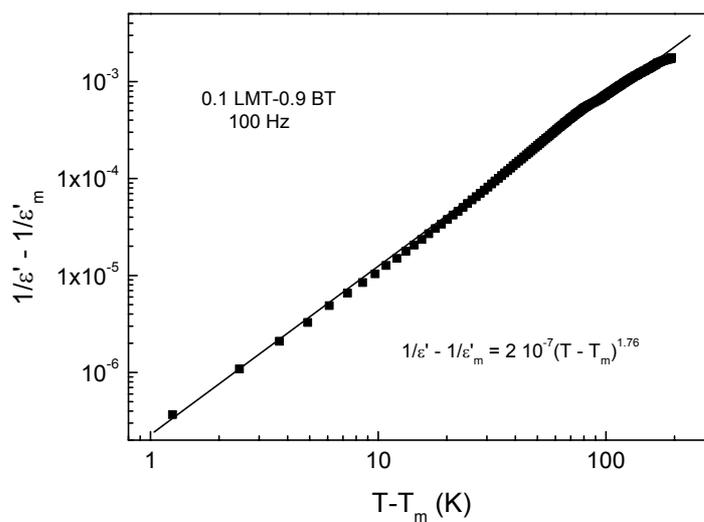


Figura 4.64 - Permittividade recíproca dos cerâmicos de 0.1LMT-0.9BT em função de $(T - T_m)$.

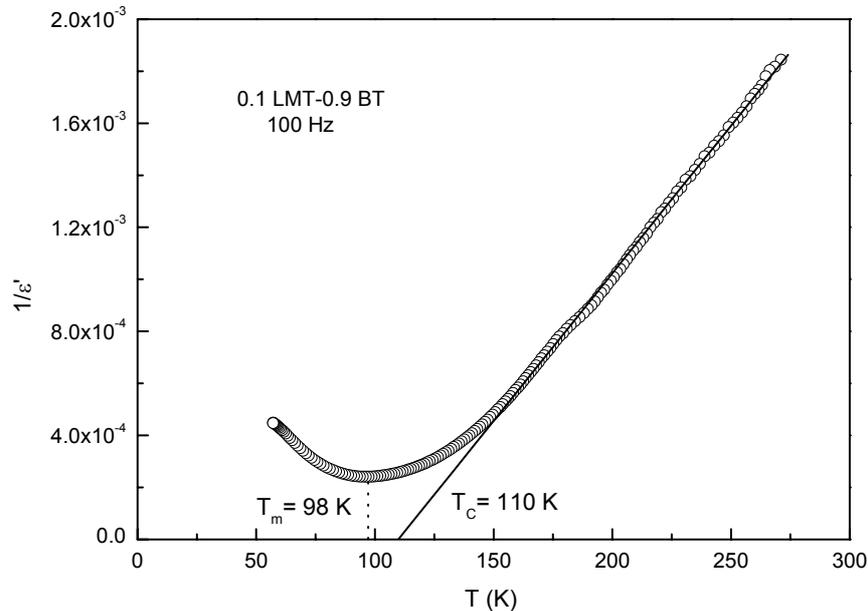


Figura 4.65 – Variação da permitividade inversa da amostra com a composição 0.1LMT-0.9BT ajustada com a lei de Curie-Weiss (linha contínua).

De acordo com Butcher e Thomas [203], a diferença entre as temperaturas para as quais ocorre o valor máximo da permitividade para as frequências de 100Hz e 1MHz ($\Delta T_m = T_m[1 \text{ MHz}] - T_m[100 \text{ Hz}]$), pode ser uma medida da dispersão da frequência dos relaxors. No caso da composição em estudo constatou-se que o valor de ΔT_m é de apenas 9K, podendo um valor tão pequeno indicar que, apesar do elevado grau de difusividade, a distribuição dos tempos de relaxação não é larga.

Uma outra característica do comportamento relaxor de um sistema é que a sua resposta dielétrica $\epsilon'(\omega, T)$ segue a equação empírica de Vogel-Fulcher [204]:

$$f = f_0 \exp \left\{ - \frac{E_A}{k(T_m - T_f)} \right\} \quad (4.2)$$

onde f é a frequência do campo aplicado, f_0 é o factor pré-exponencial (frequência característica), E_A é a energia de activação e T_f é a temperatura de congelamento, sendo f_0 ,

E_A e T_f constantes. Tem sido sugerido por alguns autores [204], que se os resultados se ajustam a esta equação isso indica que o sistema apresenta um estado tipo “vidro”. Na figura 4.66 encontra-se a variação de $1/T_m$ com a frequência (f) para a permitividade ajustada com a equação 4.2. O valor da energia de activação calculado a partir deste ajuste ($E_A=0.11$ eV, tabela 4.23) é consistente com a flutuação de polarizações activadas termicamente a temperaturas baixas [204,205]. Os parâmetros dos ajustes dos resultados experimentais com as equações 4.1 e 4.2 encontram-se sumariados na tabela 4.23.

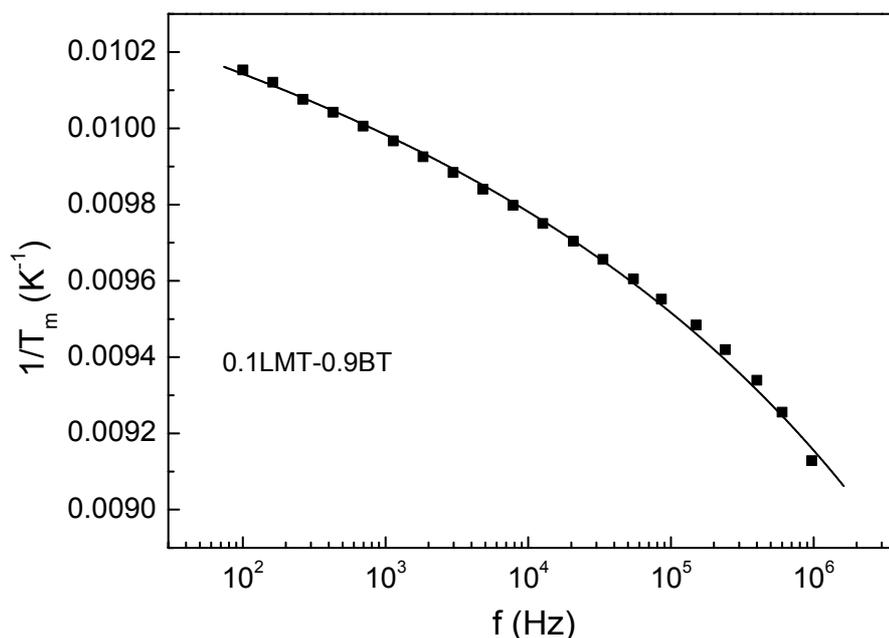


Figura 4.66 – Variação de $1/T_m$ para a parte real da função dielétrica em função da frequência para as amostras com a composição 0.1LMT-0.9BT.

Tabela 4.23 - Parâmetros obtidos, para os cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT, a partir do ajuste com a lei de Curie-Weiss (Eq.4.1, $\gamma=1$) e com a equação de Vogel-Fulcher (Eq.4.2).

Equação 4.1		Equação 4.2	
C (K)	8.9×10^4	T_f (K)	67
T_C (K)	110	f_0 (Hz)	8.7×10^{19}
ΔT_{dev} (K)	50	E_A (eV)	0.11

T_C é a temperatura de Curie no caso de uma transição de fase ferroelétrica normal, tendo sido estimada por extrapolação da parte linear da curva $1/\epsilon'$ vs T ; $\Delta T_{dev} = T_{dev} - T_m$; onde T_{dev} é a temperatura para a qual a permitividade começa a desviar-se da lei de Curie-Weiss.

As lacunas de oxigénio que se podem formar durante a sinterização dos cerâmicos têm uma grande influência nas propriedades dieléctricas dos materiais baseados em BT [206,207]. Relativamente aos materiais com um comportamento relaxor, a sua resposta dieléctrica pode ser significativamente modificada pela criação de lacunas no sítio A e na sub-rede de oxigénio [208]. Na tentativa de clarificar a possível influência dos defeitos estruturais criados durante a sinterização no comportamento relaxor dos cerâmicos de 0.1LMT-0.9BT, comparou-se a resposta dieléctrica de amostras sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio, tendo-se para tal usado as mesmas condições de sinterização (temperatura, tempo e taxas de aquecimento e de arrefecimento). Na gama de temperaturas entre 12 e 200K não foram observadas diferenças na permitividade das amostras, tendo-se mantido, praticamente inalterados, os valores para os picos, a sua localização e outros parâmetros das dependências de $\epsilon'(T)$ e $\epsilon''(T)$ descritos anteriormente. Um resultado bastante diferente foi observado na gama de 200-550 K (figura 4.61b). A variação da permitividade com a temperatura ($T > 200K$) das amostras sinterizadas em atmosfera de ar é caracterizada por um aumento acentuado da mesma, especialmente para baixas frequências (figura 4.61b). Este comportamento é consistente com um processo activado termicamente de deslocamento por salto dos transportadores de carga a estas temperaturas [209], como confirmado com a dependência das perdas com a temperatura. Por outro lado, a permitividade das amostras sinterizadas em atmosfera de oxigénio não apresentou nem um aumento acentuado com a temperatura nem dispersão com a frequência para temperatura de 200 a 450K, tendo-se observado uma diminuição monotónica. Para temperaturas superiores a 500K e para a frequência de 100 Hz verificou-se apenas um ligeiro aumento da ϵ' com a temperatura (figura 4.61b). A acentuada diferença entre as respostas dieléctricas das amostras sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio indicia que pode ocorrer alguma perda de oxigénio durante a sinterização das amostras em atmosfera de ar. No entanto, a concentração de lacunas deve ser pequena pois não existem evidências do seu efeito nas propriedades do comportamento relaxor a temperaturas baixas. Assim, estes defeitos não têm um efeito significativo como elementos constituintes das nano regiões polares do relaxor.

A adição a ferroeléctricos de materiais não ferroeléctricos provoca o esbatimento (“*smearing*”) e o deslocamento da transição de fase para temperaturas inferiores e promove o aparecimento de um comportamento relaxor [210,211]. No entanto, em alguns casos

pode ocorrer apenas a degradação da transição, sem qualquer deslocamento, como acontece, por exemplo, no sistema $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Sr}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [212]. Comparando com o BT puro, a adição de 10 % molar de LMT promove um grande deslocamento ($\sim 300\text{K}$) da temperatura a que ocorre o máximo da permitividade dielétrica. De modo a verificar a consistência deste comportamento foi efectuada a caracterização dielétrica de amostras com a composição 0.3LMT-0.7BT sinterizadas em atmosfera de ar e de oxigénio. Como se pode observar na figura 4.67 a variação de $\epsilon'(T)$ é linear, ocorrendo uma diminuição da permitividade com o incremento da temperatura. Além disto, os valores para as duas amostras (sinterização em atmosfera de ar e de oxigénio) são praticamente coincidentes na gama de 12-300K, não se tendo observado qualquer dispersão no intervalo de temperaturas estudado (figura 4.67).

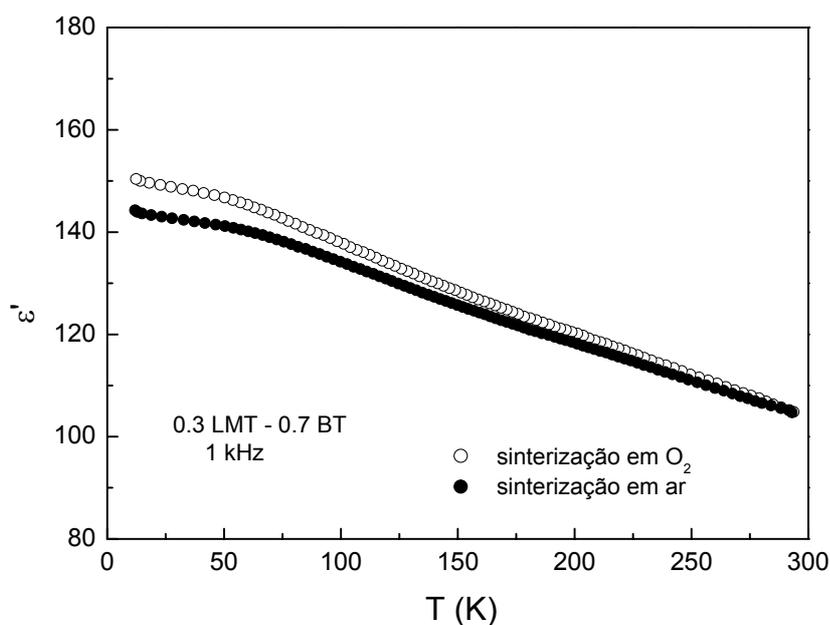


Figura 4.67 - Dependência com a temperatura da parte real da permitividade dielétrica dos cerâmicos de 0.3LMT-0.7BT a 1 kHz

A adição de LMT ao BT aparentemente destrói o estado ferroelétrico do BT, originando um comportamento relaxor. A avaliação deste efeito pode ser efectuada em termos do deslocamento do máximo da permitividade dielétrica com a composição, $\Delta T_m/\Delta x$. Para o sistema $(1-x)\text{LMT}-x\text{BT}$ estima-se que ocorre uma diminuição de T_m de cerca de 30 K por cada 1% (molar) ($x=0.01$) de LMT adicionado. Um efeito semelhante foi

verificado em cerâmicos de BT dopados com La, podendo-se referir os cerâmicos dos sistemas $Ba_{1-x}La_{2x/3}TiO_3$ (lacunas catiónicas no sítio A) [213] e $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (lacunas catiónicas no sítio B) [206], os quais exibem, respectivamente, valores para $\Delta T_m/\Delta x$ de ~19 e 23 K por mole de La. No caso de as lacunas catiónicas serem no sítio B o valor de $\Delta T_m/\Delta x$ é mais elevado e o comportamento relaxor aparece para menores concentrações do catião substituinte. Um comportamento semelhante foi também observado no $PbTiO_3$ dopado com lantânio [214]. No caso do sistema em análise (LMT-BT) o efeito notório observado parece estar relacionado com o elevado grau de desordem estrutural existente nas composições deste sistema ricas em bário, devido ao arranjo aleatório dos catiões do sítio A (La/Ba) e B (Mg/Ti). Os catiões de La^{3+} e Mg^{2+} , que são ferroelectricamente “inactivos”, quando distribuídos aleatoriamente na rede do BT quebram o acoplamento ferroeléctrico. Por outro lado, devido à diferença considerável entre os tamanhos e as cargas dos iões substituídos, podem aparecer regiões com flutuações composicionais elevadas e, conseqüentemente, distorções locais da rede. Estas regiões parecem ser as responsáveis pelo aparecimento de um campo eléctrico aleatório, o qual é um atributo necessário para o comportamento relaxor [215].

Em geral pode-se concluir que os cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT apresentam, para temperaturas inferiores a 150K, o comportamento típico de um relaxor. Os picos da parte real e imaginária da função dieléctrica são difusos, deslocam-se para temperaturas mais elevadas e alteram o seu valor à medida que a frequência aumenta. O intervalo de temperaturas para o qual ocorre um desvio da lei de Curie-Weiss é relativamente estreito (50K acima de T_m). Apesar do suficientemente elevado grau de difusividade da transição, o pequeno valor exibido pelo deslocamento de T_m prova que a distribuição dos tempos de relaxação não é larga. As lacunas de oxigénio, que aparecem durante a sinterização em ar a temperaturas elevadas, não afectam de forma significativa as propriedades do comportamento relaxor deste material, para temperaturas entre 12 e 150K.

4.3. Correlação entre a estrutura e as propriedades dieléctricas

A variação da permitividade relativa com a composição (x) das amostras dos sistemas LMT-AT (A = Ca, Sr e Ba) preparadas neste trabalho, obedece à relação empírica para a mistura dieléctrica (regra das misturas) [123]: $\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_{r_i}^n$, apesar de as amostras não serem misturas das fases LMT e AT mas sim soluções sólidas. Diversos autores [86,113,126-129] verificaram um comportamento semelhante em cerâmicos resultantes da mistura de dois compostos dieléctricos envolvendo perovsquites complexas do tipo $A(B_m B'_{1-m})O_3$ e $CaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ $\{La(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - ATiO_3$ (A = Ca, Sr); $CaTiO_3 - Ca(Al_{0.5}Nb_{0.5})O_3$; $CaTiO_3 - Ca(Al_{0.5}Ta_{0.5})O_3$; $CaTiO_3 - Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ e $CaTiO_3 - Sm(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3\}$.

Tal como observado noutros sistemas [$CaTiO_3 - Ca(Al_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ [113]; $CaTiO_3 - Ca(Al_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [130]; $CaTiO_3 - Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ [127]; $CaTiO_3 - NdAlO_3$ [131]; $CaTiO_3 - Ca(Al_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ [128]; $SrTiO_3 - La(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ [86,126]; $La(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - CaTiO_3$ [126]; $SrTiO_3 - LaAlO_3$ [132-134], a variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) com a composição (x) apresenta, para os três sistemas em análise, uma variação não linear e análoga à observada para a permitividade relativa. É interessante observar que, para as três soluções sólidas em estudo, o valor $\tau_f \approx 0$ é atingido para $x \approx 0.5$, apesar de o BT (τ_f desconhecido), o ST (+1650 ppm/K) e o CT (+850 ppm/K) possuírem valores de τ_f muito diferentes. Cho *et al.* [86,126] nos estudos que efectuaram para os sistemas $(1-x)La(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3 - xATiO_3$ (A= Sr, Ca) chamaram à atenção para o facto de $\tau_f \approx 0$ ocorrer para valores de x idênticos, para soluções sólidas com $SrTiO_3$ e $CaTiO_3$, apesar da diferença elevada dos valores do τ_f do ST e do CT. Este comportamento foi atribuído por estes autores [126] à persistência de ordenação catiónica no sítio B até $x = 0.5$, apesar da sua presença não ser óbvia nos dados obtidos através da difracção de raios-X e da espectroscopia no infravermelho.

Nos sistemas em estudo neste trabalho, o facto de $\tau_f \approx 0$ ser atingido para $x \approx 0.5$ pode estar relacionado com a temperatura exacta à qual ocorrem as transições do sistema de rotação dos octaedros de oxigénio. As temperaturas exactas às quais ocorrem as transições de fase da amostra com a composição 0.5LMT-0.5CT não são conhecidas, mas por

analogia com o CT, o qual tem um factor de tolerância semelhante (~ 0.97), estas devem ocorrer a temperaturas elevadas ($> 800^\circ\text{C}$). Para a amostra com a composição 0.5LMT-0.5ST, e conforme observado por DRX e MET, as reflexões da super-rede correspondentes às rotações em fase dos octaedros de oxigénio são fracas sugerindo que a transição de fase deste composto deve ocorrer a uma temperatura mais elevada, mas próxima da temperatura ambiente. Os cerâmicos com a composição 0.5LMT-0.5BT apresentam apenas rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio e os cerâmicos com a composição 0.3LMT-0.7BT não apresentam qualquer tipo de rotação dos mesmos. Isto implica que, para este sistema, o aparecimento da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio se desloca de uma temperatura acima para uma temperatura abaixo da ambiente entre $x = 0.5$ e 0.7 . Colla *et al.* [124] e Reaney *et al.* [147] observaram que a maior variação do τ_e e, conseqüentemente, do τ_f , devido à rotação dos octaedros de oxigénio ocorria quando a rotação em anti-fase dos mesmos se deslocava de uma temperatura inferior para uma temperatura superior à ambiente.

Para os sistemas LMT-CT e LMT-ST a variação do τ_f com a permitividade é linear para toda a gama das soluções sólidas preparadas. Pelo contrário, no sistema LMT-BT esta linearidade só é observada para as composições com $x \leq 0.5$, ocorrendo um desvio da mesma para $x = 0.7$. Este desvio corresponde à transição de uma estrutura que apresenta rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio para uma estrutura sem qualquer rotação dos mesmos (cúbica). Os resultados obtidos permitem concluir que para os sistemas LMT-CT e LMT-ST o mecanismo que promove o ajuste do τ_f é a diluição da polarizabilidade iónica. No caso do sistema LMT-BT o ajuste do τ_f parece resultar dos dois mecanismos propostos por Reaney *et al.* [150], ou seja, da diluição da polarizabilidade iónica e do início de uma transformação estrutural envolvendo a rotação dos octaedros de oxigénio. De uma forma geral pode-se concluir que os resultados da caracterização dielétrica destes três sistemas indicam que no caso das soluções sólidas entre materiais com estrutura perovskítica com baixa (como o LMT) e elevada permitividade (como os titanatos de Ca, Sr e Ba) a diluição da polarizabilidade iónica parece ser o mecanismo dominante no controle do τ_f .

Para todos os sistemas estudados observou-se que a perda dielétrica exhibe um decréscimo notório para $x = 0.1$, mantém-se aproximadamente constante quando x aumenta para 0.3 , atinge o valor mínimo para $x = 0.5$ e depois aumenta ligeiramente ($x =$

0.7). De acordo com diversos autores [24,33,36,68-86], a ausência de ordenação catiónica pode provocar um decréscimo de $Q \cdot f_0$. No caso dos sistemas em estudo a ordenação catiónica ainda está presente para $x = 0.1$, contudo, de acordo com os dados da difracção de raios-X, o seu grau é bastante inferior ao observado para o LMT pelo que o decréscimo de $Q \cdot f_0$ é consistente com esta hipótese. O facto de $\langle \gamma(\text{TO}) \rangle$ aumentar quando x passa de 0 para 0.1 também suporta a hipótese de esta diminuição estar relacionada com contribuições de carácter intrínseco para a perda dieléctrica. Interessante é o facto de, para os três sistemas em análise neste trabalho, o valor mínimo de $Q \cdot f_0$ ser atingido para as composições com $x=0.5$. Assim, as composições baseadas em LMT e 0.5LMT-0.5AT (A=Ca, Sr e Ba) foram estudadas mais detalhadamente, tendo-se para tal recorrido à espectroscopia de Raman.

A figura 4.68 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia de Raman para os cerâmicos de LMT e de 0.5LMT-0.5AT (A = Ca, Sr e Ba), entre as frequências de 150 e de 950 cm^{-1} . No espectro de Raman do LMT foram detectadas 11 bandas centradas a 161, 185, 264, 289, 353, 385, 435, 450, 486, 516, 720 cm^{-1} , as quais são consistentes com a simetria monoclinica apresentada por este composto. A posição e a forma das bandas a 385 e 720 cm^{-1} sugere que a sua natureza é semelhante às bandas atribuídas aos modos F_{2g} (391 cm^{-1}) e A_{1g} (825 cm^{-1}) observadas noutras perovsquites complexas ordenadas tais como o $\text{SrMg}_{1/3}\text{Mb}_{2/3}\text{O}_3$ [SMN] e o $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ [PST] [95,101]. Num estudo recente efectuado por Zheng *et al.* [101], foi constatado que nas perovsquites complexas o modo F_{2g} só está presente se o composto apresentar ordenação a longa distância (“long range order”, LRO >3 nm). Pelo contrário, o modo A_{1g} permanece intenso, mas com um pico largo, mesmo quando a ordenação a longa distância (LRO) é destruída (F_{2g} ausente) pela adição de CT (> 20 mol%). Estes autores concluíram então que a ocorrência, para o modo A_{1g} , de um pico aguçado indica a presença de ordenação a longa distância (LRO) e que a sua largura, uma vez destruída esta última, representa o grau de ordenação a curta distância (“short range order” SRO). Assim, quanto maior for a largura do pico deste modo (A_{1g}) menor será a distância de interacção entre as espécies do sítio B, ou seja, quando mais largo for o pico mais aleatória é a distribuição dos iões na solução sólida [101]. Na figura 4.68 é evidente, para os cerâmicos de 0.5LMT-0.5AT (A = Ca, Sr e Ba), a presença, de bandas largas para o modo A_{1g} sugerindo que existe alguma ordenação catiónica a curta distância (SRO) dos iões do sítio B.

De acordo com Zheng *et al.* [101] o grau de ordenação a curta distância (SRO) aumenta à medida que a largura das bandas A_{1g} diminui. Na tabela 4.24 apresenta-se a largura a meia altura (FWHM) das bandas A_{1g} para todos os cerâmicos estudados, podendo-se observar que o LMT exibe o menor valor para a largura do modo A_{1g} , o que está de acordo com a presença de ordenação a longa distância (o modo F_{2g} também está presente). A ordenação a longa distância é destruída nos cerâmicos de 0.5LMT-0.5AT (A = Ca, Sr e Ba), como é evidenciado pela ausência do modo F_{2g} . Comparando a largura a meia altura (FWHM) dos picos do modo A_{1g} dos diversos compostos observa-se que o menor valor ocorre quando o tamanho médio do catião do sítio A é maior, ou seja, quando a diferença entre os tamanhos dos íões do sítio A é maior, isto é, no 0.5LMT-0.5BT. Isto sugere que a ordenação a curta distância (SRO) dos catiões do sítio B nos cerâmicos de 0.5LMT-0.5BT é maior do que nos de 0.5LMT-0.5ST e de 0.5LMT-0.5CT.

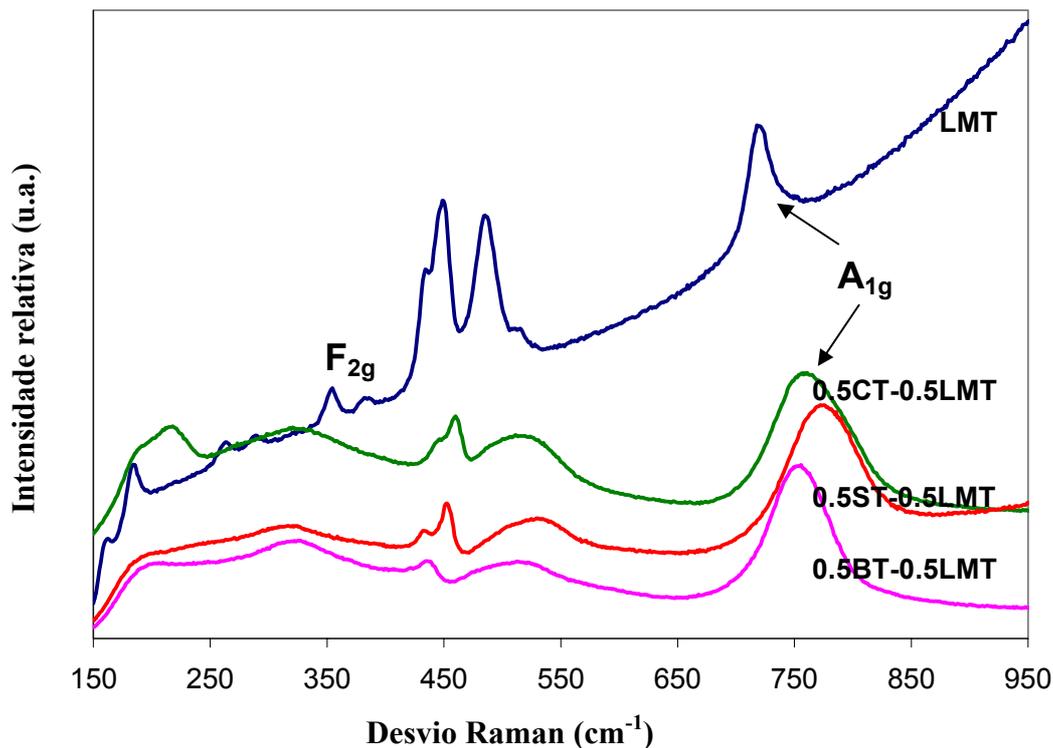


Figura 4.68 – Espectro de Raman das amostras de LMT e de 0.5LMT-0.5AT (A = Ca, Sr e Ba).

Tabela 4.24 – Dados do Raman para os cerâmicos de LMT e 0.5LMT-0.5AT (A = Ca, Sr e Ba).

Composição	Frequência A_{Ig} (cm^{-1})	FWHM A_{Ig} (cm^{-1})	Tamanho médio do catião do sítio A [104] (nm)
LMT	720	24.3	0.132 [R_{La}]
0.5LMT-0.5BT	754	61.0	0.146 [$(R_{La}+R_{Ba})/2$]
0.5LMT-0.5ST	774	71.5	0.138 [$(R_{La}+R_{Sr})/2$]
0.5LMT-0.5CT	763	80.6	0.1335 [$(R_{La}+R_{Ca})/2$]

FWHM – largura do pico a meia altura.

Se os íons de La e Ba formarem nano domínios na rede do 0.5LMT-0.5BT, então os íons do sítio B têm de compensar esta distribuição. Nas regiões ricas em La^{3+} , a razão Mg:Ti tem de tender para 1:1 de modo a induzir a carga média 3^+ . As regiões ricas em Ba devem tender para a carga 4^+ sendo compostas principalmente por íons de Ti. Assim, nas regiões ricas em La isto resulta num elevado grau de ordenação a curta distância entre os catiões de Mg e de Ti. Se os raios iónicos dos catiões do sítio A forem similares (como por exemplo o Ca e o La) a força motriz para a formação de nano domínios é menor sendo acompanhada por um decréscimo do grau de ordenação a curta distância dos íons do sítio B. Os espectros de Raman são tão sensíveis à ordenação a curta distância no sítio B que a FWHM varia com tamanho médio do raio iónico do catião do sítio A (tabela 4.24). Isto também é consistente com o tipo de contraste observado nas imagens obtidas por MET em campo escuro para a amostra com a composição 0.5LMT-0.5BT (figura 4.27b) e também com a ideia de que o início da rotação dos octaedros de oxigénio ocorre para temperaturas acima da ambiente para $t > 1$.

O facto de, para todas as soluções sólidas estudadas, o valor mínimo de $Q \cdot f_0$ ser atingido para $x = 0.5$ pode estar relacionado com a ordenação catiónica a curta distância observada nos cerâmicos com esta composição. Se, como sugerido por diversos autores [101,105], esta for prejudicial para o Q as composições com $x = 0.5$ são as mais problemáticas pois numa solução sólida binária são as que estatisticamente apresentam maiores probabilidades de formar nano-domínios com ordenação catiónica. No entanto, é

difícil discutir a variação do Q, em soluções sólidas deste tipo, dado que a permitividade aumenta com o x enquanto que o Q, de acordo com a relação de Kramers-Kroning, deveria diminuir. Assim, o aumento de Q observado para $x = 0.7$ é particularmente interessante dado que desobedece à tendência geral, ou seja, à diminuição do Q com o aumento da permitividade. Não é razoável pressupor que o processamento ótimo tenha sido conseguido exactamente para a mesma composição ($x = 0.7$) das três soluções sólidas preparadas neste trabalho, além do que todas as amostras são densas (>95%), monofásicas, sem defeitos e homogéneas. Assim, pensa-se que o aumento do valor de Q (apesar do aumento da permitividade) observado para $x = 0.7$ pode ser explicado pelo decréscimo estatístico do grau de ordenação a curta distância à medida que a razão entre os dois catiões do sítio A se afasta da proporção 50:50.

5. Conclusões

Na perspectiva da engenharia dos materiais, a optimização das suas propriedades depende de um processamento adequado que garanta a reprodutibilidade das mesmas, a qual é um requisito fundamental para a produção industrial. No processamento está incluída a síntese dos pós que originam os cerâmicos tendo-se, neste trabalho, recorrido a um método de síntese por via química alternativo ao método convencional da mistura de óxidos. As condições de sinterização foram também optimizadas para todas as composições de modo a obter cerâmicos densos e monofásicos.

Relativamente ao processamento pode-se concluir que:

(i) Recorrendo a uma adaptação do método de Pechini foi possível sintetizar pós de $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ finos, homogéneos e monofásicos a uma temperatura muito mais baixa (750°C) do que a usada no caso do mesmo material mas preparado pelo método convencional. Foi possível obter cerâmicos densos ($>96\%$), com microestruturas homogéneas e pequeno tamanho de grão após sinterização entre 1500 e 1550°C , ou seja, cerca de 100°C abaixo das temperaturas usadas por outros autores para obter densidades semelhantes para este composto.

(ii) No caso das soluções sólidas $(1-x)\text{LMT}-x\text{AT}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba ; $0 \leq x < 1$), recorrendo à síntese por via química e optimizando as condições (temperatura, tempo e atmosfera) de sinterização, foi atingido o objectivo de conseguir cerâmicos densos ($>95\%$), monofásicos e homogéneos. Estas características são fundamentais para o estudo de caracterização bem como para se conseguir estabelecer uma correlação entre processamento, estrutura e as propriedades dieléctricas destes materiais.

A mistura ou formação de soluções sólidas entre compostos dieléctricos com valores de τ_f de sinal oposto tem sido frequentemente utilizada na obtenção de materiais com um valor quase nulo para o coeficiente da variação da frequência de ressonância com a temperatura (τ_f), ou seja, termicamente estáveis. Ou ainda, para conseguir optimizar os valores da permissividade dieléctrica relativa (ϵ_r) ou do factor de qualidade (Q) dos materiais para aplicação à frequência das microondas. Contudo, para um desenvolvimento

mais eficaz de novos materiais, é necessário compreender quais os mecanismos responsáveis pela variação das propriedades dieléctricas, tendo alguns autores tentado correlacionar as características estruturais com, por exemplo, o valor de τ_f . Assim, a formação de soluções sólidas entre o LMT e os titanatos alcalino-terrosos (CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3) origina transformações estruturais substancialmente diferentes ao longo das mesmas o que os torna sistemas interessantes para a correlação da estrutura e das propriedades dieléctricas.

Do estudo da estrutura cristalina podem-se salientar as seguintes conclusões:

(i) O $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ possui uma estrutura monoclinica ordenada 1:1 [$a = 5.5644(2) \text{ \AA}$, $b = 5.5742(1) \text{ \AA}$, $c = 7.8665(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.028(8)^\circ$], pertencendo ao grupo espacial $P2_1/n$ e ao sistema de rotação $a^-a^-c^+$, apresentando rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio e deslocamento anti-paralelo do catião do sítio A (lantânio). A existência destas peculiaridades estruturais foi também confirmada por microscopia electrónica de transmissão, tendo a ordenação catiónica a longa distância sido também verificada por Raman.

(ii) Formaram-se soluções sólidas para toda a gama de composições estudadas $(1-x)\text{LMT}-x\text{AT}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba ; $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ e 0.9), tornando-se a sua estrutura menos distorcida à medida que o conteúdo de AT (x) aumenta.

(iii) As alterações estruturais são diferentes para cada um dos sistemas em análise, contudo, a ordenação catiónica está presente nos três sistemas para valores de $x < 0.3$, o que implicou o uso do grupo espacial $P2_1/n$ e do sistema de rotação $a^-a^-c^+$ para todos os compostos com $x = 0.1$.

(iv) Os materiais do sistema LMT-CT com $x > 0.1$ exibem deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A (La, Ca) e rotação em fase e em anti-fase dos octaedros de oxigénio pertencendo ao grupo espacial $Pbnm$ (sistema de rotação $a^-a^-c^+$). O volume da célula unitária diminui gradualmente ao longo da solução sólida devido à substituição dos catiões de La^{3+} e de Mg^{2+} pelos catiões de Ca^{2+} e de Ti^{4+} os quais possuem um raio iónico menor.

(v) Ao longo da solução sólida $(1-x)\text{LMT}-x\text{ST}$ ocorrem diversas alterações estruturais à medida que o conteúdo de x aumenta. Inicialmente ($x=0.1$) pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ ($a^-a^-c^+$, ordenado no sítio B e monoclinico). Para $x=0.3$ desaparece apenas a

ordenação catiónica entre os catiões de Mg e de Ti sendo o seu grupo espacial o Pbnm ($a^-a^-c^+$, ortorrômbico). Nos cerâmicos com a composição $x=0.5$ deixa de ocorrer apenas o deslocamento anti-paralelo dos catiões do sítio A, pelo que pertencem ao mesmo grupo espacial. O aumento de x para 0.7 promove o desaparecimento da rotação em fase dos octaedros de oxigénio, mantendo-se, no entanto, a rotação em anti-fase dos mesmos segundo dois eixos pelo que esta composição pertence ao grupo espacial Imma ($a^-a^-c^0$, ortorrômbico). O conseqüente aumento de x para 0.9 provoca o desaparecimento da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio segundo um dos eixos pelo que este material pertence ao grupo espacial I4/mcm ($a^0a^0c^-$, tetragonal). O volume reduzido da célula unitária diminui com o aumento do conteúdo de ST (x). Esta variação resulta do efeito determinante, para o volume da célula unitária, da contracção do octaedro (Mg,Ti)O₆ resultante do aumento do conteúdo relativo do ião Ti⁴⁺ (0.605 Å) com menor raio do que o ião Mg²⁺ (0.72 Å), apesar de o tamanho médio do ião do sítio A aumentar com a introdução do ião de Sr²⁺ (1.44 Å) que é maior do que o ião La³⁺ (1.36 Å).

(vi) Para a solução sólida formada entre o LMT e o BT os cerâmicos apresentam alterações estruturais graduais, resultando na seguinte sequência de transformações estruturais à medida que o conteúdo de BT aumenta: P2₁/n ($a^-a^-c^+$, ordenado no sítio B) → Pbnm ($a^-a^-c^+$) → I4/mcm ($a^0a^0c^-$) → Pm3m ($a^0a^0a^0$). Estas transformações correspondem ao desaparecimento da ordenação catiónica do sítio B ($x > 0.1$), da rotação em fase dos octaedros de oxigénio ($x > 0.3$) e da rotação em anti-fase dos octaedros de oxigénio ($x > 0.5$). O volume reduzido da célula unitária aumenta com x devido à substituição do La³⁺ (1.36 Å) pelo Ba²⁺ (1.61 Å) o qual apresenta um raio iónico maior.

Os cerâmicos de LMT são materiais dieléctricos promissores dado que exibem perdas relativamente baixas, apresentando um Q de 16110 a 7.10 GHz ($Q \cdot f_0 = 114312$ GHz) e uma permitividade de 27. As suas perdas dieléctricas à frequência das microondas são essencialmente de carácter intrínseco e devidas a contribuições da rede. No entanto, este material apresenta um valor elevado para o coeficiente da frequência de ressonância ($\tau_f = -81$ ppm/K).

Relativamente à caracterização dieléctrica efectuada às soluções sólidas salientam-se os seguintes aspectos:

(i) A permitividade relativa medida nas radiofrequências, nas microondas e calculada, para a frequência das microondas, a partir dos dados da espectroscopia no infravermelho, apresentam valores muito semelhantes.

(ii) Para os sistemas (1-x)LMT-xAT a variação da permitividade relativa com a composição (x) obedece à regra das misturas dieléctricas: $\epsilon_r^n = \sum v_i \epsilon_i^n$ com $n = -1$.

(iii) O coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura apresenta valores muito semelhantes quer nas radiofrequências quer nas microondas e exibe uma variação com a composição (x) não linear e análoga à observada para a permitividade.

(iv) A relação entre o τ_f e a permitividade relativa é linear para toda a gama das soluções sólidas dos sistemas LMT-CT e LMT-ST. Nos cerâmicos do sistema LMT-BT esta relação apresenta dois regimes lineares com transição para valores de x entre 0.5 e 0.7.

(v) O mecanismo dominante para o ajuste do τ_f no caso das soluções sólidas entre materiais com permitividade relativamente reduzida (como o LMT) e perovskites de elevada permitividade (como os titanatos de cálcio, estrôncio e bário) parece ser a diluição da polarizabilidade iónica. No entanto, no caso do sistema LMT-BT foi possível verificar que o mecanismo associado ao aparecimento de rotação dos octaedros de oxigénio pode também contribuir para o ajuste do τ_f .

(vi) As perdas dieléctricas sofrem um acentuado aumento com pequenas adições de titanatos alcalino-terrosos ($x \geq 0.1$), que se julga resultar principalmente de contribuições de carácter intrínseco, como por exemplo, o desaparecimento gradual da ordenação catiónica a longa distância. Por outro lado, o valor máximo das perdas dieléctricas foi observado nos três sistemas para $x=0.5$. Este comportamento foi atribuído à presença de ordenação catiónica a curta distância (SRO), a qual foi verificada por espectroscopia de Raman.

Tendo em conta os resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que o LMT é um composto base adequado para formar soluções sólidas com a perspectiva de produzir materiais cerâmicos dieléctricos com um τ_f próximo de zero e com permitividades entre 40 e 60, o que pode ser tecnologicamente interessante. Deve-se contudo melhorar ainda mais os valores obtidos para o Q destes materiais de τ_f nulo.

Os cerâmicos com a composição 0.1LMT-0.9BT apresentam ainda um comportamento típico de um relaxor para temperaturas inferiores a 150K. O intervalo de temperaturas para o qual ocorre um desvio da lei de Curie-Weiss é relativamente estreito (50K acima de T_m). Este sistema relaxor é tecnologicamente interessante uma vez que é constituído por materiais sem chumbo, além do que, permite com baixos teores de LMT ajustar o máximo de permitividade obtido para valores de temperatura próximos da ambiente.

As possibilidades de continuação do trabalho de investigação nesta área são vastas. No entanto, podem-se referir alguns aspectos primordiais, nomeadamente, a diminuição das perdas dieléctricas (aumento do factor de qualidade) das composições em que se conseguiu um valor quase nulo para o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura [(1-x)LMT-xAT (A=Ca, Sr e Ba com x=0.5)]. Conforme reportado na literatura é possível, através da utilização de dopantes adequados, alterar o valor das perdas dieléctricas sem que ocorra uma modificação significativa das outras duas características relevantes para as aplicações destes materiais (a permitividade e o coeficiente da frequência de ressonância). Em particular, o sistema LMT-BT parece bastante promissor dado que a permitividade relativa para a composição 0.5LMT-0.5BT exhibe um valor tecnologicamente interessante (≈ 58).

6. Referências bibliográficas

- [1] R.D. Richtmeyer, *J. Appl. Phys.*, 10, 391-398 (1939)
- [2] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.* 43, 125 (1897)
- [3] P. Debye, *Ann. Phys.*, 30, 57 (1909)
- [4] S.B. Cohn, *IEEE MTT-S Microwave Symp. Dig.*, 49 (1965)
- [5] W.H. Harrison, *IEEE Trans. Microwave Theory Techniques MTI-16*, 210 (1968)
- [6] D.J. Masse, R.A. Purcel, D.W. Ready, E.A. Maguire, C.P. Hartwig, *Proc. IEEE*, 59 [11] 1628-1629(1971)
- [7] H.M. O'Brian, J. Thomson, J.K. Plourde, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 [10] 450-453 (1974)
- [8] K.Wakino, *Ferroelectrics*, 91, 69-86 (1989)
- [9] Y. Konishi, *Proc. IEEE*, 79, 726 (1991)
- [10] S. Penn, N. Alford, "Handbook of low and high dielectrics for microwave applications", Ed. by H.S. Halva, Vol.2: Phenomena, Properties and Applications, Academic Press, Japan, 493-530 (1999)
- [11] W. Wersing, "Electronic ceramics", Ed. by B.C.H. Steele, Elsevier Applied Science Pub. Ltd., London, U.K., 67-120 (1991)
- [12] A.W. Scott, "Understanding Microwaves", New York, Wiley (1993)
- [13] R.H. Mitchell, "Perovskites: modern and ancient", Almaz Press, Thunder Bay (2002)
- [14] V.M. Goldschmit, *Skrifter Norske Videnskaps Akad. Klasse Oslo*, 1.Mat. Naturv. Klasse, 8 (1926)
- [15] P.M. Woodward, *Acta Cryst.*, B53, 32-43 (1997)
- [16] F.S. Galasso, "Perovskite and High T_c Superconductors", Gordon & Breach, Science Pubs, New York (1990)
- [17] A.M. Glazer, *Acta Cryst.*, B2, 3384-3392 (1972)
- [18] A.M. Glazer, *Acta Cryst.*, A31, 756-762 (1975)
- [19] P.M. Woodward, *Acta Cryst.*, B53, 44-66 (1997)
- [20] C.J. Howard, H.T. Stokes, *Acta Cryst.*, B54, 782-789 (1998)
- [21] H.D. Megaw, "Crystal Structures: A Working Approach", W.B. Saunders Co., Philadelphia (1973)

- [22] A.W. Sleight, “*A study of the incidence of the ordered perovskite structure*”, Ph.D. Thesis, Univ. Connecticut (1963)
- [23] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, *Prog. Sol. State Chem.*, 22, 197-233 (1993)
- [24] I. Levin, J.Y. Chan, R.G. Geyer, J.E. Maslar, T.A. Vanderah, *J. Sol. State Chem.*, 156, 122-134 (2001)
- [25] I. Levin, L.A. Benderski, J.P. Cline, R.S. Roth, T.A. Vanderah, *J. Sol. State Chem.*, 150, 43-61 (2000)
- [26] I. Levin, L.A. Benderski, T.A. Vanderah, *Philos. Mag.* A80, 411-445 (2000)
- [27] M. Avdeev, M.P. Seabra, V.M. Ferreira, *J. Mat. Res.*, 17 [2] 1112-1117 (2002)
- [28] D.Y. Lee, S.J. Yoon, J.H. Yeo, S.N. Nahm, J.H. Paik, K.C. Whang, B.G. Ahn, *J. Mat. Sci. Lett.*, 19, 131-134 (2000)
- [29] T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats, I. Minis, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72 [1] 80-89 (1993)
- [30] H. Tamura, U.S. Patent n°4224213 (1980)
- [31] K. Wakino, K. Minai, H. Tamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [4] 278-281 (1984)
- [32] X.M. Chen, Y. Suzuki, N. Sato, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.*, 5, 244-247 (1994)
- [33] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [6] 421-423 (1983)
- [34] G. Wolfram, H.E. Gobel, *Mater. Res. Bull.*, 16 [11] 1455-63 (1981)
- [35] K. Wakino, D. Sagala, H. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 1042-44 (1985)
- [36] S. Nomura, K. Toyama, K. Kaneta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21 [1] L22-24 (1982)
- [37] H. Ohsato, H. Kato, M. Mizuta, S. Nishigaki, T. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 [9B] 5413-17 (1995)
- [38] S. Hirahara, N. Fujikawa, S. Enami and T. Noshi, U.S. Patent N° 5356844 (1994)
- [39] S. Murakawa, U.S. Patent N° 98433924 (1998)
- [40] A.A. Zaki, R. Hawley, “*Dielectric Solids*”, Ed. By L. Jacob, Rutledge & Kegan Paul Ltd, London (1970)
- [41] V.M. Ferreira, J.L. Baptista, J. Petzelt, G.A. Komandin, V.V. Voitsekhovskii, *J. Mat. Res.*, 10 [9] 2301-2305 (1995)
- [42] V.M. Ferreira, J.L. Baptista, *Mat. Res. Bull.*, 29 [10] 1017-1023 (1994)
- [43] M. Furuya, *J. Korean Phys. Soc.*, 32 [1] S353-S357 (1998)

- [44] S. Kamba, J. Petzelt, R. Freer, V.M. Ferreira, R. Zurmuhlen, V. Koukal, *Proceedings of Electroceramics V*, vol. 2, 63-66, Ed. J.L. Baptista *et al.*, Aveiro, Portugal (1996)
- [45] S. Kamba, J. Petzelt, E. Buixaderas, D. Haubrich, P. Vanek, P. Kuzel, I.N. Jawahar, M.T. Sebastian, P. Mohanan, *J. Appl. Phys.*, 87 [7] 3900-3906 (2001)
- [46] S. Kamba, P. Samoukhina, F. Kadlec, J. Pokorny, J. Petzelt, I.M. Reaney, P.L. Wise, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2639-45 (2003)
- [47] W.S. Kim, K.H. Yoon, E.S. Kim, *Mat. Res. Bull.*, 34 [14-15] 2309-2317 (1999)
- [48] W.J. Kim, E.S. Kim, K.H. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [8] 2111-15 (1999)
- [49] J. Petzelt, S. Kamba, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, *Ferroelectrics*, 176, 145-165 (1996)
- [50] J. Petzelt, N. Setter, *Ferroelectrics*, 150, 89-102 (1993)
- [51] J. Petzelt, E. Bruixaderas, G. Komadin, A.V. Pronin, M. Valant, D. Surovov, *Mat. Sci. and Eng.*, B57 [1] 40-45 (1998)
- [52] J. Petzelt, S. Pacesova, J. Fousek, S. Kamba, V. Zelezny, V. Koukal, J. Schwarzbach, B.P. Gorshunov, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, *Ferroelectrics*, 93, 77-85 (1989)
- [53] V.M. Ferreira, “*Processamento e Propriedades Dielétricas de Cerâmicos de Titanato de Magnésio*”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro (1995)
- [54] H. Tamura, D.A. Sagala, K. Wakino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25 [6] 787-791 (1986)
- [55] R. Zurmuhlen, E. Colla, D.C. Dube, J. Petzelt, I. Reaney, A. Bell, N. Setter, *J. Appl. Phys.*, 76 [10] 5864-5873 (1994)
- [56] R. Zurmuhlen, J. Petzelt, S. Kamba, V.V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Seter, *J. Appl. Phys.*, 77 [10] 5341-5350 (1995)
- [57] R. Zurmuhlen, J. Petzelt, S. Kamba, G. Kozlov, A. Volkov, B. Gorshunov, D. Dube, A. Tangatsev, N. Seter, *J. Appl. Phys.*, 77 [10] 5351-5364 (1995)
- [58] J. Petzelt, R. Zurmuhlen, A. Bell, S. Kamba, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, N. Setter, *Ferroelectrics*, 133, 205-210 (1992)
- [59] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, *Bull. Eur. Phys.*, 15 [7] 1-4 (1984)
- [60] V.M. Ferreira, J.L. Baptista, S. Kamba, J. Petzelt, *J. Mat. Sci.*, 28, 5894-5900 (1993)
- [61] E.S. Kim, K.S. Jeon, H.K. Yoon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2583-2587 (2003)
- [62] T. Shimada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2647-2651 (2003)
- [63] Y.S. Ahn, K.H. Yoon, E.S. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2519-2523 (2003)
- [64] K. Fukuda, R. Kitoh, I. Awai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [1] 149-154 (1994)
- [65] F. Gervais, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 198-200 (1985)

- [66] G. Burns, “*Solid State Physics*”, Academic Press, London, pág.469 (1990)
- [67] D.W. Berreman, F.C. Unterwald, *Phys. Ver.*, 174, 791-799 (1968)
- [68] K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada, H. Ichimura, *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 118-120 (1986)
- [69] S.B. Desu, H.M. O’Byran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [10] 546-551 (1985)
- [70] E.S. Kim, K.H. Yoon, *Ferroelectrics*, 133, 187-192 (1992)
- [71] E.S. Kim, K.H. Yoon, *J. Mat. Sci.*, 29, 830-834 (1994)
- [72] K.H. Yoon, D.P. Kim, E.S. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [4] 1062-1066 (1994)
- [73] P.K. Davies, J. Tong, T. Negas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [7] 1727-1740 (1997)
- [74] M.A. Akbas, P.K. Davies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [3] 670-676 (1998)
- [75] K. Kageyama, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7] 1767-71 (1992)
- [76] M.A. Akbas, P.K. Davies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8] 2205-2208 (1998)
- [77] I.T. Kim, Y.H. Kim, S.J. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 [1] 8A, 4096-4013 (1995)
- [78] I. Levin, T.A. Vanderah, R. Coutts, *J. Mater. Res.*, 17 [7] 1729-1734 (2002)
- [79] S.Y. Cho, H.J. Youn, K.S. Hong, I.T. Kim, Y.H. Kim, *J. Mater. Res.*, 12 [6] 1558-1562 (1997)
- [80] I. Molodetsky, P.K. Davies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2587-2591 (2001)
- [81] H. Takahashi, K. Ayusawa, N. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 [9A] 5597-5599 (1997)
- [82] R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, 75 [9] 4704-4708 (1994)
- [83] C.L. Huang, H.L. Chen, C.C. Wu, *Mater. Res. Bull.* [36] 1645-1652 (2001)
- [84] J.S. Kim, J.H. Lee, Y.S. Lim, J.W. Jang, I.T. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 [9A] 5558-5561 (1997)
- [85] H.H. Liang, C.T. Hu, C.G. Chiou, H.Y. Chang, I.N. Lin, *Ferroelectrics*, 231 [1-4] 103-108 (1999)
- [86] S.Y. Cho, I.T. Kim, K.S. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 [2] 593-596 (1998)
- [87] T. Kolodiazahnyi, A. Petric, A. Belous, O. V’yunov, O. Yanchevskij, *J. Mater. Res.*, 17 [2] 3182-3189 (2002)
- [88] J.B. Kim, K.H. Yoon, Y.S. Cho, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [6] 1159-1161 (2003)
- [89] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter, *J. Appl. Phys.*, 76 [4] 2086-2092 (1994)
- [90] E. Husson, L. Abello, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, 25 [4] 539-545 (1990)

-
- [91] I.G. Siny, R. Tao, R.S. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Phys. Chem. Solids*, 59 [2] 181-195 (1998)
- [92] R. Tao, I.G. Siny, K.S. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.*, 27, 873-877 (1996)
- [93] I.G. Siny, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, *J. Raman Spectrosc.*, 29, 385-390 (1998)
- [94] N. Setter, I. Laulicht, *Appl. Spectrosc.*, 41 [3] 526-528 (1987)
- [95] U. Bismayer, V. Devarajan, P. Groves, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1 [39] 6977-6986 (1989)
- [96] H. Zheng, G.D. Györgyfalva, R. Quimby, H. Bagshaw, R. Ubic, I.M. Reaney, J. Yarwood, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2653-2659 (2003)
- [97] F. Jiang, S. Kojima, C. Zhao, C. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 79 [24] 3938-40 (2001)
- [98] A. Lebon, M. Marssi, R. Farhi, H. Dammak, G. Calvarian, *J. Appl. Phys.*, 89 [7] 3947-54 (2001)
- [99] R. Ratheesh, M. Wohlecke, B. Berge, T. Wahlbrink, H. Haeuseler, E. Ruhl, R. Blachnik, P. Balan, N. Santha, M.T. Sebastian, *J. Appl. Phys.*, 88 [5] 2813-2818 (2000)
- [100] F. Jiang, S. Kojima, C. Zhao, C. Feng, *J. Appl. Phys.*, 88 [6] 3608-12 (2000)
- [101] H. Zheng, I.M. Reaney, G.D. Györgyfalva, R. Ubic, J. Yarwood, M.P. Seabra, V.M. Ferreira, *J. Mat. Res.*, 19 [2] 488-495 (2004)
- [102] C. Boulesteix, C. Caranoni, C.Z. Kang, L.S. Sapozhnikova, I.G. Siny, T.A. Smirnova, *Ferroelectrics*, 107, 241-246 (1990)
- [103] A. Smolensky, I.G. Siny, R.V. Pisarev, E.G. Kuzminov, *Ferroelectrics*, 12, 135-136 (1976)
- [104] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751-767 (1976)
- [105] S.J. Webb, J. Breeze, R.I. Scott, D.S. Cannell, D.M. Iddles, N.McN. Alford, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [7] 1753-56 (2002)
- [106] K.H. Hardtl, *Ceramics International*, 8 [4] 121-127 (1982)
- [107] P. Gerthsen, K.H. Hardtl, N. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, 51 [2] 1131-34 (1980)
- [108] Y. Xi, H. McKinstry, L.E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [9] 637-641 (1983)
- [109] M.T. Lanagan, "Microwave dielectric properties of antiferroelectric lead zirconate", Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, USA (1987)
- [110] S.J. Penn, N. McN. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [7] 1885-1888 (1997)
-

- [111] W.S. Kim, T.H. Hong, E.S. Kim, K.H. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 [1] 5367-71 (1998)
- [112] S. Kucheiko, H.J. Kim, S.Y. Yoon, H.J. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 [1] 198-202 (1997)
- [113] S. Kucheiko, J.W. Choi, H.J. Kim, H.J. Jung, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [10] 2739-2743 (1996)
- [114] V.M. Ferreira, F. Azough, J.L. Baptista, R. Freer, *Ferroelectrics*, 133, 127-132 (1992)
- [115] F. Azough, “*Microstructural development and microwave dielectric properties of ceramics in the system zirconia-titania-tin oxide*”, Ph. D. Thesis, University of Manchester, Manchester, United Kingdom (1991)
- [116] D.M. Iddles, A.J. Bell, A.J. Moulson, *J. Mater. Sci.*, 27, 6303-6310 (1992)
- [117] N.McN. Alford, J. Breeze, X. Wang, S.J. Penn, S. Dalla, S.J. Webb, N. Ljepojevic, X. Aupi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2605-2611 (2001)
- [118] A. Bianco, G. Gualtieri, R. Freer, P. Smith, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 959-963 (1999)
- [119] S. Kucheiko, H.J. Kim, D.H. Yeo, H.J. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [2A] 668-672 (1996)
- [120] F.S. Galasso, “*Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*”, Pergamon Press, Oxford, 19-22 (1970)
- [121] A.R. West, “*Solid state chemistry and its applications*”, John Wiley & Sons, New York (1984)
- [122] H.J. Kim, S. Kucheiko, S.J. Yoon, H.J. Jung, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [5] 1316-1318 (1997)
- [123] W.D. Kingery, “*Introduction to Ceramics*”, John Wiley & Sons, New York, 947-953 (1976)
- [124] E. Colla, I.M. Reaney, N. Setter, *J. Appl. Phys.*, 74 [5] 3414-3425 (1993)
- [125] T. Nagai, M. Sugiyama, M. Sando, K. Niihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [1-9B] 5163-5167 (1996)
- [126] S.Y. Cho, H.J. Youn, H.J. Lee, K.S. Hong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [4] 753-758 (2001)
- [127] C.L. Huang, R.Y. Yang, M.H. Weng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 [1] 12A, 6608-6611 (2000)
- [128] I. Levin, J.Y. Chan, J.E. Maslar, T.A. Vanderah, S.M. Bell, *J. Appl. Phys.*, 90 [2] 904-914 (2001)

-
- [129] N. Santha, I.N. Jawahar, P. Mohanan, M.T. Sebastian, *Mater. Lett.*, 54 [4] 318-322 (2002)
- [130] S. Kucheiko, D.H. Yeo, J.W. Choi, S.J. Yoon, H.J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [5] 1327-29 (2002)
- [131] B. Jancar, D. Surovov, M. Valant, *J. Mat. Scien. Lett.*, 20, 71-72 (2001)
- [132] S.Y. Cho, K.S. Hong, K.H. Ko, *Mat. Res. Bull.*, 34 [4] 511-516 (1999)
- [133] T. Nakamura, P.H. Sun, Y.J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh, I.S. Kim, J.H. Sohn, M. Ikeda, T. Kitamura, H. Konayaga, *Ferroelectrics*, 196 [1-4] 205-209 (1997)
- [134] P.H. Sun, T. Nakamura, Y.J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 [10] 5625-5629 (1998)
- [135] J.W. Choi, S. Kucheiko, S.J. Yoon, H.J. Kim, K.H. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [11] 2570-72 (2001)
- [136] D.H. Yeo, J.B. Kim, J.H. Moon, S.J. Yoon, H.J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [1] 2A, 663-667 (1996)
- [137] M.H. Kim, S. Nahm, C.H. Choi, H.J. Lee, H.M. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 [1] 2A, 717-721 (2002)
- [138] H.J. Lee, H.M. Park, Y.K. Cho, H. Ryu, J.H. Paik, S. Nahm, J.D. Byun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] 937-942 (2000)
- [139] D.G. Lim, B.H. Kim, T.G. Kim, H.J. Jung, *Mat. Res. Bull.*, 34 [10-11] 1577-1582 (1999)
- [140] J. H. Moon, H.M. Jang, H.S. Park, J.Y. Shin, H.S. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 [1] 12A, 6821-6826 (1999)
- [141] E.S. Kim, K.H. Yoon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2397-2401 (2003)
- [142] H. Basghaw, D. Iddles, R. Quimby, I.M. Reaney, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2435-2441 (2003)
- [143] E.A. Nenasheva, L.P. Mudroliubova, N.F. Kartenko, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2443-2448 (2003)
- [144] N. Ichinose, K. Mutoh, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 [14] 2455-2459 (2003)
- [145] P.J. Harrop, *J. Mat. Sci.*, 4, 370-374 (1969)
- [146] O. Steiner, E. Colla, I.M. Reaney, N. Setter: *Conf. Proc. Eur. Ceram. Soc.*, Madrid, 2, 223-228 (1993)

- [147] I.M. Reaney, E.L. Colla, N. Setter, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33 [7-1A] 3984-3990 (1994)
- [148] E. L. Colla, I.M. Reaney, N. Setter, *Ferroelectrics* 133, 217-222 (1992)
- [149] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama, S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, 1707-10 (1982)
- [150] I.M. Reaney, P. Wise, R. Uvic, J. Breeze, N.McN. Alford, D. Iddles, D. Cannell, T. Price, *Philos. Mag.* 81 [2] 501-510 (2001)
- [151] R.P. Lowndes e A. Rastogi, *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 6, 932-944 (1973)
- [152] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht e R. Kuntze, *Sol. Stat. Comm.*, 110, 611-614 (1999)
- [153] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2629-2632 (2001)
- [154] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, D.M. Iddles, D.S. Cannell and T.J. Price, *J. Mater Res.*, 17 [8] 2033-2040 (2002)
- [155] M. P. Pechini, U.S. Patent n°3330697, July (1967)
- [156] J.M. Davalle, “*Particle and grain-size distributions. In Quantitative Stereology*”, ed. E.E. Underwood. Addison-Wesley, Reading, MA, 109-147 (1971)
- [157] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, 22, 151-152 (1967)
- [158] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65-71 (1969)
- [159] R.A. Young, “*The Rietveld method*”, Ed. International Union of Crystallography, Oxford University Press (1995)
- [160] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *Los Alamos National Lab.*, LAUR 86-748 (1994)
- [161] B. H. Toby, *J. Appl. Cryst.* 34 [2] 210-213 (2001)
- [162] B.W. Hakki, P.D. Coleman, *IEEE Trans. Microwave Theory and Tech.*, 8, 402-410 (1960)
- [163] W.E. Courtney, *IEEE Trans. Microwave Theory and Tech.*, 18 [18] 476-485 (1970)
- [164] H. Tagaki, N. Fuganami, H. Tamura, K. Wakino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 [9B] 3269-71 (1992)
- [165] D. Kajfez, P. Guillion, “*Dielectric Resonators*”, Artech House, Zurich, Switzerland, 327-376 (1986)
- [166] B.C. Smith, “*Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”, CRC Press LLC, Boca Raton (1996)

- [167] M.L.G. Vieira, “Sequência de transições de fase do sistema misto betaína e cloreto-brometo de cálcio di-hidratado ($\text{BCCl}_{2(1-x)}\text{Br}_{2x}\text{D}$)”, Ph. D. Thesis, Universidade do Minho, Portugal (2002)
- [168] M.A. Zaghete, J.A. Varela, C.M.R. Bastos, C.O.P. Santos, E. Longo, *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e do III Iberoamericano de Cerâmica, Vidro e Refractários*, Ed. da Assoc. Bras. de Cerâmica, São Paulo, Brasil, vol.I, 93-101 (1991)
- [169] P.A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 [5] 1002-1007 (1989)
- [170] “Powder Diffraction File”, Ed. By W.F. McClum, JCPDS International Centre for Diffraction Data (1988)
- [171] G. Harshé, A.S. Bhalla, L.E. Cross, *Mat. Let.* 18, 173-175 (1994)
- [172] S.Y. Cho, K.H. Ko, K.S. Hong, S.J. Park, *J. Korean. Ceram. Soc.* 34 [3] 330-336 (1997)
- [173] A. Meden, M. Ceh, *Mater. Sci. Forum*, 278-281, 773-778 (1998)
- [174] M. German, L.M. Kovba, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 28, 586 (1983)
- [175] W.A. Groen, F.P.F. van Berkel, D.J.W. Ijdo, *Acta Cryst.*, C42, 1472-75 (1986)
- [176] H. Matsumoto, H. Tamura, K. Wakino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2347-2349 (1991)
- [177] A. Meden, M. Ceh, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 231-234, 988-993 (2000)
- [178] A.I. Becerro, F. Seifert, R.J. Angel, S. Rios, C.McCammon, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 12 [15] 3661-70 (2000)
- [179] S.A.T. Redfern, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 8 [43] 8267-75 (1996)
- [180] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 11 [6] 1479-88 (1999)
- [181] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B*, 59 [6] 4023-27 (1999)
- [182] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, *Phys. Rev. B*, 60 [5] 2972-75 (1999)
- [183] C.J. Howard, K.S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi, *J. Phys.: Cond. Matt.*, 12 [45] L677-83 (2000)
- [184] J. Harada, T. Pedersen, Z. Barnea, *Acta Cryst.*, A26, 336-344 (1970)
- [185] L. Carlsson, *J. Mater. Sci.*, 5 [4] 335-339 (1970)
- [186] C.J. Ball, B.D. Begg, D.J. Cookson, G.J. Thorogood, E.R. Vance, *J. Sol. State Chem.*, 139 [2] 238-247 (1998)

- [187] T.K.Y. Wong, B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.A. Hunter, T. Vogt, *J. Sol. State Chem.*, 156 [2] 255-63 (2001)
- [188] M. Hidaka, S. Hosogi, M. Ono, K. Horai, *Solid State Communications.*, 23 [7] 503-506 (1977)
- [189] B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard, *J. Phys.: Cond. Matter.*, 11 [33] 6319-27 (1999)
- [190] Y. Zhao, *J. Sol. State Chem.*, 141 [1] 121-132 (1998)
- [191] B.J. Kennedy, B.A. Hunter, *Phys. Rev. B*, 58 [2] 653-658 (1998)
- [192] S.Y. Cho, C.H. Kim, D.W. Kim, K.S. Hong, J.H. Kim, *J. Mater. Res.*, 14 [6] 2484-2487 (1999)
- [193] C.L. Liu, T.B. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [6] 1291-95 (2001)
- [194] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *J. Raman Spectroscopy*, 10, 253-290 (1981)
- [195] C.H. Perry, D.J. McCarthy, G. Rupprecht, *Phys. Review*, 138 [5A] A1537-1538 (1965)
- [196] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, *J. Sol. State Chem.*, 124, 353-359 (1996)
- [197] H. Kakemoto, J. Li, S.M. Nam, S. Wada, T. Tsurumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 6143-6148 (2003)
- [198] O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech, B. Salce, *Phys. Rev. B*, 52, 4191-4197 (1995)
- [199] E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, K.J. Lee, *Phys. Rev. B*, 43 [10] 8646-49 (1991)
- [200] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [3] 531-538 (2001)
- [201] L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 76, 241-267 (1987)
- [202] R.L. Moreira, R.P.S.M. Lobo, *J. Phys. Soc. Japan*, 61, 1992-1995 (1992)
- [203] S. J. Butcher, N.W. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 595-601 (1991)
- [204] D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross, *Ferroelectrics*, 120, 71-77 (1991)
- [205] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, M. Kosec, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 12, 497-519 (2000)
- [206] F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, *J. Appl. Phys.*, 86, 6355-66 (1999)
- [207] A.B. Alles, V.R.W. Amarakoon, V.L. Burdick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [1] 148-151 (1989)

- [208] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter, *J. Appl. Phys.*, 77, 1671-1676 (1995)
- [209] G.I. Skanavi, E.N. Matveeva, *Soviet. Phys. JETP (Engl. Transl.)*, 3, 905-908 (1957)
- [210] J. Ravez, C. Broustera, A. Simon, *J. Mater. Chem.*, 9, 1609-1613 (1999)
- [211] H.S. Kim, J.H. Kim, W.K. Choo, N. Setter, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1665-1668 (2001)
- [212] S.B. Park, W.K. Choo, J.W. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1661-1664 (2001)
- [213] J. Ravez, A. Simon, *Sol. State Sci.*, 2, 525-529 (2000)
- [214] T.Y. Kim, H.M. Jang, S.M. Cho, *J. Appl. Phys.*, 91, 336-343 (2002)
- [215] R. Pirc, R. Blinc, *Phys. Rev. B*, 60, 13470-78 (1999)