

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Física

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO  
 $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ : COMPÓSITO VERSUS SOLUÇÃO SÓLIDA**

**Renilton Correia da Costa**

São Carlos - SP

Março de 2017

**Renilton Correia da Costa**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO  
 $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ : COMPÓSITO VERSUS SOLUÇÃO SÓLIDA**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador:

**Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani**

São Carlos - SP

Março de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Renilton Correia da Costa, realizada em 15/03/2017:

---

Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani  
UFSCar

---

Prof. Dr. Sebastião William da Silva  
UnB

---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
IFSC/USP

---

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto  
UFSCar

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
Embrapa

## **DEDICATÓRIA**

*A minha esposa, Ana Paula, e aos meus filhos, Clarissa e (Miguel ou Ana Cecília) pelo grande amor e carinho.*

*Aos meus pais Renato e Regina, pelas lições de vida e educação.*

*Aos meus irmãos Renato e Reneilson por sempre acreditarem em mim.*

*A minha irmã Jaqueline Costa (in memoriam).*



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, determinação, perseverança e dedicação na realização das atividades, pelo dom da vida e também pela oportunidade de colocar sempre pessoas especiais em meu caminho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Paulo Sérgio Pizani, pelos ensinamentos preciosos, por ser muito presente e atencioso, pela compreensão, paciência, amizade, dedicação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues por seu apoio, amizade e por estar sempre disposto ajudar nas discussões deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Waldo Espinosa pelos conselhos, discussões e ajuda neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre José Gualdi pelo apoio nas medidas magnéticas e também na interpretação dos resultados destas medidas.

Aos Professores, Dr. Antônio Carlos Hernandez e Dr. Valmor Roberto Mastelaro do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFSC/USP) pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos para as medidas de Espectroscopia de Impedância.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Prof. Dr. Claudio Kiminami pela disponibilidade dos equipamentos de DSC.

Aos amigos do grupo de espectroscopia Raman que contribuíram diretamente ou indiretamente com este trabalho: Thiago Rodrigues, Thiago Toledo, Jaldair Araújo, Gabriel, Ana Laura, David, Rafaela e Renan.

A todos colegas e amigos da pós graduação, Anne Rose, Angélica, Cabral, David, Danusa, Edson, Helena, Ivani, Júlio César, Leonardo, Leonélio, Leonilson, Mariana, Marlon, Pedro, Vanessa, Vivaldo, Washington e demais alunos da Física UFSCar.

Aos amigos colaboradores João Elias Rodrigues (pelas medidas de Espectroscopia de Impedância) e Paulo Wilmar (pelas medidas de DSC).

A minha esposa, Ana Paula, e minha filha, Clarissa, pelo amor, carinho, compreensão e paciência durante a preparação das amostras, durante as medidas de caracterização e também na escrita da tese.

A todos da minha família que acreditaram em mim e sempre me deram força para seguir em frente.

A todos os membros do departamento de Física da UFSCar, em especial aos Prof.(a) Dr.(a): Wilson Ortiz, Yara Gobato, Paulo de Camargo, Michel Venet, Paulo Sérgio da Silva, Fábio Ferri e Waldir Avanci.

A todos os funcionários e técnicos do DF/ UFSCar, Alice, Terezinha, Cláudio, Luizão, Renata e em especial ao Roberto e a Natália.

A todos da Universidade Federal de Campina Grande, técnicos e professores, em especial aos da Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Ambiental.

A CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte financeiro.

## Resumo

Neste trabalho será apresentado um estudo de propriedades físicas da série de amostras  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  utilizando varias técnicas experimentais, com destaque para espectroscopia Raman e difração de raios X. Para essas amostras, o espalhamento Raman é uma técnica poderosa de caracterização uma vez que o modo E (1TO), de menor número de onda do  $\text{PbTiO}_3$ , chamado “*soft mode*”, é uma sonda muito sensível para pequenas mudanças estruturais de simetria local. As amostras com  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  e  $1.0$  foram sintetizadas pelo método de reação de estado sólido utilizando óxidos,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{TiO}_2$ , com grau de 99 % de pureza. Os óxidos precursores foram moídos num moinho vibratório de alta energia e tratados termicamente a temperaturas que variam entre 925 K e 1375 K. A substituição atômica por íons com raios cristalinos muito diferentes é uma das rotas convenientes para a geração de compósitos em materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$ . Outra possível rota é através de materiais cujos extremos de composições possuem diferentes estruturas cristalográficas. Como materiais quer em forma de solução sólida ou quer de compósito podem apresentar diferentes propriedades, seu estudo torna-se um tema relevante. O titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$ , é um material ferroelétrico importante que tem estrutura perovskita tetragonal em condições ambientes e cujas propriedades físicas tais como estruturais, vibracionais, térmicas, dielétricas, etc. são bem conhecidas na literatura. Por outro lado, o titanato de níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , tem estrutura ilmenita romboédrica em condições ambientes e é empregado como um lubrificante a seco devido à sua elevada dureza ou como pigmento. Além disso, apresenta um ordenamento magnético, sendo assim um possível candidato para ser utilizado em novos materiais com propriedades magneto-elétricas. O  $\text{PbTiO}_3$  e o  $\text{NiTiO}_3$  são ambos materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$ , por isso, pode-se esperar que sua combinação possa resultar em um material muito interessante para aplicações tecnológicas, tais como uma melhora na alta perda dielétrica ou uma redução na constante dielétrica do  $\text{PbTiO}_3$ , uma exigência para dispositivos que trabalham em frequências de micro-ondas.

**Palavras-Chave:** Titanatos de chumbo e de níquel; reação de estado sólido; solução sólida/compósito; espectroscopia Raman.

## Abstract

In this work a physical properties study of the samples series  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  will be presented using several experimental techniques, with emphasis on Raman spectroscopy and X-ray diffraction. For these samples, Raman scattering is a powerful characterization technique once the E (1TO), smallest wavenumber of  $\text{PbTiO}_3$ , so-called "soft mode", is a very sensitive probe for small lowest structural local symmetry changes. The samples with  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  and  $1.0$  were synthesized by the solid state reaction method using oxides,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{TiO}_2$ , with 99% purity degree. The precursor oxides were milled in a high energy vibratory mill and thermal treated at temperatures ranging from 925 K to 1375 K. The atomic substitution for ions with a very different crystal radius is one of the convenient routes for the generation of composites on  $\text{ATiO}_3$ -type materials. Another possible route is to use materials which the end compositions have different crystallographic structures. As materials in the form of a solid solution or composite may present different properties, their study becomes a relevant theme. Lead titanate,  $\text{PbTiO}_3$ , is an important ferroelectric material which has tetragonal structure at room conditions and whose several physical properties such as structural, vibrational, thermal, dielectric, etc. are well known in the literature. On the other hand, nickel titanate,  $\text{NiTiO}_3$ , has rhombohedral ilmenite structure at room conditions and is employed mainly as a dry lubricant due to its high hardness or as a pigment. Moreover, it presents magnetic ordering, being hence a possible candidate to be used in new materials with magneto-electric properties.  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$  are both  $\text{ATiO}_3$ -type materials, so it can be expected that their combination may result in very interesting material for technological applications such as the reduction of the high loss and dielectric constant of  $\text{PbTiO}_3$ , a request for devices working in the microwave frequencies.

**KEYWORDS:** Titanates of lead and nickel; solid state reaction; solid solution/composite; Raman spectroscopy.

## Lista de Figuras

Figura 2. 1: Curva de polarização elétrica P versus campo elétrico E, típica de um material ferroelétrico <sup>24</sup> .....	5
Figura 2. 2: Polarização espontânea em função da temperatura: a) transição de fase de primeira ordem e b) transição de fase de segunda ordem.....	6
Figura 2. 3: Polarização espontânea em função da temperatura de um ferroelétrico relaxor.....	7
Figura 2. 4: a) Comportamento da permissividade real para um ferroelétrico normal (NPT) e b) comportamento da permissividade real para um ferroelétrico relaxor (PLZT) <sup>27</sup> .....	8
Figura 2. 5: Estrutura perovskita <sup>31</sup> do tipo ABO <sub>3</sub> .....	9
Figura 2. 6: Estrutura perovskita do PbTiO <sub>3</sub> ( <i>Software ATOMS</i> ) <sup>40</sup> : a) visualizada a partir dos octaedros de TiO <sub>6</sub> , b) visualizada do topo mostrando o comportamento do eixo a e c) visualizada a partir do eixo c. ....	11
Figura 2. 7: Estrutura do tipo Ilmenita <sup>44</sup> .....	12
Figura 2. 8: (a) A cela unitária do NT estrutura R3H, mostrando ambos os octaedros de NiO <sub>6</sub> e TiO <sub>6</sub> , (b) arranjo hexagonal e (c) A cela unitária mostrando o eixo c ( <i>Software ATOMS</i> ) <sup>40</sup> .13	
Figura 3. 1: Raman Stokes e anti-Stokes do titanato de chumbo (PbTiO <sub>3</sub> ) em temperatura ambiente. ....	17
Figura 3. 2: Esquemas dos mecanismos de espalhamento. ....	18
Figura 4. 1: Moinho vibratório de alta energia.....	24
Figura 4. 2: Amostras de referência do NiTiO <sub>3</sub> e do PbTiO <sub>3</sub> , após processo de tratamento térmico.....	25
Figura 4. 3: Análise de EDX para as amostras na forma de pó do PbTiO <sub>3</sub> e do NiTiO <sub>3</sub> . ....	26
Figura 4. 4: Procedimento usado no processo de sinterização para evitar perda de chumbo <sup>62</sup> .29	
Figura 4. 5: Esquema do acessório para determinação da densidade física de sólidos. ....	30
Figura 4. 6: Espectrômetro T 64000.....	33
Figura 4. 7: Espectrômetro HR 800 Evolution.....	33
Figura 4. 8: (a) Criostato de ciclo fechado e (b) forno TS 1500. ....	34
Figura 4. 9: Microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL 30 FEG.....	38
Figura 4. 10: Porta amostra do MEV com algumas amostras (pastilhas) do Ni <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> . ....	38
Figura 4. 11: Espectrofotômetro UV-Visível. ....	39
Figura 5. 1: Difractogramas de raios X dos reagentes (pós) PbO, TiO <sub>2</sub> e NiO.....	42

Figura 5. 2: Difractogramas de raios X para o a) $\text{PbTiO}_3$ e o b) $\text{NiTiO}_3$ na forma de pó, respectivamente. ....	43
Figura 5. 3: Difractogramas de raios X do composto $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ na forma de pó a temperatura ambiente. ....	44
Figura 5. 4: Gráfico dos parâmetros de rede $c$ e $a$ versus concentração de Ni. As estrelas ao longo da linha tracejada são os valores calculados do fator de tolerância de Goldschmidt usando o raio cristalino <sup>75</sup> para $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função de Ni. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	45
Figura 5. 5: Fator de tetragonalidade $c/a$ do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função da concentração de Ni em temperatura ambiente. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	46
Figura 5. 6: Difractogramas de raios X, região entre $30^\circ$ e $35^\circ$ , do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ na forma de pó a temperatura ambiente. ....	47
Figura 5. 7: Difractogramas de raios X das amostras na forma de pastilhas do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente após o processo de sinterização. ....	47
Figura 5. 8: Difractogramas de raios X da mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ na forma de pó em temperatura ambiente. ....	48
Figura 5. 9: Difractogramas de raios X, região entre $30^\circ$ e $35^\circ$ , da mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ em temperatura ambiente. ....	49
Figura 5. 10: Espectros Raman dos óxidos precursores $\text{PbO}$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{NiO}$ . ....	50
Figura 5. 11: Espectros Raman em função da temperatura de tratamento térmico (a) para o $\text{PbTiO}_3$ e (b) para o $\text{NiTiO}_3$ . ....	51
Figura 5. 12: Espectro Raman do $\text{PbTiO}_3$ na forma de pó em temperatura ambiente. ....	52
Figura 5. 13: Espectro Raman do $\text{NiTiO}_3$ na forma de pó em temperatura ambiente. ....	53
Figura 5. 14: Espectros Raman das amostras na forma de pó do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente. ....	54
Figura 5. 15: Mapa dos espectros Raman do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ a temperatura ambiente. ....	55
Figura 5. 16: Número de onda versus a concentração de Ni do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	55
Figura 5. 17: Comportamento da posição do pico do “ <i>soft mode</i> ” em relação à concentração de Ni. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	56
Figura 5. 18: Comportamento do número de onda do “ <i>soft mode</i> ” E (1TO) (direita) e fator de tetragonalidade $c/a$ (esquerda) em função da concentração de Ni do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . ....	57
Figura 5. 19: Comportamento da largura a meia altura (FWHM) de alguns modos de vibração do $\text{PbTiO}_3$ com relação a concentração de Ni. ....	58

Figura 5. 20: Espectros Raman da mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ a temperatura ambiente.	59
Figura 5. 21: Comportamento da posição do “ <i>soft mode</i> ” da mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ a temperatura ambiente. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	59
Figura 5. 22: Comportamento da largura a meia altura de alguns modos de vibração do $\text{PbTiO}_3$ com relação a concentração da mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . ....	60
Figura 5. 23: Comportamento da FWHM para cada um dos 4 modos do $\text{PbTiO}_3$ , destacados anteriormente, no sistema $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ (pontos pretos) e na mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ (pontos marrons). ....	61
Figura 5. 24: Comportamento da (a) largura FWHM e (b) da posição de pico NT $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ para a mistura $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ e para o $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . ....	62
Figura 5. 25: Gráfico largura (FWHM) de dois picos do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , PT (“ <i>soft mode</i> ”) e NT ( $710 \text{ cm}^{-1}$ ) versus concentração de Ni. As estrelas ao longo da linha tracejada são os valores calculados do fator de tolerância de Goldschmidt para o $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função de Ni. ....	63
Figura 5. 26: (a) Posição e largura (FWHM) do modo E (1TO) para diferentes proporções de Ni (b) Valores de $c/a$ e FWHM do modo E (1TO) para diferentes proporções de Ni. ....	64
Figura 5. 27: (a) Espectros Raman do $\text{PbTiO}_3$ em sua evolução com temperatura. b) ampliação da região do modo E (1TO) “ <i>soft mode</i> ” do $\text{PbTiO}_3$ . ....	65
Figura 5. 28: Temperatura de Curie do $\text{PbTiO}_3$ da amostra na forma de pó obtida por espectroscopia Raman .....	66
Figura 5. 29: Comportamento do número de onda do “ <i>soft mode</i> ” E (1TO) do $\text{PbTiO}_3$ em função da temperatura do 10 K a 800 K. ....	67
Figura 5. 30: Espectros Raman das amostras (na forma de pó) pares $x = 0.2, 0.4, 0.6$ e $0.8$ do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função da temperatura. ....	68
Figura 5. 31: Comportamento do número de onda do modo E (1TO) com a temperatura. Para evitar superposição das curvas, são mostrados apenas as amostras com $x = 0.0$ até $0.5$ de Ni. ....	69
Figura 5. 32: Valores estimados da temperatura de Curie do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função da concentração de Ni obtidos por espectroscopia Raman das amostras na forma de pó. ....	70
Figura 5. 33: Espectros Raman para cada composição do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ após a temperatura de transição de fase $T > T_c$ . ....	70
Figura 5. 34: Comportamento da posição do pico do “ <i>soft mode</i> ” com relação à concentração de Ni para diferentes temperaturas. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	71
Figura 5. 35: Comportamento de $\Delta\omega$ com a temperatura para a amostra $x = 0.5$ Ni. ....	72
Figura 5. 36: Espectros Raman do $\text{NiTiO}_3$ evoluindo com Temperatura. ....	73

Figura 5. 37: Mapa dos espectros Raman do $\text{NiTiO}_3$ evoluindo com Temperatura.....	73
Figura 5. 38: (a) Espectros Raman com composição $x = 0.3$ em sua evolução com temperatura. (b) Ampliação da região na qual se encontra o pico de $\text{TiO}_2$ .....	74
Figura 5. 39: Espectros Raman do $\text{TiO}_2$ evoluindo com temperatura. A inserção mostra o mapa referente à evolução da posição central e a largura a meia altura (FWHM) do pico em função da temperatura. ....	75
Figura 6. 1: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para o $\text{PbTiO}_3$ (amostra na forma de pastilha) medidas em diferentes frequências.....	78
Figura 6. 2: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras na forma de pastilhas 0.2 e 0.7 Ni medidas em diferentes frequências. ....	79
Figura 6. 3: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para o composto $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ medidas com uma frequência de 1MHz.....	80
Figura 6. 4: Comportamento da temperatura de transição de fase em função da concentração de Ni do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ obtida na medida dielétrica. A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	81
Figura 6. 5: Comportamento da constante dielétrica em função da concentração de Ni do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ observada na medida dielétrica (temperatura ambiente). A linha contínua é apenas guia para os olhos. ....	81
Figura 6. 6: Medida de DSC do $\text{PbTiO}_3$ (forma de Pó) em função do fluxo de calor.....	82
Figura 6. 7: Medidas de DSC para algumas composições na forma de pó do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em função do fluxo de calor. ....	83
Figura 6. 8: Temperatura de transição de fase $T_c$ em função da concentração de Ni obtidas por medidas de DSC do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	84
Figura 6. 9: Variação de temperatura $\Delta T$ em função da concentração de Ni obtidas por medidas de DSC do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	85
Figura 6. 10: Micrografias das amostras na forma de pó para o PT, 0.5 Ni, 0.8 Ni e NT.....	86
Figura 6. 11: Tamanho médio de partícula para todas as amostras do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , na forma de pó, em função da concentração de Ni. ....	87
Figura 6. 12: Imagens SE e BSE da pastilha $x = 0.3$ Ni (temperatura de sinterização 1295 K). .....	88
Figura 6. 13: Imagens SE e BSE da pastilha $x = 0.5$ Ni (temperatura de sinterização 1375 K). .....	88
Figura 6. 14: Imagens SE e BSE da pastilha $x = 0.7$ Ni (temperatura de sinterização 1395 K). .....	88



Figura 6. 15: Espectros de absorção óptica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton para o PT e o NT. ....	89
Figura 6. 16: Espectros de absorção óptica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton para diferentes concentrações do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . ....	90
Figura 6. 17: Mapa das curvas de absorção óptica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton com relação à concentração de Pb. ....	90
Figura 6. 18: Valores do <i>gap</i> de energia das amostras na forma de pó do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ em relação a concentração de Ni medidas por absorção óptica. ....	91
Figura 6. 19: Susceptibilidade magnética do $\text{NiTiO}_3$ em função da temperatura. ....	92
Figura 6. 20: Susceptibilidade magnética para as amostras ímpares em função da temperatura. ....	92
Figura 6. 21: Susceptibilidade magnética em função da temperatura das amostras na forma de pó para diferentes concentrações de Ni. ....	93
Figura 6. 22: Comportamento da magnetização em função do campo magnético a 300 K das amostras na forma de pó em função da concentração. ....	94
Figura 6. 23: Comportamento da magnetização em função do campo magnético a 300 K das amostras na forma de pó em função da concentração. ....	95
Figura 6. 24: Magnetização remanente e posição do “ <i>soft mode</i> ” em função da concentração de Ni. ....	95

## Lista de Tabelas

Tabela 4. 1: Valores usados para a temperatura de tratamento térmico das amostras do composto $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	27
Tabela 4. 2: Temperatura de sinterização, tempo de permanência (no forno) e densidade relativa das amostras do $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	31
Tabela 6. 1: Valores para a temperatura de transição de fase $T_c$ para as amostras do composto $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , obtidos por espectroscopia Raman , DSC e medidas dielétricas. ....	85

## Sumário

1- INTRODUÇÃO .....	1
2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	4
2.1- Materiais Ferroelétricos.....	4
2.1.1 - Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica .....	6
2.1.2 - Ferroelétricos Relaxores.....	7
2.2 - Estrutura Perovskita .....	9
2.2.1 - Titanato de Chumbo .....	10
2.3 - Estrutura Ilmenita.....	12
2.3.1 - Titanato de Níquel.....	12
3- FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN – VISÃO SEMI-CLÁSSICA .....	14
3.1 - Efeito Raman.....	14
3.2 - Espectroscopia Raman - Visão Semi-Clássica.....	15
3.3 - Efeitos de Temperatura no Espalhamento Raman .....	19
3.4 - O “ <i>Soft Mode</i> ”.....	21
4- MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
4.1 - Método de Reação de Estado Sólido.....	23
4.2 - Síntese das Amostras $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$ .....	24
4.2.1 - Processo de Sinterização das Amostras $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$ .....	28
4.2.2 - Medida de Densidade das Amostras Sinterizadas.....	29
4.3 - Caracterização do Material.....	32
4.3.1 - Espectroscopia Raman .....	32
4.3.2 - Difração de Raios X (DRX).....	35
4.3.3 - Espectroscopia de Impedância .....	35
4.3.4 - A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	36
4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37

4.3.6 - Espectroscopia Óptica na Região do UV-Vis NIR .....	39
4.3.7 - Magnetometria .....	40
5-PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO COMPOSTO $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	41
5.1 - Medidas de Difração de Raios X (DRX) .....	41
5.2 - Medidas de Espectroscopia Raman.....	49
5.21 - Espectroscopia Raman em Função da Temperatura .....	65
5.22 - Espectroscopia Raman Usada Como Ferramenta no Controle de Sínteses de Materiais do Tipo $\text{ATiO}_3$ .....	74
6 - PROPRIEDADES DIELÉTRICAS, TÉRMICAS, MICROSCÓPICAS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DO COMPOSTO $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .....	77
6.1 - Medidas de Permissividade Dielétricas .....	77
6.2 - Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	82
6.3 - Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	86
6.4 - Medidas de Absorção Ótica por Espectroscopia de UV-Vis .....	89
6.5 - Caracterização Magnética .....	91
CONCLUSÕES .....	96
REFERÊNCIAS .....	99
Apêndice 1 – Trabalhos Publicados Durante o Período de Doutorado .....	107

# Capítulo 1

## 1- INTRODUÇÃO

---

A caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados e suas propriedades, sejam elas físicas ou químicas, vem sendo bastante explorada na área científica. Vários métodos são utilizados para obter materiais nanoestruturados, tais como processamento químico, moagem de alta energia, entre outros. Dentre estes, podemos destacar o método de moagem de alta energia<sup>1</sup> que pode produzir nanoestruturas devido as suas forças de impacto, que resultam na redução de tamanho da partícula. Esse método se destaca também no processo de elaboração de ligas, por ser um meio pelo qual é possível produzir misturas homogêneas não estequiométricas além de produzir também pós-ultrafinos<sup>1; 2</sup>. O produto final obtido no processo de moagem depende de fatores como velocidade do moinho, tempo de moagem, atmosfera da moagem e reatividade dos precursores<sup>3</sup>. Dependendo destes fatores, pode-se obter materiais estequiométricos, amorfos, quasicristalinos, nanocristalinos e soluções sólidas ou compósitos<sup>3</sup>.

O método de mistura de óxidos, que é considerado como uma tradicional reação de estado sólido, utiliza como reagentes de partida óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. É sabido que a síntese de um material de fase única, em muitos casos, não é uma tarefa fácil de conseguir. O controle completo de condições da síntese, tais como concentração de reagentes, tempo de exposição e temperatura de tratamento térmico, que determina a homogeneidade na estequiometria, é geralmente obtido após vários ensaios.

Atualmente inúmeras tecnologias necessitam de materiais que sejam constituídos por combinações de diferentes propriedades não encontradas em um só composto. Neste sentido, nos últimos anos, vem crescendo a quantidade de materiais com fases e características distintas, os chamados compósitos. Um compósito é considerado como sendo um material multifásico que apresenta propriedades de ambas as fases constituintes.

O titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$ , é classificado como um material cerâmico ferroelétrico do tipo perovskita, com estrutura tetragonal em condições ambientes<sup>4</sup>. É um composto importante por apresentar grande resposta piezoelétrica, alta polarização remanescente e coeficiente de expansão térmica negativo<sup>5</sup>. Suas propriedades estruturais, vibracionais, térmicas, dielétricas e etc, são bem conhecidas na literatura<sup>6; 7</sup>. Acima da temperatura crítica,  $T_c$ , o  $\text{PbTiO}_3$  é um paraelétrico com estrutura cúbica. Por outro lado, o titanato de Níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , é uma ilmenita com estrutura romboédrica em condições ambientes e é empregado como um lubrificante seco devido à sua elevada dureza<sup>8; 9</sup> e também como pigmento<sup>10</sup>. Além disso, apresenta ordenamento magnético<sup>11</sup> e é usado como catalizador de alto desempenho<sup>12; 13</sup>.

Este trabalho tem como objetivo principal fazer um estudo das propriedades físicas do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  preparadas pelo método de reação de estado sólido, com  $x$  variando de 0.0 a 1.0. Este composto é promissor por revelar a influência da substituição atômica de um metal de transição, Ni, com ordenamento magnético, em um material ferroelétrico com estrutura cristalina bem diferente,  $\text{PbTiO}_3$ .

Como objetivos específicos, além da determinação das condições ideais de síntese do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , estudou-se os efeitos de desordem química e estrutural provocadas pela substituição atômica do Pb por Ni visando inicialmente as características estruturais. Foram estudadas as mudanças na temperatura de transição de fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica e também foi feito um estudo das propriedades dielétricas, magnéticas, térmicas, óticas e morfológicas deste composto, relativa a esta substituição atômica.

Para estas amostras, a espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização bastante poderosa, pelos seguintes fatos: é uma técnica muito versátil e não destrutiva, não exige preparação especial da amostra e pode-se adquirir um espectro Raman em um tempo bastante reduzido, normalmente alguns segundos ou minutos, utilizando uma pequena quantidade de material na forma sólida, em pó ou até mesmo amostras líquidas. Também pode-se destacar o papel importante do “*soft mode*”, modo vibracional de mais baixo número de onda do  $\text{PbTiO}_3$ , que foi usado como sonda tanto no estudo de transições de fase como no estudo de mudanças estruturais<sup>14</sup>.

Além da espectroscopia Raman, usou-se outras técnicas complementares no estudo do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Embora não exploradas em detalhes neste trabalho, este composto apresenta-se como sendo um possível candidato a ser utilizados em novos materiais com propriedades magneto-elétricas<sup>15; 16</sup>. Pode-se esperar que a sua combinação resulte em um

material muito interessante para as aplicações tecnológicas, tais como uma melhora na alta perda dielétrica ou uma redução da constante dielétrica do  $\text{PbTiO}_3$ , uma boa saída para dispositivos que trabalham na frequência de micro-ondas<sup>17</sup>.

A presente tese divide-se em sete capítulos, sendo o primeiro esta introdução. O segundo capítulo apresenta uma abordagem sobre os fundamentos teóricos, envolvidos neste trabalho, descrevendo as propriedades físicas dos materiais de referência bem como suas estruturas cristalinas e aplicações.

No terceiro capítulo são abordados os fundamentos da espectroscopia Raman, visão semi-clássica, principal técnica utilizada neste trabalho. Também é feita uma abordagem sobre transições de fase em materiais ferroelétricos e como ela pode ser observada através do conceito de “*soft mode*”.

No quarto capítulo apresenta-se a metodologia utilizada no processo de síntese para obtenção das amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e também, de forma sucinta, cada técnica experimental utilizada neste trabalho para a caracterização destas amostras.

No quinto capítulo serão discutidos os resultados referentes à caracterização vibracional e estrutural dos compostos desenvolvidos, investigados por espectroscopia Raman e por difração de raios X. Os efeitos sobre a transição de fase, neste capítulo, serão investigados por espectroscopia Raman em função da temperatura.

No sexto capítulo serão apresentados os resultados referentes às propriedades dielétricas, térmicas, morfológicas, ópticas e magnéticas. A transição de fase, neste capítulo, foi investigada por medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por espectroscopia de impedância. Por fim, serão apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho.

# Capítulo 2

## 2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

Neste capítulo, será feita inicialmente uma abordagem sucinta dos fundamentos teóricos sobre os materiais ferroelétricos e sobre os tipos de transições de fases. Em seguida, apresenta-se uma revisão sobre os dois materiais de referência deste trabalho: o titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$ , com estrutura perovskita simples e o titanato de níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , com estrutura ilmenita, descrevendo suas propriedades físicas bem como suas estruturas cristalinas e aplicações.

### 2.1- Materiais Ferroelétricos

A ferroeletricidade foi descoberta em 1921 numa substância conhecida como sal de Rochelle ou tartarato duplo de sódio e potássio tetra hidratado ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )<sup>18</sup>. Essa substância é ferroelétrica à temperatura ambiente, mas perde a polarização espontânea se aquecido acima de 297 K. Acima dessa temperatura ela se torna paraelétrica<sup>19</sup>. O sal de Rochelle também deixa de ser ferroelétrico abaixo de 255 K. Os estudos das propriedades físicas de materiais ferroelétricos começaram a ser compreendidos no ano de 1945 com a descoberta do titanato de bário (BT). Após a descoberta do BT muitas outras cerâmicas ferroelétricas foram desenvolvidas, incluindo o titanato de chumbo (PT), titanato zirconato de chumbo (PZT), titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) e cerâmicas relaxoras.

Os materiais ferroelétricos são dielétricos que apresentam uma polarização espontânea, a qual pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Quando a polarização está presente, o material se encontra no estado ferroelétrico. Este estado está vinculado a uma determinada faixa de temperatura, delimitada pela temperatura de Curie, acima da qual o material assume um estado paraelétrico<sup>20; 21</sup>.



A motivação para o estudo dos materiais ferroelétricos está relacionada à grande variedade de aplicações tecnológicas, tais como transdutores ultra-sônicos, capacitores, micromotores, sensores de imagem infravermelha, memórias não voláteis, etc. Estas aplicações baseiam-se nas altas constantes dielétricas e piezelétricas dos materiais, bem como na reversibilidade da polarização espontânea com o campo elétrico<sup>20; 21</sup>.

Reverter à polarização, no entanto, pode gerar o fenômeno chamado de fadiga, fenômeno caracterizado pelas mudanças graduais das propriedades desses materiais com a ciclagem do campo elétrico<sup>22</sup>. As mudanças podem ser observadas nos ciclos de histerese do material e os três parâmetros importantes a serem estudados a partir desta curva são: a polarização de saturação  $P_S$ , que representa a máxima polarização atingida pelo material; a polarização remanescente  $P_R$ , a qual permanece no material quando o campo é removido; o campo coercitivo  $E_C$ , que é o campo necessário para anular a polarização remanescente<sup>23</sup>.

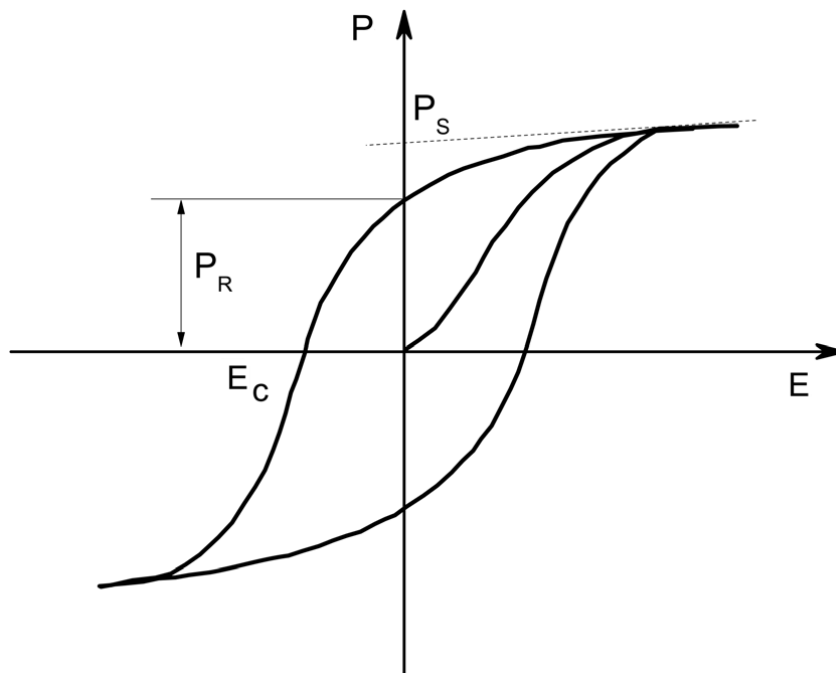


Figura 2. 1: Curva de polarização elétrica  $P$  versus campo elétrico  $E$ , típica de um material ferroelétrico<sup>24</sup>.

### 2.1.1 - Transição de Fase Ferroelétrica-Paraelétrica

A temperatura de Curie,  $T_C$ , ou também chamada de temperatura crítica, é o valor onde se observa a transição entre as fases ferroelétrica-paraelétrica, para materiais ferroelétricos. Esta transição está associada à mudança da estrutura cristalina do material. As transições de fase se dividem em: transições de primeira ordem, de segunda ordem e mista.

A transição de fase de primeira ordem, figura 2.2 (a), ocorre quando a polarização cai abruptamente a zero na temperatura crítica. Essa transição é classificada como displaciva ou de deslocamento, em ambas as fases acima e abaixo de  $T_C$  os íons são ordenados. Esta ordenação dos íons fica evidente na fase ferroelétrica de alguns materiais do tipo  $ATiO_3$ , onde a origem da polarização permanente é proveniente de um deslocamento relativo de grupos de íons em sentidos opostos, dos íons positivos  $A^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  e dos íons negativos  $O^{2-}$ . Na fase paraelétrica o cristal está ordenado, os íons  $A^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  encontram-se no centro de simetria do octaedro formado pelos oxigênios, não gerando dipolo elétrico permanente.

A transição de fase de segunda ordem, figura 2.2 (b), ocorre quando a polarização cai suavemente até a temperatura crítica. Essa transição é classificada como do tipo ordem-desordem. Neste caso o cristal encontra-se com duas fases estruturais coexistindo dentro de uma certa faixa de temperatura. A transição de fase mista apresenta uma combinação dos dois efeitos anteriores.

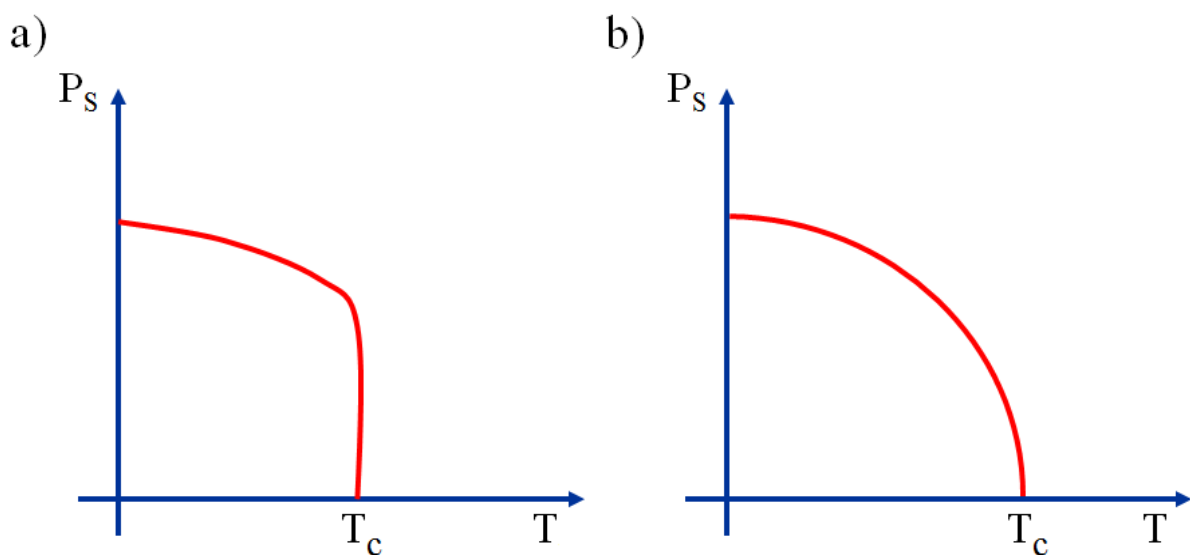


Figura 2. 2: Polarização espontânea em função da temperatura: a) transição de fase de primeira ordem e b) transição de fase de segunda ordem.

A permissividade dielétrica é dependente da temperatura e esta será máxima quando houver a mudança do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico em  $T_C$ , indicando uma transição de fase<sup>25</sup>. Para pequenos campos elétricos o comportamento da permissividade dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T-T_C)} \quad (2.1)$$

$\varepsilon_0$  representa a permissividade estática,  $C$  a constante de Curie,  $T$  a temperatura e  $T_C$  a temperatura de Curie-Weiss.

### 2.1.2 - Ferroelétricos Relaxores

Os ferroelétricos relaxores representam uma classe de materiais que diferem dos ferroelétricos normais em relação ao caráter da transição de fase ferroelétrica. Eles apresentam uma transição de fase difusa em que a polarização espontânea decai gradualmente com o aumento da temperatura, figura 2.3, e não repentinamente como em ferroelétricos normais, ou seja, a transição de fase em relaxores não pode ser classificada nem de primeira ordem nem de segunda ordem<sup>26</sup>.

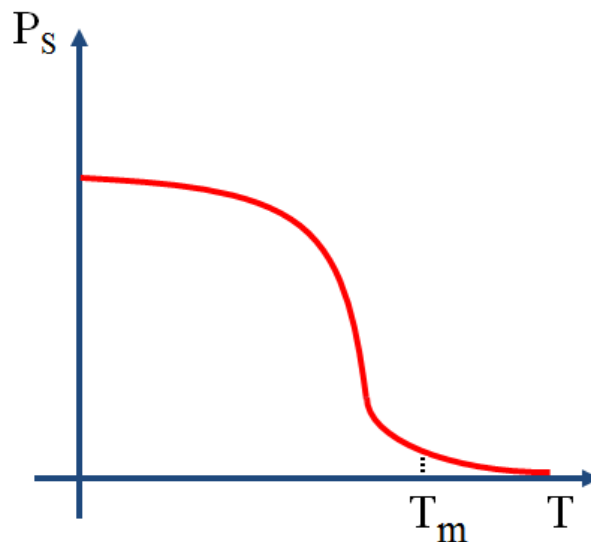


Figura 2. 3: Polarização espontânea em função da temperatura de um ferroelétrico relaxor.

Em um ferroelétrico normal a permissividade máxima não apresenta dispersão com a frequência do campo elétrico aplicado, desta forma o valor de máxima permissividade para diferentes frequências coincide para a mesma temperatura. Os relaxores mostram uma dependência da constante dielétrica com a frequência ao longo de um determinado intervalo de temperatura, ocorrendo uma dispersão na permissividade real e imaginária em função da frequência do campo elétrico. Assim, para cada frequência a permissividade exibe um máximo em diferentes temperaturas ( $T_m$ ) e pode-se afirmar que um relaxor apresenta um intervalo de transição e não uma temperatura de transição<sup>25</sup>. Além disso, a temperatura de máxima permissividade  $T_m$  aumenta com o aumento da frequência.

A figura 2.4 ilustra o comportamento das partes real da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para uma (a) cerâmica ferroelétrica normal (b) e uma cerâmica ferroelétrica relaxora<sup>27</sup>.

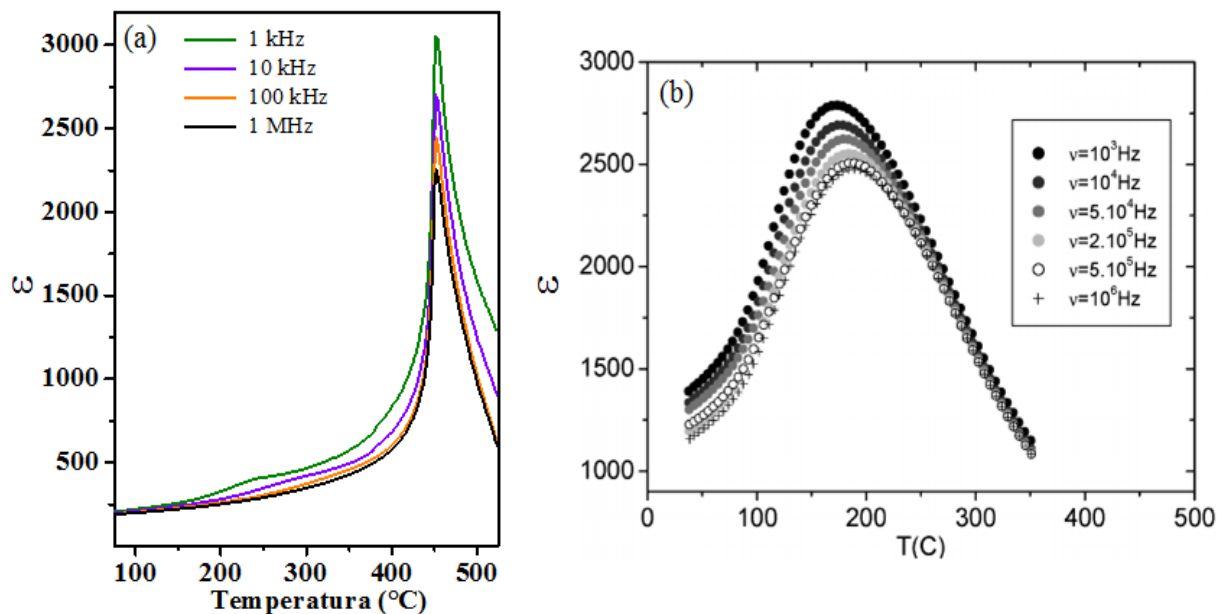


Figura 2. 4: a) Comportamento da permissividade real para um ferroelétrico normal (NPT) e b) comportamento da permissividade real para um ferroelétrico relaxor (PLZT)<sup>27</sup>.

## 2.2 - Estrutura Perovskita

A Perovskita surgiu do titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ , sendo descoberta em 1839 pelo químico e mineralogista alemão Gustav Rose, que o nomeou em homenagem a um russo, Lev Alexeievitch Perovsky<sup>28</sup>. As perovskitas são materiais cerâmicos cristalinos, naturais ou sintéticos. Tais materiais possuem fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , em que **A** são denominados “modificadores de rede” e **B** são denominados “formadores de rede”,  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{4+}$  são cátions e  $\text{O}^{2-}$  representa uma espécie de ânion. De acordo com a figura 2.5 pode-se observar que, os íons **A** ocupam as posições do vértice do cubo, os íons **B** ocupam a posição no centro da cela e todos os oxigênios estão localizados nos centros das faces do cubo<sup>29; 30</sup>.

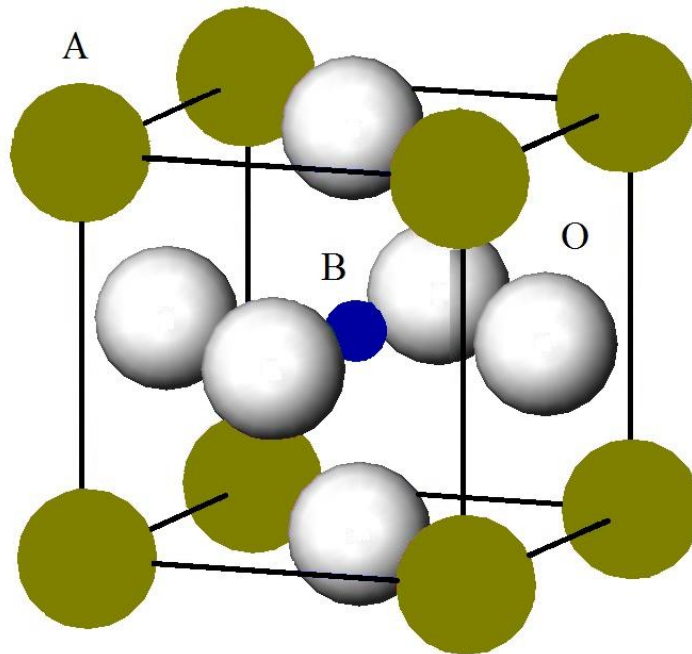


Figura 2. 5: Estrutura perovskita<sup>31</sup> do tipo  $\text{ABO}_3$ .

As Perovskitas ideais cristalizam-se numa estrutura cuja simetria pertence ao grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Em 1926, V. M. Goldschmidt<sup>32</sup> estabeleceu uma relação matemática para calcular o fator de tolerância,  $t$ , um parâmetro útil para avaliar a estabilidade do cristal enquanto se varia o tamanho dos íons componentes. O fator de tolerância é obtido pela expressão:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos dos elementos que ocupam os sítios **A**, **B** e **O**, respectivamente, na estrutura perovskita.

Para a perovskita cúbica ideal o fator de tolerância corresponde a  $t = 1$  e apenas em alguns casos, determinados materiais se aproximam desse valor em altas temperaturas. Porém, se  $t < 0.90$  a tensão pode ser compensada pela inclinação e rotação dos octaedros, permitindo estruturas tetragonais, ortorrômbricas ou monoclinicas. Para  $0.75 < t < 0.90$ , o baixo padrão de conectividade dos octaedros de oxigênio leva a uma estrutura cristalina ortorrômbrica, Pnma. Para valores mais baixos de  $t$ , a estrutura pode ter a forma hexagonal do tipo ilmenita<sup>33</sup>.

### 2.2.1 - Titanato de Chumbo

O titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$ , é uma perovskita ferroelétrica, que destaca-se na indústria tecnológica por apresentar diversas propriedades importantes, tais como dielétricas, térmicas e ópticas, que conferem a este material diversas aplicações, entre elas, sensores, memórias e dispositivos eletrônicos, sendo empregado como material piroelétrico estável e material piezoelétrico para altas temperaturas ou altas frequências, como transdutor ultrassônico em aplicações médicas e sonares entre outras<sup>34;35</sup>.

O  $\text{PbTiO}_3$  é bastante conhecido por apresentar uma grande distorção tetragonal (fator de tetragonalidade  $c/a \sim 1.064$ ). Esta distorção corresponde a maior polarização espontânea<sup>36</sup> (PS) entre todos os ferroelétricos com estrutura perovskita. Para o titanato de chumbo a temperatura de Curie fica em torno de  $\sim 763$  K. Assim, o  $\text{PbTiO}_3$  apresenta estrutura tetragonal ferroelétrica<sup>4</sup> à temperatura ambiente. A síntese e caracterização do  $\text{PbTiO}_3$  por diferentes métodos têm despertado grande interesse. Entre esses métodos destacam-se os de reação de estado sólido e os de síntese química<sup>37</sup>.

O titanato de chumbo foi considerado como um sistema modelo para o estudo de transições de fase ferroelétrico-paraelétricos. Além disso, é um dos componentes das perovskitas complexas à base de chumbo, que são extremamente importantes na tecnologia eletrônica moderna.

A fase cúbica do  $\text{PbTiO}_3$  possui um grupo de simetria espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  e a fase tetragonal possui um grupo de simetria espacial  $\text{P4mm}$ . Para ambas as fases do  $\text{PbTiO}_3$ , a cela unitária é definida por um átomo de titânio no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio localizados nos centros da face do cubo, com átomos de chumbo situados nos vértices. O que as difere são, portanto, os deslocamentos atômicos, ocasionando a perda do centro de simetria na cela unitária<sup>38; 39</sup>. Na fase tetragonal ferroelétrica tem-se um cristal não centrossimétrico com os seguintes parâmetros de rede  $a = b = 3.9004 \text{ \AA}$  e  $c = 4.1486 \text{ \AA}$ .

Na figura 2.6 é mostrada a cela unitária para o  $\text{PbTiO}_3$ : (a) visualizada a partir dos octaedros de  $\text{TiO}_6$ , (b) visualizada do topo mostrando o eixo  $a$  e (c) visualizada a partir do eixo  $c$ .

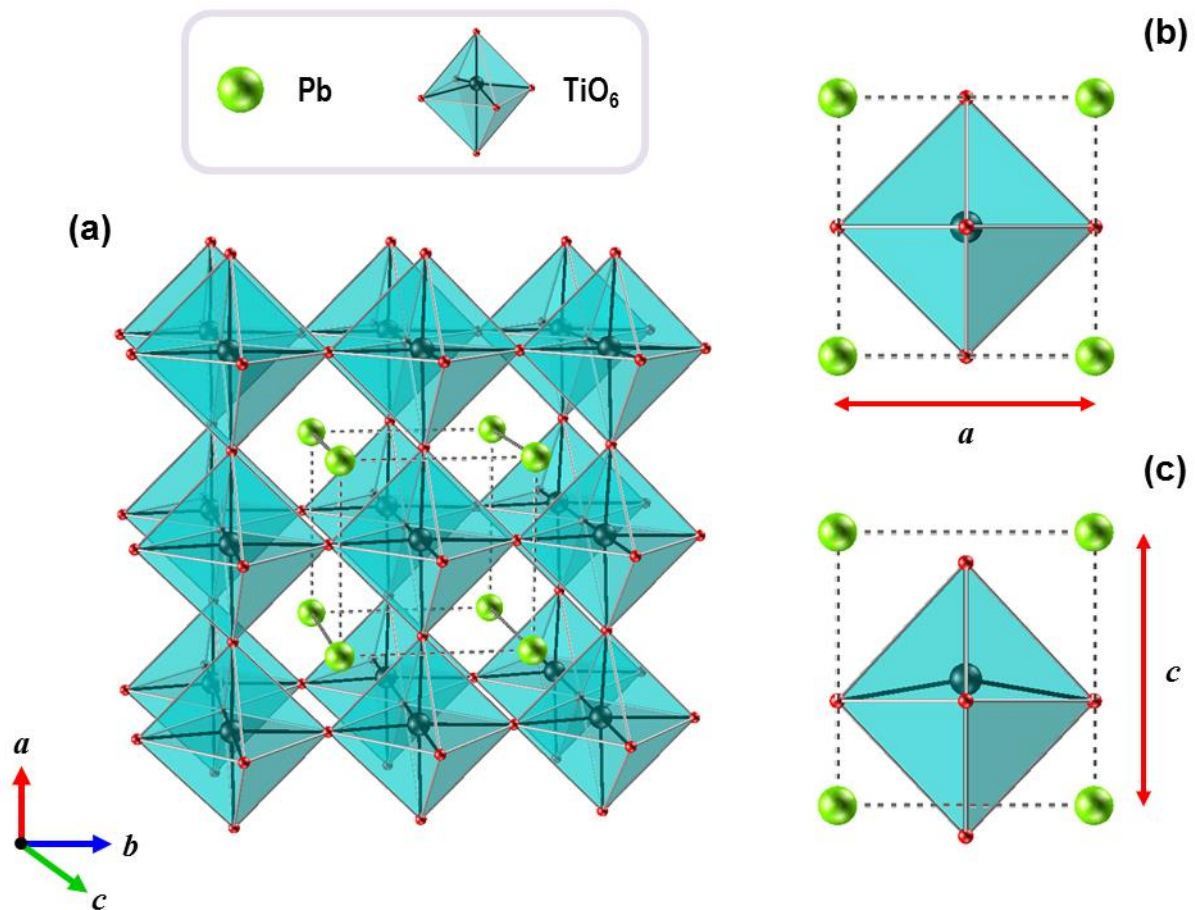


Figura 2. 6: Estrutura perovskita do  $\text{PbTiO}_3$  (*Software ATOMS*)<sup>40</sup>: a) visualizada a partir dos octaedros de  $\text{TiO}_6$ , b) visualizada do topo mostrando o comportamento do eixo  $a$  e c) visualizada a partir do eixo  $c$ .

## 2.3 - Estrutura Ilmenita

O termo ilmenita surgiu do titanato de ferro,  $\text{FeTiO}_3$ , mineral comum que pode ser encontrado em rochas na crosta terrestre e também na superfície da lua<sup>41; 42</sup>. A ilmenita possui uma estrutura cristalina hexagonal semelhante ao corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com simetria trigonal e grupo espacial  $R\bar{3}$ . A figura abaixo mostra como os dois elementos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  desempenham papéis semelhantes na sua formação, alternando-se em pares com as camadas de  $\text{O}^{2-}$ . A estrutura ilmenita é conhecida por ter raios dos íons **A** e **B** semelhantes<sup>43</sup>.

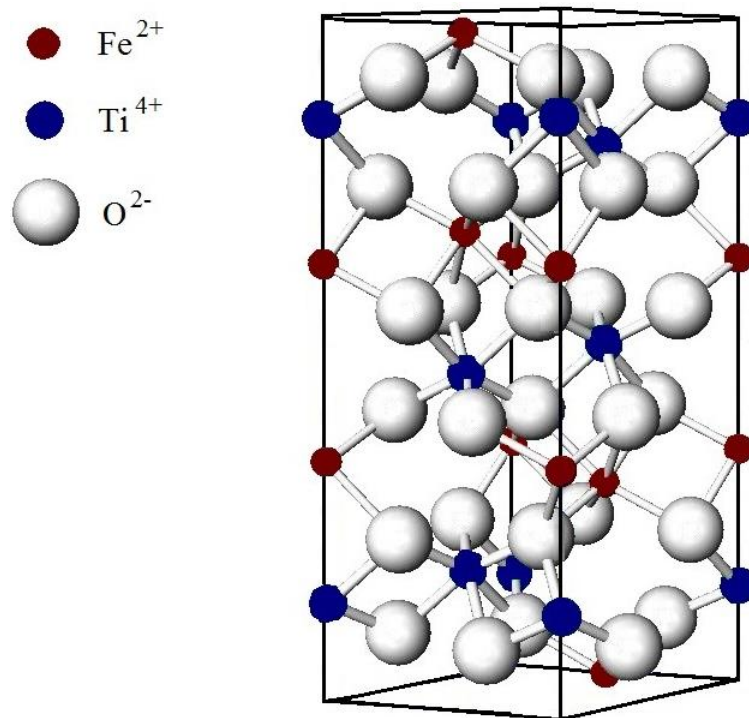


Figura 2. 7: Estrutura do tipo Ilmenita<sup>44</sup>.

### 2.3.1 - Titanato de Níquel

O titanato de níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , cristaliza-se na fase ilmenita com estrutura romboedral, grupo espacial  $R\bar{3}$ , e parâmetros de rede  $a = b = 5.0282 \text{ \AA}$  e  $c = 13.7912 \text{ \AA}$ , sendo estável em temperaturas elevadas. Também é conhecido como um material inorgânico com ampla faixa de aplicações tecnológicas, podendo ser usado em capacitores, catalisadores de alto desempenho<sup>13</sup>, eletrodos para células de combustível de óxido sólido<sup>8</sup> e excelente lubrificante a seco por apresentar um elevado grau de dureza<sup>9; 45</sup>. Estudos mostraram que o  $\text{NiTiO}_3$  é um isolante elétrico e ordena antiferromagneticamente<sup>11</sup> abaixo da temperatura de Néel a 23 K.



Boysen e Lerch relataram que o  $\text{NiTiO}_3$  sofre uma transição de fase de segunda ordem, tipo ordem desordem, da estrutura ilmenita para a estrutura corundum<sup>46</sup> em  $T_C = 1570$  K.

O titanato de níquel é um material semiconductor, com um *gap* óptico de aproximadamente 2.2 eV. Devido a sua coloração amarela e estabilidade, o  $\text{NiTiO}_3$  é utilizado também como pigmento<sup>10</sup>. Cor é comum em materiais contendo elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais *d* incompletos (Fe, Ni, Co e etc) ou contendo alguns elementos terras raras em que o orbital *f* está incompleto.

Em relação a síntese, são encontrados na literatura vários estudos por diferentes rotas para sua produção com estrutura ilmenita que inclui os métodos de misturas de óxidos e métodos químicos<sup>45;47</sup>. A figura 2.8 apresenta a cela unitária do  $\text{NiTiO}_3$ , mostrando ambos os octaedros de  $\text{NiO}_6$  e  $\text{TiO}_6$ , em que os ânions são “cercados” em um arranjo hexagonal com cátions, ocupando dois terços dos possíveis sítios octaédricos em um arranjo alternado. Cada octaedro compartilha três arestas com um octaedro dentro da camada e uma face com um octaedro do segundo tipo de cátion na camada adjacente.

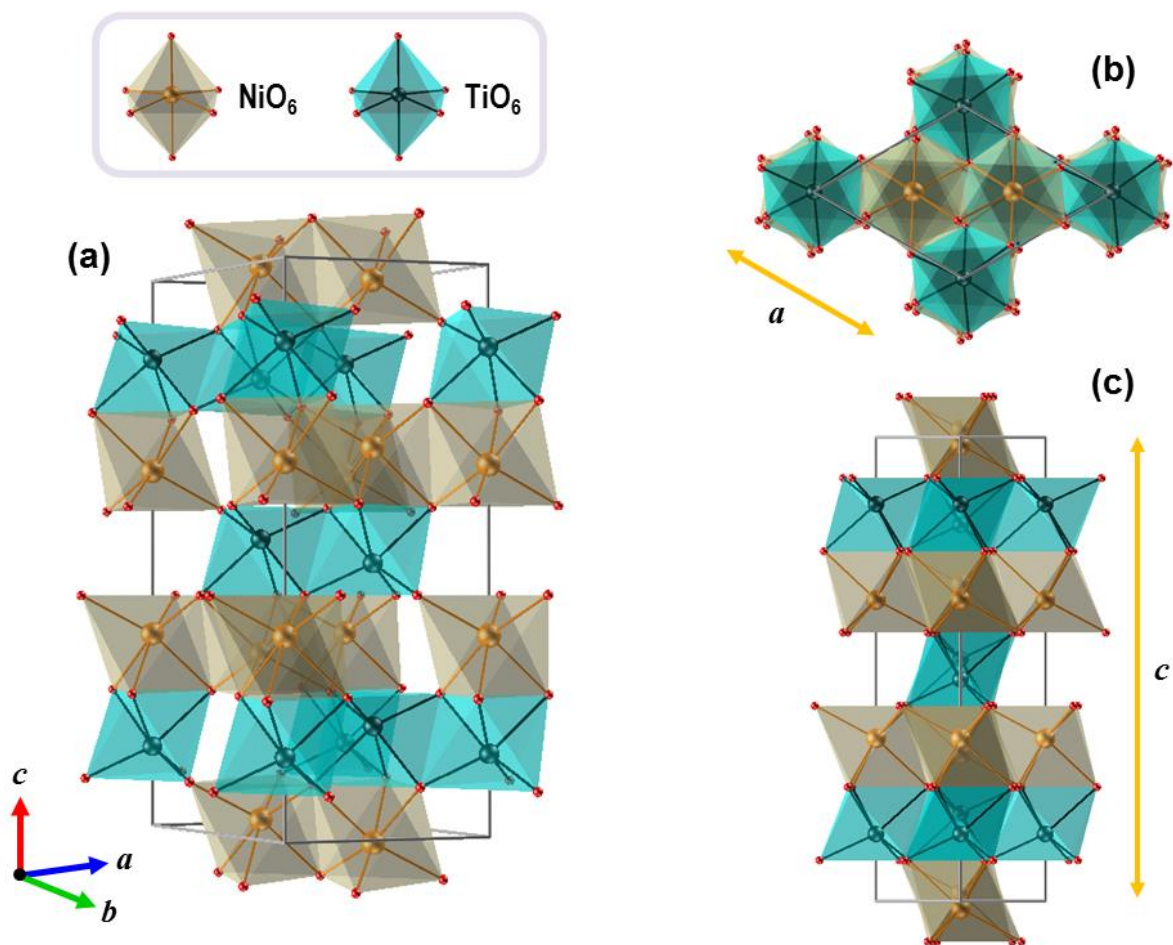


Figura 2. 8: (a) A cela unitária do NT estrutura R3H, mostrando ambos os octaedros de  $\text{NiO}_6$  e  $\text{TiO}_6$ , (b) arranjo hexagonal e (c) A cela unitária mostrando o eixo *c* (*Software ATOMS*)<sup>40</sup>.

# Capítulo 3

## 3- FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN – VISÃO SEMI-CLÁSSICA

---

Neste capítulo é feita uma abordagem sobre os fundamentos da espectroscopia Raman – visão semi-clássica – principal técnica experimental utilizada neste trabalho. Em seguida, serão apresentados alguns conceitos sobre os efeitos de temperatura no espalhamento Raman. Por fim, é feito uma abordagem sobre transições de fase em materiais ferroelétricos e como ela pode ser observada através do conceito de “*soft mode*”, que representa um fônon com comportamento interessante com a temperatura.

### 3.1 - Efeito Raman

O efeito Raman se caracteriza pelo espalhamento inelástico de luz pela matéria. Este efeito foi previsto por Adolf Smekal<sup>48</sup> em 1923, usando a teoria quântica. No entanto, só foi verificado experimentalmente em 1928 por C. V. Raman e K. S. Krishnan<sup>49</sup>, estudando a radiação espalhada em amostras líquidas. Eles utilizaram a luz de uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostras e verificaram que algumas linhas espectrais da luz dispersada apresentavam-se deslocadas em relação à luz original e que essas novas linhas dependiam da substância utilizada no experimento. Raman observou uma diferença de frequência entre a radiação incidente e a espalhada e verificou que ela correspondia exatamente à frequência de oscilação de átomos do material. Simultaneamente e independentemente, este efeito também foi observado por G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam em cristais<sup>50</sup>. O reconhecimento foi dado ao cientista indiano, C. V. Raman, com o Prêmio Nobel de Física em 1930.

### 3.2 - Espectroscopia Raman - Visão Semi-Clássica

O espectro Raman é produzido pelo espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidente em um cristal, geralmente laser. Classicamente, quando uma radiação monocromática de frequência  $\omega_0$  incide sobre um cristal, ocorre interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica dos átomos. Esse campo elétrico incidente pode induzir um momento de dipolo no cristal, que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico incidente e com frequência diferente da incidente<sup>51</sup>.

O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado e pode ser escrito por:

$$\vec{P}(t) = \vec{\alpha}(t) \vec{E}(t) \quad (3.1)$$

sendo  $\vec{\alpha}$  o tensor polarizabilidade eletrônica e  $\vec{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente. O tensor de polarizabilidade  $\vec{\alpha}$  é uma matriz simétrica  $3 \times 3$ ,  $(\alpha_{ij})$ , dado por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

O momento de dipolo  $\vec{P}$  está relacionado diretamente com a radiação eletromagnética, e as componentes do tensor  $\vec{\alpha}$  mostram o quanto à nuvem eletrônica do átomo se deforma na presença de um campo elétrico.

Considerando o campo  $\vec{E}$  descrito por:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.3)$$

Na aproximação harmônica, pode-se expandir  $\vec{\alpha}$  em uma série de Taylor em função de sua coordenada normal de vibração atômica,  $q_k(t)$ . Para pequenas amplitudes de oscilação,

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (3.4)$$

Onde:

$$q_k(t) = q_k^0 \cos(\omega_k t) \quad (3.5)$$

$\omega_k$  representa a frequência vibracional. Desprezando os termos de ordem mais alta, o momento de dipolo induzido ficará:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t) \quad (3.6)$$

Usando a relação trigonométrica,  $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$ , na equação anterior:

$$\vec{P}(t) = (\alpha_{ij})_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \vec{E}_0 \{ \cos[(\omega_0 + \omega_k)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_k)t] \} \quad (3.7)$$

O primeiro termo da direita representa o espalhamento Rayleigh, onde a frequência da radiação espalhada é a mesma da radiação incidente. O segundo termo representa o espalhamento Raman. O termo  $\cos[(\omega_0 - \omega_k)t]$  indica espalhamento com frequência menor do que  $\omega_0$ , denominado banda Stokes. O termo  $\cos[(\omega_0 + \omega_k)t]$  representa espalhamento com frequência mais alta do que a frequência da radiação incidente, esta é a banda anti-Stokes.

A condição necessária para que seja observado espalhamento Raman é que  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$ , ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $q_k$ , que descreve o movimento de vibração da rede cristalina. Em outras palavras, a regra de seleção para espectroscopia Raman é de que pelo menos uma das componentes do tensor polarizabilidade  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0$  seja diferente de zero. Classicamente as duas regiões Stokes e anti-Stokes deveriam possuir a mesma intensidade. Contudo, os picos Stokes são mais intensos do que as anti-Stokes<sup>51</sup>, isto pode ser observado na figura 3.1.

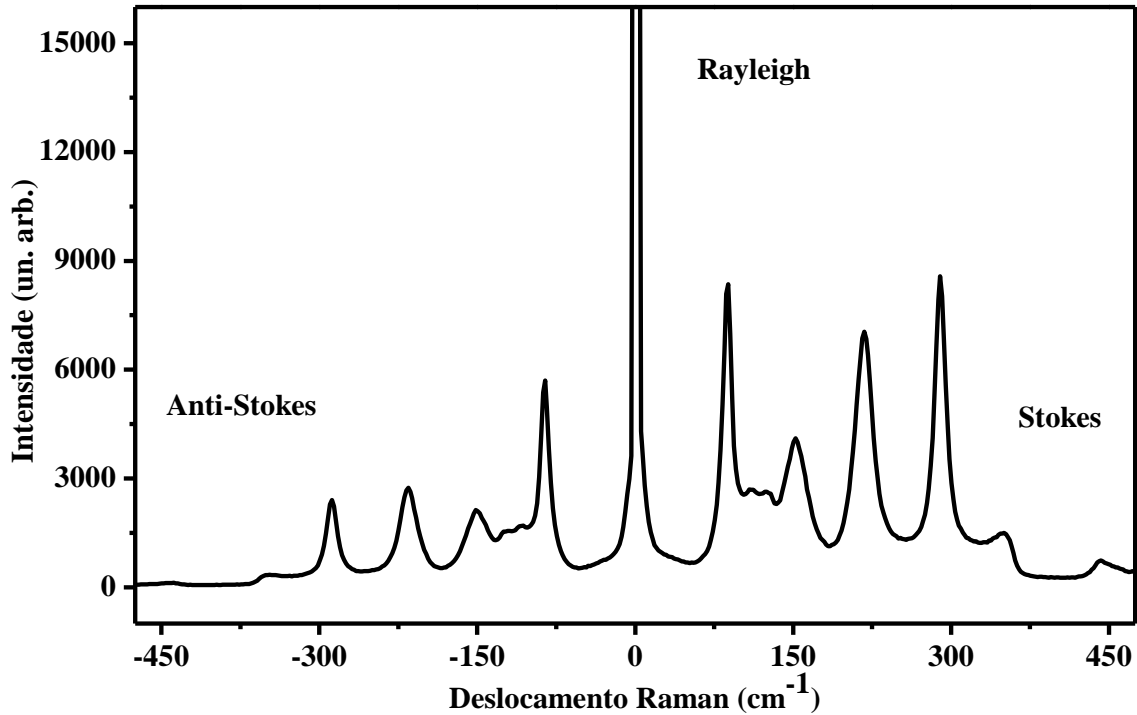


Figura 3. 1: Raman Stokes e anti-Stokes do titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) em temperatura ambiente.

Dessa forma, apesar da teoria clássica prever com boa aproximação o espalhamento Raman, ela não é suficiente para explicar alguns aspectos. Nesse caso, é imprescindível recorrermos a uma descrição básica levando em consideração a mecânica quântica.

O fato do Raman anti-Stokes exibir menor intensidade do que o Raman Stokes está associado à probabilidade de se encontrar um fônon no estado excitado, sendo neste caso bem menor quando comparada com o fônon no nível fundamental (maior população de fônons). Logo, as contribuições Raman anti-Stokes tendem a desaparecer a baixas temperaturas, uma vez que o fator de ocupação, dado pela estatística de Bose Einstein, do estado excitado reduz-se com a diminuição de temperatura, como observado pela relação.

$$N_q(\hbar\omega) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.8)$$

onde,  $N_q$  é o fator de ocupação de Bose-Einstein para um fônon,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar$  é a constante de Planck e  $T$  é a temperatura do sistema.

A razão entre as intensidades Raman Stokes e anti-Stokes pode ser usada para se estimar a temperatura local do material.

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left[ \frac{(\omega_0 - \omega_k)}{(\omega_0 + \omega_k)} \right]^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

No efeito Raman, o processo de absorção e emissão (espalhamento) de energia por radiações são realizadas através da interação fóton-elétron-fônon, ocorrendo transições entre níveis vibracionais. A Figura 3.2 ilustra esta ideia. Se fótons emitidos tiverem a mesma energia dos absorvidos, denomina-se o processo de espalhamento elástico de luz, caso tenham energia diferente, denomina-se espalhamento inelástico de luz.

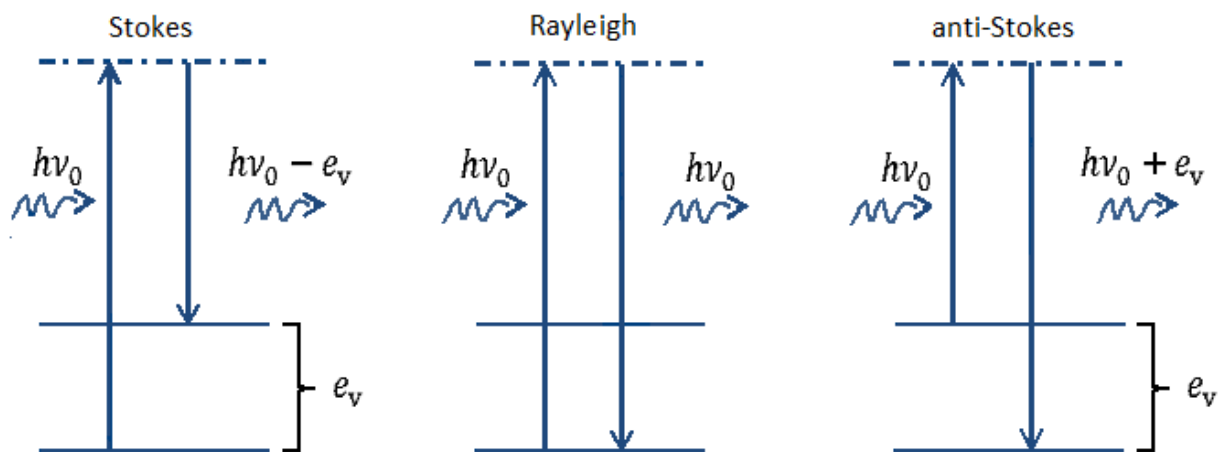


Figura 3. 2: Esquemas dos mecanismos de espalhamento.

Quanticamente, o processo Raman de primeira ordem pode ser explicado da seguinte forma: no espalhamento Raman Stokes o elétron interage com o fóton de energia  $h\nu_0$ , passa para um estado intermediário (virtual, que não precisa ser um estado estacionário do elétron), onde interage com um fônon do estado fundamental, cedendo energia  $e_v$  para o mesmo, isto é o fóton espalhado perde energia vibracional para um fônon no estado fundamental. O fóton é então espalhado com energia  $h\nu_0 - e_v$ . No espalhamento Rayleigh, após a interação com o fóton, o elétron volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton espalhado fica sem modificação de energia. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton ganha energia de um fônon no estado vibracional excitado, que decai ao estado fundamental transferindo a diferença de energia entre os estados vibracionais para o fóton espalhado<sup>51</sup>. O fóton é então espalhado com energia  $h\nu_0 + e_v$ .

### 3.3 - Efeitos de Temperatura no Espalhamento Raman

Mudanças nas propriedades vibracionais devido ao aumento de temperatura manifestam-se por meio da diminuição da frequência do fônon, alargamento e forma de linha e decréscimo de sua intensidade. No modelo físico mais simples, um fônon óptico com momento  $\vec{k}'' \approx 0$  decai em dois fônons acústicos de mesma energia, processo no qual há conservação de energia e momento.

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega' + \hbar\omega'' \quad (3.10)$$

e

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{k}'' \approx 0 \quad (3.11)$$

Sendo  $\vec{k}, \vec{k}'$  e  $\vec{k}''$  os vetores de onda dos fônons de frequência  $\omega_0, \omega'$  e  $\omega''$ , respectivamente.

Esse modelo leva em consideração a interação entre fônons<sup>52</sup>. Nos desenvolvimentos teóricos encontrados na literatura<sup>53</sup>, essa interação entre fônons é considerada como uma perturbação do hamiltoniano de ordem zero, que considera somente o potencial interatômico como harmônico.

No modelo de Klemens, para três fônons, o hamiltoniano de perturbação tem origem no termo cúbico do potencial interatômico (ou de quarta ordem em algumas situações), ou seja, leva em conta os efeitos anarmônicos no espectro de fônons<sup>52</sup>.

$$H' = \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'', x} \frac{1}{G} e^{i(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{k}'') \cdot \vec{x}} c(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'') a(\vec{k}) a^+(\vec{k}') a^+(\vec{k}'') \quad (3.12)$$

O termo  $c(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}'')$  representa o coeficiente de acoplamento do processo anarmônico que envolve três fônons,  $G$  é o número de átomos do cristal, e  $a^+$  e  $a$  são os operadores de criação e aniquilação dados por:

$$a_{N, N+1}^+ = \left( \frac{\hbar}{M\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (N+1)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$$a_{N, N-1} = \left( \frac{\hbar}{M\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (N)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

onde  $N$  é o número ocupação de Bose-Einstein e  $M$  é a massa atômica.

Os cálculos teóricos desenvolvidos pelo modelo de Klemens fornecem duas equações que são extremamente úteis no que diz respeito aos efeitos da temperatura sobre o espectro Raman. Uma delas descreve como a largura à meia altura,  $\Gamma(T)$ , de um pico Raman, varia com a temperatura:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] \quad (3.15)$$

onde  $\Gamma(0)$  é a largura de linha em  $T = 0 K$  e  $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$ . A segunda equação fornece como a posição de um pico Raman varia com a temperatura:

$$\omega(T) = \omega_0(T = 0) + \Delta\omega(T) \quad (3.16)$$

onde  $\omega_0(T = 0)$  é chamada frequência harmônica e  $\Delta\omega(T)$  é dado por:

$$\Delta\omega(T) = C \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] \quad (3.17)$$

Balkanski<sup>53</sup>, estudando o modo ótico do silício em  $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ , observou que o modelo teórico desenvolvido pelo Klemens para três fônons, em altas temperaturas apresentava uma discordância com os dados experimentais, tanto na largura do pico como também na posição. Balkanski propôs então um novo modelo que pode ser utilizando para quatro fônons. Neste modelo, a discordância para altas temperatura foi eliminada e os resultados teóricos se ajustaram com os experimentais.

Portanto, as equações 3.15 e 3.17 podem ser reescritas da seguinte maneira:

$$\Gamma(T) = A \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[ 1 + \frac{3}{e^y - 1} + 1 + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (3.18)$$

e

$$\Delta\omega(T) = C \left[ 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[ 1 + \frac{3}{e^y - 1} + 1 + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (3.19)$$

Onde  $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$ , A e C são constantes que representam interações fônon-fônon de terceira ordem e, B e D interações fônon-fônon de quarta ordem. Através de um ajuste dos resultados experimentais com as expressões acima é possível determinar os valores destas constantes para cada modo de vibração, o que nos permite avaliar, para cada modo, a contribuição dos termos anarmônicos do potencial interatômico.



A variação da frequência de um fônon num sólido cristalino em função da temperatura pode nos fornecer informações referentes às contribuições do potencial interatômico, de acordo com a seguinte equação:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{\chi}\left(\frac{\partial\omega}{\partial P}\right)_T \quad (3.20)$$

Onde  $V$  é o volume,  $P$  é a pressão,  $\beta$  é o coeficiente de expansão térmica e  $\chi$  é a compressibilidade do cristal. O primeiro termo a direita está relacionado com a anarmonicidade intrínseca do cristal e o segundo está relacionado com a expansão térmica do cristal. Portanto, de acordo com a equação (3.20) pode-se observar que o estudo da variação de frequência tanto com a temperatura quanto com a pressão são complementares.

### 3.4 - O “*Soft Mode*”

A teoria do “*soft mode*”, para uma transição de fase estrutural, foi verificada primeiramente por Raman e Nedungadi<sup>54</sup> em 1940. Através do espectro Raman eles observaram que quando o quartzo era aquecido até sua temperatura crítica  $T_C$ , a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  deste material era observada por uma diminuição da frequência de um fônon, chamado de “*soft mode*”. Então, o estudo de transição de fase ferroelétrica pode ser acompanhado usando o “*soft mode*”, modo de mais baixa frequência, cuja frequência tende a zero com a aproximação da temperatura de transição e, também com a constante dielétrica, que tem seu valor máximo na transição.

Lyddane, Sachs, e Teller (LST)<sup>55</sup> correlacionaram esses dois aspectos e obtiveram uma relação simples entre as frequências dos modos normais e a constante dielétrica de um cristal iônico diatômico (estrutura NaCl ou CsCl), dada por:

$$\frac{\omega_{LOi}}{\omega_{TOi}} = \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

Onde:

$\epsilon_0$  → Constante dielétrica estática;

$\epsilon_\infty$  → Constante dielétrica para altas frequências;

$\omega_{LO}$  → Frequência do modo ótico longitudinal da rede;

$\omega_{TO}$  → Frequência do modo ótico transversal da rede;

$i$  → Número de modos.

Para um cristal ferroelétrico, a variação da constante dielétrica estática com a temperatura está de acordo com a lei de Curie-Weiss, acima da temperatura de transição.

Cochran<sup>56</sup> e Anderson<sup>57</sup> analisando a relação (LST), propuseram que, se for excluído a possibilidade de  $\omega_{LO} \rightarrow \infty$  quando  $T \rightarrow T_C$ , a dependência com a temperatura de  $\epsilon_0$ , dada pela lei de Curie-Weiss, implica numa anomalia dos modos óticos transversais de mais baixa frequência com a temperatura, acima da temperatura de transição (fase paraelétrica), dada por:

$$\omega_{TO}^2 = A(T - T_C) \quad (3.22)$$

onde  $T_C$  é a temperatura de Curie-Weiss e  $A$  é um constante.

A relação (LST) é aplicada apenas em cristais diatômicos, onde cada átomo tem ao seu redor uma simetria tetragonal. Então, Cochran e Cowley<sup>58</sup> estenderam a equação (3.21) para um cristal cúbico, com  $n$  átomos na cela primitiva, considerando o cristal como composto de um sistema de osciladores harmônicos sem amortecimentos<sup>59</sup>.

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod_i \frac{\omega_{LO_i}^2}{\omega_{TO_i}^2} \quad (3.23)$$

Com esta expressão é possível obter uma explicação para o aumento da constante dielétrica estática na transição: a frequência  $\omega_{TO}$  do modo de mais baixa frequência diminuiria, tendendo a zero, com a temperatura de transição. Isso significa que,  $\omega_{TO} \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow T_C$ . Esse comportamento da frequência do “*soft mode*” é chamado de “softening” (amolecimento), que justifica o que ocorre com a constante dielétrica na transição de fase cúbica-tetragonal. Esse fenômeno é conhecido também como “catástrofe da constante dielétrica”<sup>60</sup>.

# Capítulo 4

## **4- MATERIAIS E MÉTODOS**

---

Neste capítulo serão abordados a metodologia aplicada para obtenção das amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . O método de síntese utilizado foi o método de mistura de óxidos através da tradicional reação de estado sólido. As amostras foram inicialmente moídas usando um moinho vibratório de alta energia. Foram obtidas amostras na forma de pó e na forma de pastilhas. Ainda, é feita uma abordagem de forma sucinta sobre cada técnica experimental aqui utilizada e também o procedimento experimental empregado para a obtenção dos resultados.

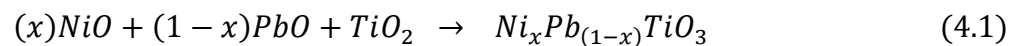
A substituição do Pb em titanato de chumbo por metais de transição, ainda é pouco usual em trabalhos encontrados na literatura. Neste trabalho em particular, foi considerado que a substituição atômica está sendo realizada no sítio  $\text{A}^{2+}$ , embora a substituição no sítio  $\text{B}^{4+}$  seja possível.

### **4.1 - Método de Reação de Estado Sólido**

O método de reação de estado sólido é considerado como um dos mais tradicionais na produção/síntese de materiais cerâmicos, que utiliza como reagentes de partida óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. Este método nos permite obter sempre os precursores na fase sólida. Além disto, o custo de produção das amostras por reação de estado sólido é muito pequeno quando comparado com outras técnicas físicas de síntese de materiais cerâmicos.

## 4.2 - Síntese das Amostras $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$

Para a obtenção do composto  $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$  foram utilizados como precursores (reagentes) os óxidos de chumbo (PbO), de níquel (NiO) e de titânio ( $TiO_2$ ), nas proporções desejadas, da Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99%. As amostras com  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  e 1.0 foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido, de acordo com a equação:



Os reagentes foram pesados numa balança analítica de precisão e em seguida os óxidos em forma de pó foram colocados em um pote com água deionizada, com volume útil de 20 ml, juntamente com esferas de zircônia de 2 mm de diâmetro. O pote foi colocado em um moinho vibratório de alta energia (Figura 4.1), que serve para redução do tamanho de partículas e homogeneização, deixando as partículas de tamanho nanométrico, onde permaneceu em processo de moagem por 1 hora. O líquido resultante do processo de moagem foi retirado e colocado em uma placa petri (vidro) para secar numa estufa a 373 K.



Figura 4. 1: Moinho vibratório de alta energia.

Após esta etapa, colocou-se a amostra em um cadinho de alumina sendo a mesma submetida a um processo de tratamento térmico. Todas as amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  permaneceram no forno por 1 hora. No processo de tratamento térmico, objetiva-se obter a completa reação química e a formação da fase desejada. A produção e tratamento térmico das amostras foram realizadas no laboratório de síntese e caracterização de materiais cerâmicos, do Grupo de Espectroscopia Raman, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As amostras foram calcinadas nas temperaturas que variam de 925 K para o titanato de chumbo a 1375 K para o titanato de níquel. A Figura 4.2 exibe as imagens das amostras do  $\text{PbTiO}_3$  e do  $\text{NiTiO}_3$  na forma de pó, que foram usadas como referência neste trabalho após o processo de tratamento térmico. Na figura 4.3 é mostrado a análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) para estas amostras, que confirma a estequiometria inicial.

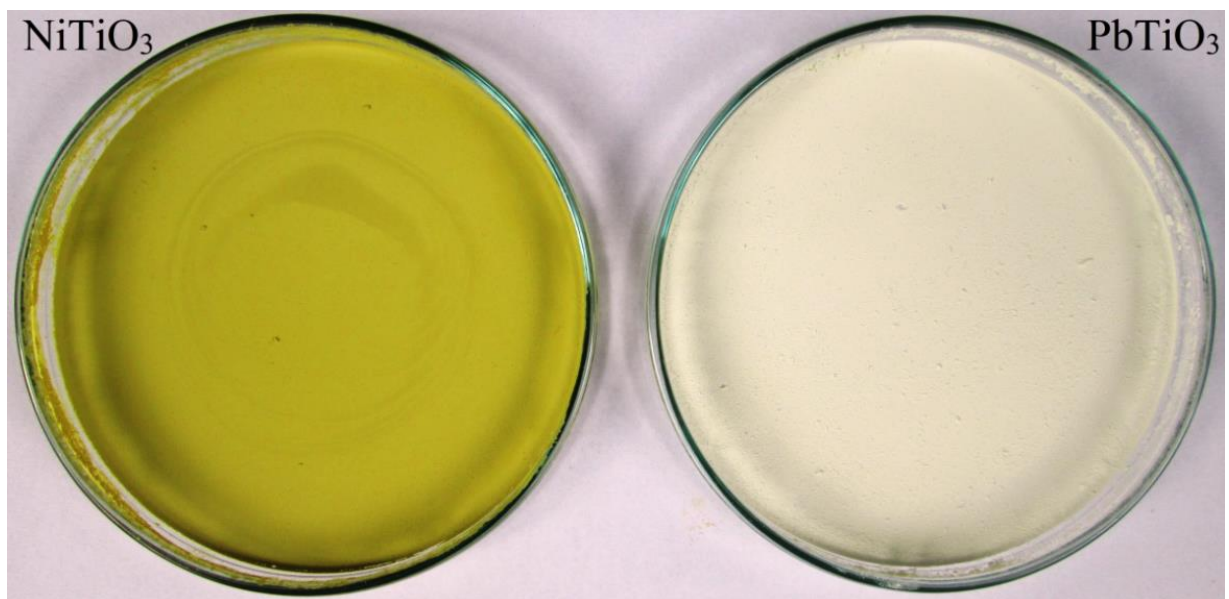


Figura 4. 2: Amostras de referência do  $\text{NiTiO}_3$  e do  $\text{PbTiO}_3$ , após processo de tratamento térmico.

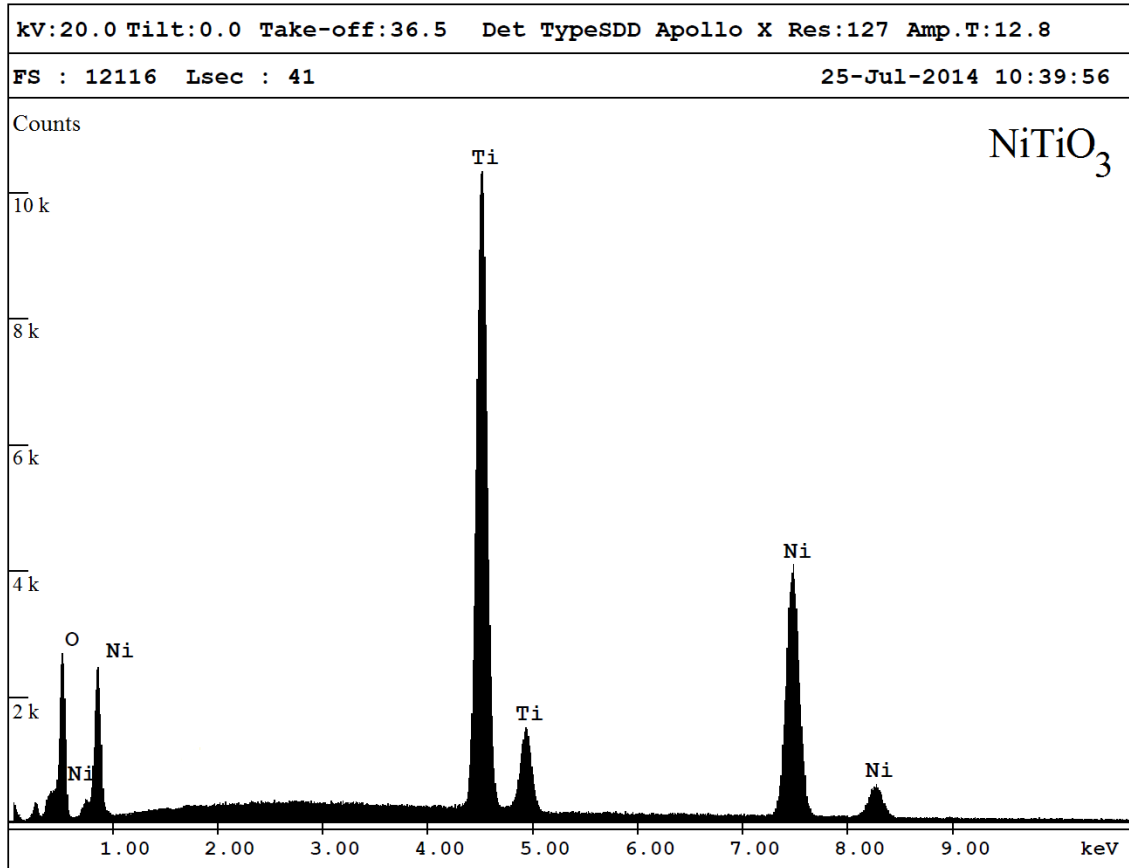
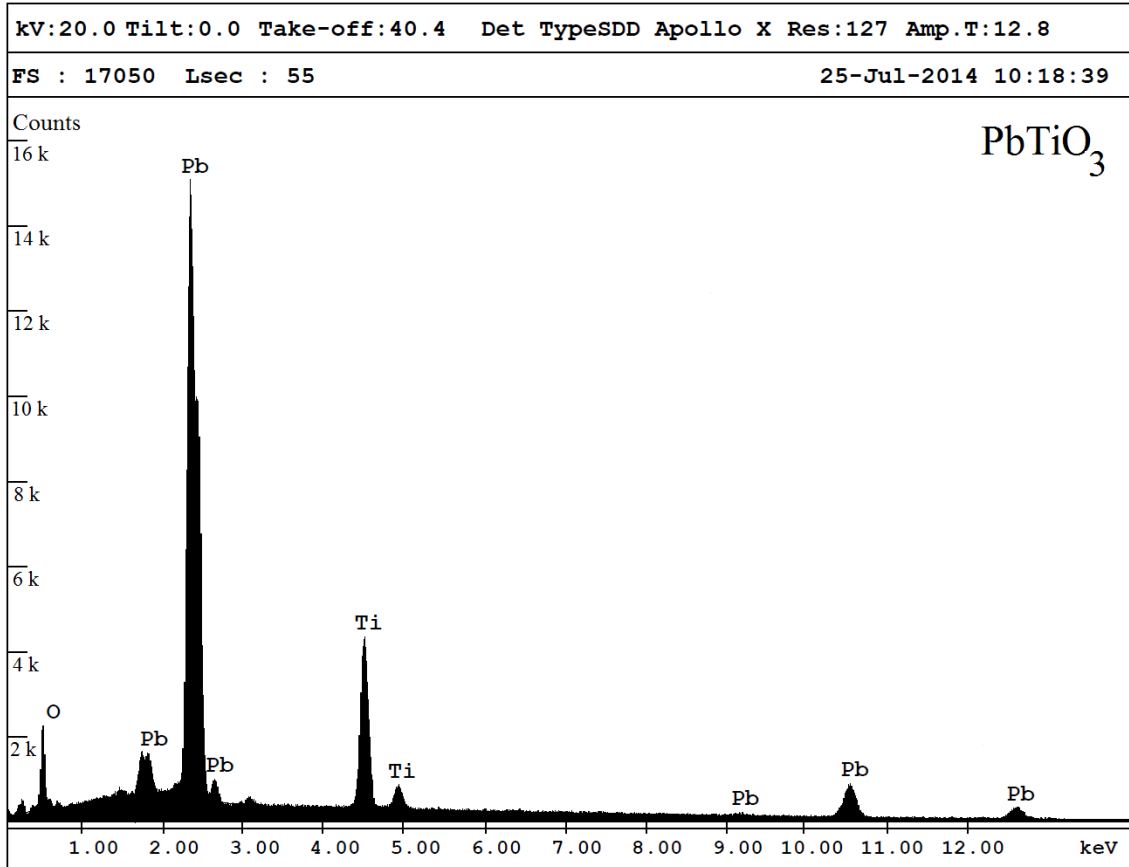


Figura 4. 3: Análise de EDX para as amostras na forma de pó do PbTiO<sub>3</sub> e do NiTiO<sub>3</sub>.

O valor das temperaturas de tratamento térmico das amostras intermediárias foi obtido através da Lei de Vegard (média ponderada em relação à concentração), que representa uma relação linear para as soluções sólidas<sup>61</sup>. Na tabela 4.1 apresenta-se os valores obtidos para a temperatura de tratamento térmico de todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Em alguns casos foi preciso fazer pequenos ajustes nos valores da temperatura de tratamento térmico, conforme será relatado em detalhes posteriormente no capítulo 5.

Tabela 4. 1: Valores usados para a temperatura de tratamento térmico das amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

$\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$	Temperatura de tratamento térmico (K)
0.0	925
0.1	970
0.2	1060
0.3	1100
0.4	1125
0.5	1150
0.6	1205
0.7	1240
0.8	1285
0.9	1330
1.0	1375

Fonte: próprio autor.

Depois de obtidas as fases desejadas, para cada amostra na forma de pó, sendo estas confirmadas por espectroscopia Raman e pela difração de raios X (DRX), iniciou-se a caracterização por outras técnicas experimentais e também o processo de sinterização destas amostras. A estequiometria de todas as amostras foi também confirmada por análise de EDX.

#### 4.2.1 - Processo de Sinterização das Amostras $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$

Num segundo momento deste trabalho repetiram-se algumas etapas no processo de síntese, com o objetivo de produzir as amostras na forma de pastilhas. Inicialmente cada amostra foi recolocada nos potes com água deionizada e posteriormente no moinho vibratório, onde permaneceu em processo de moagem por mais 1 hora. Adotou-se o mesmo procedimento, já mencionado anteriormente, de secagem na estufa.

Posteriormente, foi realizada a compactação do pó, que possibilita as condições necessárias para que a sinterização seja realizada com sucesso. O pó compactado adota a forma determinada através da aplicação de pressão. Uma boa compactação diminui consideravelmente a fração do volume vazio entre as partículas do pó. Foi utilizado dois procedimentos na prensagem do pó: 1) uniaxial usando uma pressão de 15 MPa por 2 min e 2) isostática usando uma pressão de 250 MPa por 10 min.

O processo de prensagem e sinterização foi realizado no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP). As amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  foram prensadas na forma de pastilhas, que após esta prensagem foram sinterizadas a temperaturas que variaram de 1175 K ( $\text{PbTiO}_3$ ) a 1675 K ( $\text{NiTiO}_3$ ). Para o restante das pastilhas estimou-se os valores da temperatura de sinterização usando também a lei de Vegard.

Na sinterização por fase sólida, aplicada neste trabalho, a temperatura (energia térmica) faz com que ocorra a união (processo de difusão) das partículas do pó. Isto ocorre à temperatura abaixo do ponto de fusão de cada material, porém suficiente para criar um “pescoço” de ligação entre as partículas. No processo de sinterização têm-se dois fenômenos associados que se deve levar em conta: a densificação e o crescimento do grão. Estes fenômenos competem entre si, se o crescimento de grão for favorecido tende-se a obter materiais com menor densidade. Evitar o crescimento é fundamental quando o objetivo é a obtenção de microestruturas.

Durante o processo de sinterização, foi usado a seguinte metodologia para evitar a volatilização do PbO. Primeiramente colocou-se uma pequena camada da amostra (em forma de pó) em uma base de alumina, procedimento este adotado para evitar qualquer alteração na composição provocada pelo contato entre a base de alumina e a pastilha<sup>62</sup>. Sobre esta camada foi colocado nossa amostra (pastilha) e posteriormente cobriu-se com um cadinho de alumina,



foi feita a vedação da interface entre a base de alumina e o cadinho com uma mistura composta de pó zirconato de chumbo e álcool polivinílico, como ilustrado na figura 4.4.

O zirconato de chumbo é utilizado devido sua capacidade de volatilizar o PbO no intervalo de temperatura no qual ocorre a sinterização. Neste mesmo intervalo, ocorre uma precipitação do  $ZrO_2$  e a eliminação do PbO, formando uma atmosfera rica em PbO dentro do cadinho. Essa atmosfera reduz a volatilização do PbO da amostra, evitando grandes alterações na sua estequiometria<sup>62</sup>.

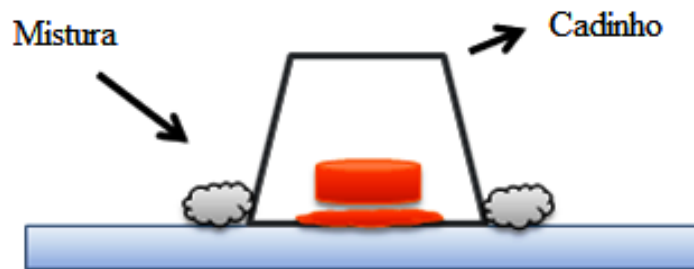


Figura 4. 4: Procedimento usado no processo de sinterização para evitar perda de chumbo<sup>62</sup>.

O zirconato de chumbo foi preparado da seguinte maneira: 1) pesagem dos reagentes, óxido de chumbo ( $PbO$ ) e dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) na proporção de 1:1 em mol de cátions, mais 10% da massa de  $ZrO_2$  (PZ + Z), 2) moagem por 2 horas desta mistura no moinho vibratório, 3) tratamento térmico a uma temperatura de 1025 K por 3 horas.

#### 4.2.2 - Medida de Densidade das Amostras Sinterizadas

A medida de densidade das amostras sinterizadas do  $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$  foi realizada pelo método de Arquimedes, em que o volume de um corpo cerâmico pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, neste trabalho foi usado água destilada. Nas cerâmicas, o volume considerado é o total, somando-se os poros abertos e fechados. O procedimento experimental para essas medidas de densidade foi realizado com o uso de uma balança digital (Mettler Toledo, AG285) equipada com aparato próprio para esta medida, figura 4.5.

Inicialmente, mediu-se a massa seca, e em seguida o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 350 K numa estufa, mantido neste meio por 3 horas, repousando à temperatura ambiente por 24 h. Antes de medir a massa úmida, o excesso de água foi retirado

da amostra com um papel toalha. O corpo cerâmico, então, foi colocado sobre a balança para determinar a massa úmida. Finalmente, a massa submersa é determinada colocando-se a cerâmica sobre a cesta de metal imersa em água destilada, conforme ilustração da figura 4.5.

A densidade da cerâmica é calculada a partir da equação:

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_u - m_l} \rho_l \quad (4.2)$$

Onde  $m_s$  é a massa da amostra seca,  $m_u$  é a massa da amostra úmida,  $m_l$  é a massa da amostra submersa num líquido e  $\rho_l$  é a densidade do líquido na temperatura em que a medida foi realizada.

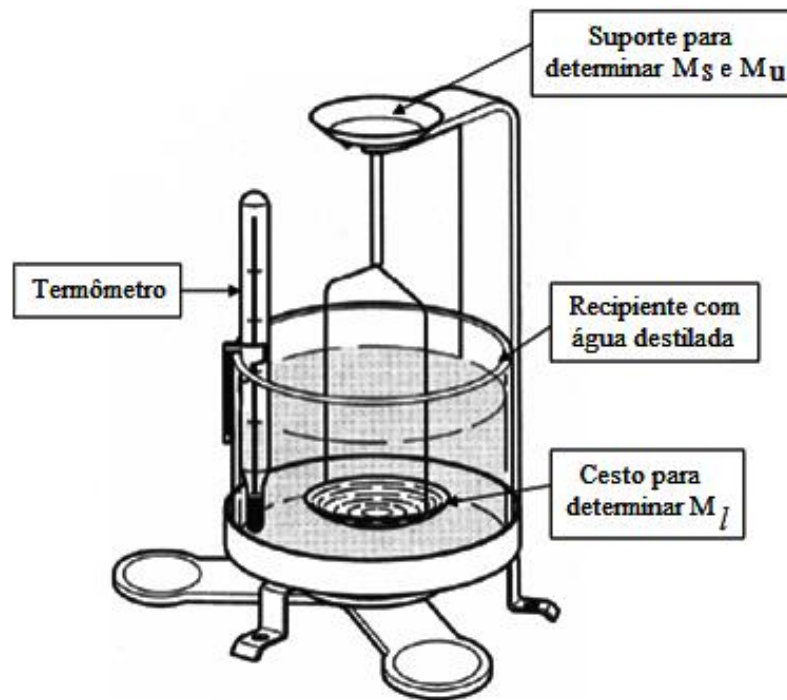


Figura 4. 5: Esquema do acessório para determinação da densidade física de sólidos.

Na tabela 4.2, mostra-se os valores obtidos para a temperatura de sinterização, para o tempo de exposição de cada amostra no forno e também os valores da densidade relativa do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . A densidade relativa  $\left(\frac{\rho_s}{\rho_x}\right)$  é obtida pela razão entre a densidade experimental, obtida pelo método de Arquimedes, e a densidade teórica, obtida a partir dos dados de refinamento (Rietveld) da medida de difração de raios X.

Para o  $\text{PbTiO}_3$  e o  $\text{NiTiO}_3$  usamos a temperatura de sinterização relatada em outros trabalhos na literatura<sup>63; 64</sup>. Verificou-se que, devido à temperatura de sinterização para o NT ser muito alta, 1675 K, foi preciso fazer alguns ajustes nos valores da temperatura e tempo de sinterização de algumas amostras (acima de 0.5 Ni), para evitar perda de Pb a altas temperaturas.

Tabela 4. 2: Temperatura de sinterização, tempo de permanência (no forno) e densidade relativa das amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

$\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$	Temperatura de Sinterização (K)	Tempo de Permanência (min)	$\frac{\rho_s}{\rho_x}$ (%)
0.0	1175	720	91
0.1	1215	672	90
0.2	1255	624	91
0.3	1295	576	90
0.4	1335	528	90
0.5	1375	480	91
0.6	1375	432	90
0.7	1395	384	91
0.8	1415	336	91
0.9	1455	288	92
1.0	1675	240	95

Fonte: próprio autor.

Após o processo de produção das pastilhas e do controle de atmosfera de chumbo, em cada amostra do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  no processo de sinterização, foi possível obter a confirmação das fases em concordância com as fases já obtidas anteriormente na forma de pó. Essa confirmação foi através das técnicas de difração de raios X e de espectroscopia Raman.

## 4.3 - Caracterização do Material

Neste trabalho, utilizou-se varias técnicas experimentais para caracterização das amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . A espectroscopia Raman e a difração de raios X trazem informações sobre a parte vibracional e estrutural destas amostras, a parte ótica e a parte térmica são observadas nas medidas de Uv-Visível e calorimetria diferencial de varredura (DSC), já as medidas dielétricas e magnéticas foram usadas para determinar os efeitos da substituição atômica.

### 4.3.1 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada como a principal técnica de caracterização neste trabalho. Por ser uma técnica muito versátil e não destrutiva, a espectroscopia Raman não exige preparação especial da amostra e pode-se adquirir um espectro em um tempo bastante reduzido, normalmente alguns segundos ou minutos, utilizando uma pequena quantidade de material na forma sólida, em pó ou até mesmo amostras líquidas. Para a realização das medidas Raman utilizou-se em parte do trabalho um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 e noutra parte um HR 800 Evolution micro-Raman também da Horiba Jobin-Yvon.

O T64000, figura 4.6, é formado por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, trabalhando na faixa de comprimento de onda variando de 400 a 950 nm. Por outro lado, o conjunto HR 800 Evolution, figura 4.7, é formado por um monocromador *single* com redes de difração que podem ser de 600, 950 ou 1800 linhas/mm. Esses conjuntos são acoplados a um microscópio ótico Olympus, modelo BX 40 no T 64000 e modelo BX 41 no HR 800, com lentes objetivas de 10 X, 50 X e 100 X.

Esses espectrômetros são equipados com um dispositivo de carga acoplada ou CCD (*Charged-Couple Device*), resfriada a nitrogênio líquido, formado por uma matriz de diodos de silício, acoplado a um microcomputador que é responsável pela aquisição e armazenamento de dados. Tanto a CCD quanto os espectrômetros são controlados pelo um *software*, que comanda a posição das grades de difração, os mecanismos de segurança e a aquisição do sinal da CCD.



Figura 4. 6: Espectrômetro T 64000.

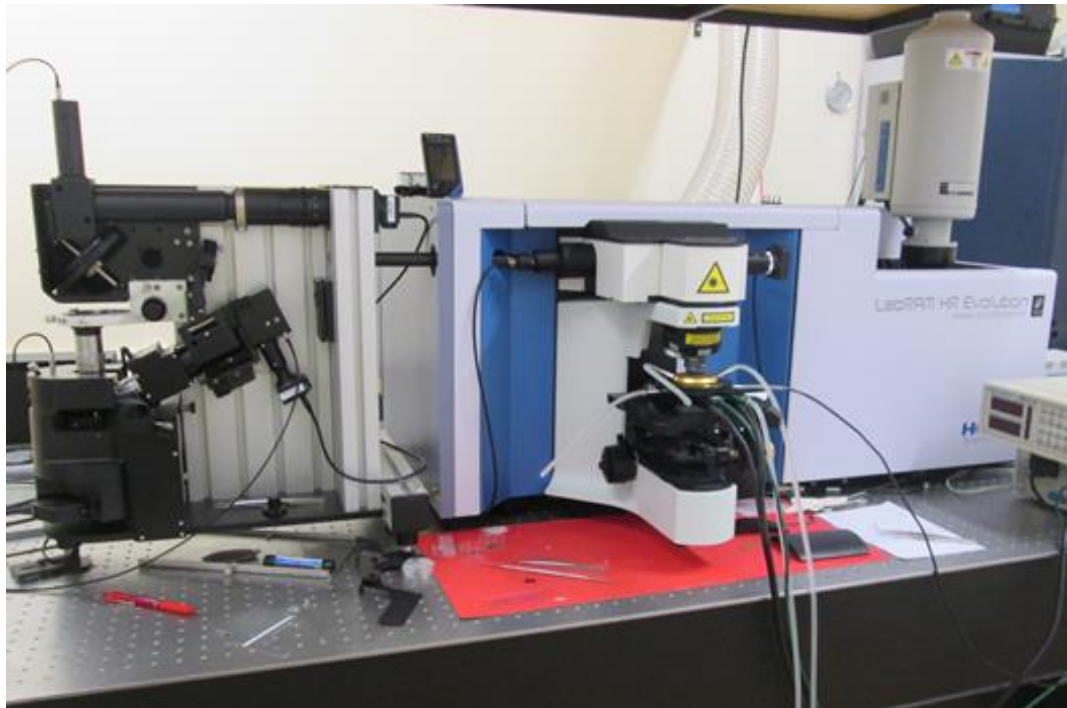


Figura 4. 7: Espectrômetro HR 800 Evolution.

As amostras foram excitadas com a luz de um laser de argônio com comprimento de onda de 488 nm no T 64000. Por outro lado, no HR 800 Evolution utilizou-se a linha de 532 nm do laser Nd-YAG. As medidas foram feitas com quatro aquisições de espectro para cada amostra, com tempos de acumulação diferentes. As aquisições foram realizadas em temperatura ambiente e com temperatura variável, onde foi utilizado um "*spot size*" com um diâmetro de aproximadamente de 5  $\mu\text{m}$  e resolução espectral de  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ . Para calibração do espectrômetro usou-se uma amostra de silício, que apresenta um pico intenso em  $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ . A potência do laser foi mantida inferior a 0.5 mW para todas as amostras, para evitar efeitos indesejados de aquecimento da amostra.

As medidas a baixas temperaturas foram realizadas com um criostato (Janis CCS-350S) com ciclo fechado a hélio (He), figura 4.8 (a), no intervalo de temperatura entre 10 e 290 K. Por outro lado, as medidas em altas temperaturas foram realizadas com um forno da marca Linkan TS 1500, figura 4.8 (b), refrigerado a água e com fluxo de nitrogênio seco, partindo de 300 K até atingir um valor de temperatura acima da transição de fase de cada amostra do composto  $\text{N}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , com intervalo de 50 K para cada medida. Nas medidas em função da temperatura, todas as amostras foram aquecidas à taxa de 10 K/min até a temperatura desejada e, então mantida por cinco minutos antes da aquisição de cada espectro.

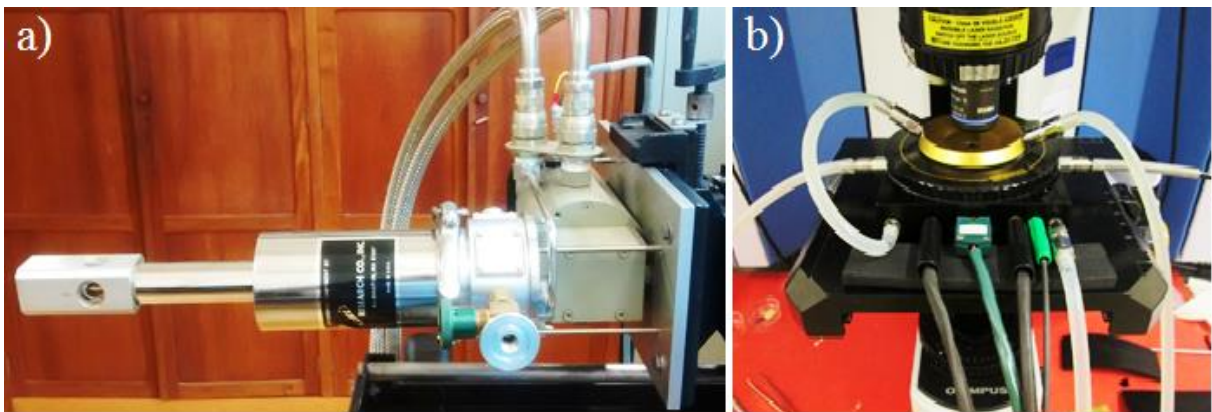


Figura 4. 8: (a) Criostato de ciclo fechado e (b) forno TS 1500.

### 4.3.2 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que fornece informações estruturais de materiais cristalinos. A partir desta técnica é possível obter informações tais como tamanho do cristalito, posições atômicas e parâmetro de rede<sup>65</sup>. Neste trabalho as amostras utilizadas para os experimentos de difração de raios X foram preparadas na forma de pó e também na forma de pastilhas. Para realização dessas medidas, as amostras foram depositadas de maneira homogênea sobre uma lâmina de vidro. Os padrões de difração foram obtidos com o uso de um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, em temperatura ambiente, do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), fonte de 40 kV com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), corrente 30 mA, velocidade de  $0.5^\circ/\text{minuto}$ , com passo de  $0.02^\circ$ , de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ .

As fases de cada composto foram indexadas usando as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) disponíveis no *software Crystallographica Search Match*<sup>66</sup> versão 2.1 e os parâmetros de rede foram obtidos pelo método de refinamentos Rietveld<sup>67</sup>, utilizando o *software General Structure Analysis System (GSAS)*<sup>68</sup>.

O Método desenvolvido por Rietveld é baseado na minimização da diferença entre as intensidades do padrão de difração experimental e o calculado através do método dos mínimos quadrados. Assim, quando a diferença entre os padrões de difração for pequena o suficiente, os parâmetros estruturais são obtidos ao final do refinamento.

### 4.3.3 - Espectroscopia de Impedância

A caracterização dielétrica das amostras foi feita por espectroscopia de impedância no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC/USP. Esta técnica é bastante útil no estudo da temperatura de transição de fase de materiais ferroelétricos. Com esta técnica é possível quantificar e analisar o comportamento de propriedades elétricas em função do tempo que a amostra é exposta a um campo elétrico externo constante ou da frequência de um campo elétrico externo alternado<sup>62</sup>.

As medidas de propriedades dielétricas foram efetuadas através da confecção de um capacitor de placas planas paralelas, cujo dielétrico entre as placas é a cerâmica. Foram preparadas cerâmicas com faces paralelas após um processo de polimento (com as seguintes dimensões: diâmetro ~ 6 mm e espessura ~ 2 mm) e com deposição de tinta platina. Através da aplicação de um campo oscilante de baixa intensidade, determina-se a impedância do sistema. Usualmente, a tensão aplicada é de 1 V. O sinal coletado é composto pelas partes real e imaginária de impedância em função da frequência do campo (1 Hz a 1 MHz). Para tanto, um analisador da resposta em frequência (Solartron modelo 1260) acoplado a uma interface (Solartron modelo 1296) foi devidamente utilizado. Para medidas em função da temperatura, as cerâmicas foram condicionadas em um forno tubular de resistência acoplado a um microcontrolador.

#### **4.3.4 - A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada no laboratório de análises térmicas, do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em um equipamento marca Netzsch, modelo DSC 200 F3 Maia, em uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 20 ml/min. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 298 a 873 K e mantidas por poucos minutos nessa temperatura. Posteriormente foi realizado um resfriamento até 253 K e em seguida fez-se um aquecimento até 293 K. Todos os seguimentos foram realizados com taxa de 10 K min<sup>-1</sup>.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica, que mede a diferença de energia fornecida à amostra em estudo e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a uma varredura controlada de temperatura<sup>69</sup>.

Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC, ou seja, DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Neste caso, os eventos são apresentados na curva DSC como picos, os ascendentes correspondem a processos endotérmicos e os descendentes a exotérmicos.



No caso de DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizados sobre um disco termoeletrico e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido para estas cápsulas por meio de um disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas sendo controlado por termopares conectados ao disco. A variação de temperatura  $\Delta T$ , em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. Assim, variações físicas como transições de capacidade calorífica (transição vítrea) e transições de fase (fusão e cristalização) podem ser observadas. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos<sup>69; 70</sup>. Nesse caso, registra-se o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura. Essa diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é devida a fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos (mudança de estado, transições de fase) e corresponde às transições de primeira ordem, caracterizada pela formação de picos nas curvas DSC. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia, e portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea. No caso de transições de primeira ordem, área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia,  $\Delta H$ , sofrida pela amostra<sup>69; 70</sup>.

Essencialmente, a técnica DSC analisa o comportamento de um material em função da temperatura que é feita variar numa atmosfera preferencialmente inerte. Deste modo, transições amorfas/cristalinas, grau de cristalinidade, pontos de fusão e de evaporação, temperaturas de transição, decomposição do material podem ser investigados por DSC.

#### **4.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é bastante útil no estudo da morfologia das partículas. Neste trabalho as micrografias foram realizadas para as amostras na forma de pó e também na forma de pastilhas (após o processo de sinterização). A primeira parte da caracterização microestrutural foi realizada, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35. No entanto a segunda parte desta caracterização foi realizada, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do

departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL 30 FEG, figura 4.9.

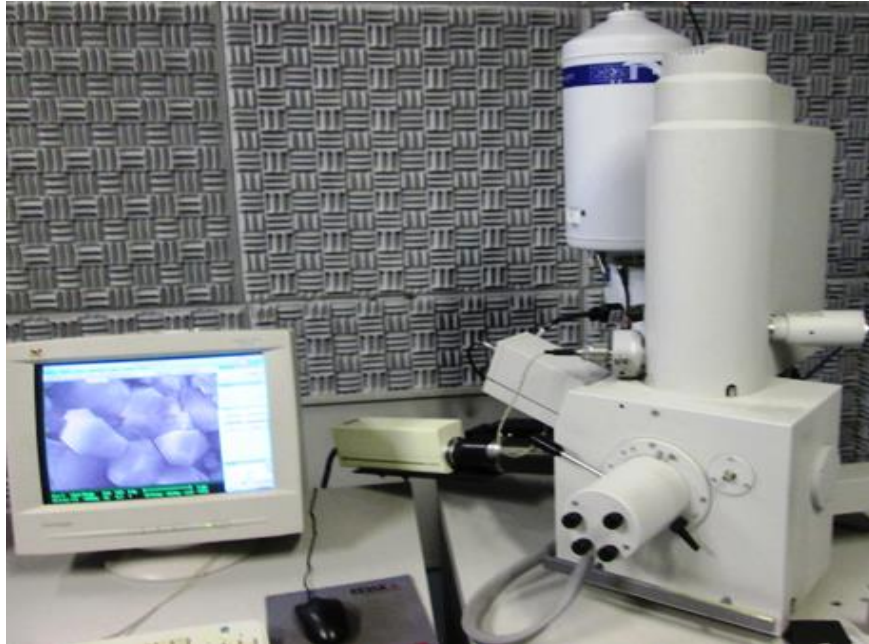


Figura 4. 9: Microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL 30 FEG.

Para as medidas de MEV, foi feito um contato elétrico com tinta prata condutora na superfície da amostra, depois a mesma foi submetida a um processo de metalização em ouro, isto pode ser observado na figura 4.10. As imagens, nas amostras (pastilhas), foram obtidas via elétrons secundários (contraste de relevo) e via elétrons retroespalhados (contraste de número atômico).

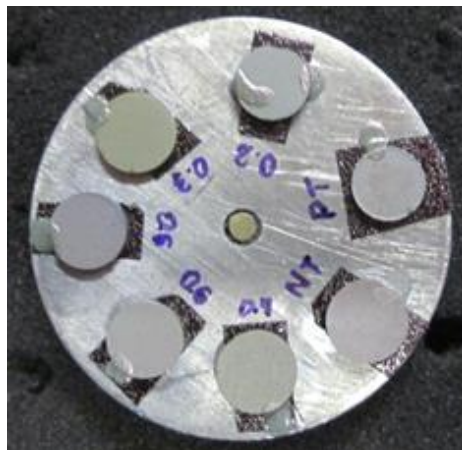


Figura 4. 10: Porta amostra do MEV com algumas amostras (pastilhas) do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

Para as imagens obtidas por elétrons espalhados (SE), ou seja, elétrons com baixa distribuição de energia (10 a 50 eV), sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra possibilitando imagens com boa profundidade de foco. Por outro lado, as imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSE), apresentam menor resolução que os elétrons secundários, são refletidas principalmente por colisões elásticas e têm alta energia, podendo ser aproximadamente igual a do feixe incidente. A quantidade de elétrons retroespalhados é proporcional ao número atômico da amostra; este efeito pode ser usado para revelar, por exemplo, microsegregação<sup>71</sup>.

#### 4.3.6 - Espectroscopia Óptica na Região do UV-Vis NIR

As análises de espectroscopia na região do UV-Vis NIR do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  foram realizadas com um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, do Grupo de Espectroscopia Raman, do Departamento de Física da UFSCar, figura 4.11, com um intervalo de comprimento de onda de 175 a 3300 nm e programando para o modo de absorvância. O sinal emitido originalmente pela lâmpada é dividido em dois feixes, um deles passa pela amostra e o outro é utilizado como referencia. Quando os sinais chegam ao detector, a intensidade do sinal que passa pela amostra é subtraído pelo outro, eliminando possíveis flutuações do feixe original. A partir dos resultados obtidos dos espectros de absorvância do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  pode-se estimar o valor de energia do *gap* óptico destes materiais.



Figura 4. 11: Espectrofotômetro UV-Visível.

As medidas de absorção ótica foram realizadas em temperatura ambiente, usou-se o método de extrapolação linear proposto por Wood e Tauc<sup>72</sup> para estimar os valores do *gap* de energia para todas as amostras. De acordo com a lei de Wood e Tauc, a energia do *gap* está relacionada com a absorbância e com a energia dos fótons por intermédio da equação:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (4.3)$$

Onde  $\alpha$  (coeficiente de absorção) é a absorbância do pó,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência,  $E_{gap}$  é o *gap* óptico e  $n$  é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas. O valor de  $n$  indica as transições da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O *gap* indireto ocorre quando o máximo da (BV) e o mínimo da (BC) encontram-se em pontos diferentes da zona de Brillouin e o *gap* direto ocorre quando o máximo da (BV) e o mínimo da (BC) coincidem no mesmo ponto da zona de Brillouin.

#### 4.3.7 - Magnetometria

Para realização de medidas das propriedades magnéticas foi utilizado um magnetômetro MPMS3-VSM (*Magnetic Properties Measurement System - Vibrating Sample Magnetometer*), produzido pela empresa Quantum Design, com um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), para a medição do momento magnético. Tal equipamento fica localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar. A partir dos dados referentes ao momento magnético é calculada a magnetização e/ou susceptibilidade magnética das amostras, para análise e caracterização das propriedades magnéticas.

Todas as amostras foram medidas nas mesmas condições, com a colaboração do professor Dr. Alexandre Gualdi do departamento de Física/UFSCar. Foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura ( $M \times T$ ), *Zero Field Cooling* e *Field Cooling* (ZFC-FC), mantendo-se o mesmo valor do campo magnético, de 50 Oe, no intervalo de 5 K a 300 K com um passo de 0.02 K. Ainda foram realizadas medidas da magnetização em função do campo magnético ( $M \times H$ ), em dois valores fixos de temperatura, sendo 5 K e 300 K, variando o campo magnético.

# Capítulo 5

## 5- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO COMPOSTO $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes a caracterização estrutural por difração de raios X e vibracional e estrutural por espectroscopia Raman. Por difração de raios X, foi feito um estudo dos parâmetros de rede do  $\text{PbTiO}_3$  em função da concentração de Ni e o que isto provoca nas suas propriedades ferroelétricas e estruturais do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Por espectroscopia Raman foram feitas análises detalhadas dos espectros em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Nas medidas Raman, em temperatura ambiente, foi possível acompanhar os efeitos da substituição atômica e de desordem estrutural e em alta temperatura observou-se o comportamento da transição de fase estrutural ferroelétrica-paraelétrica do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

### 5.1 - Medidas de Difração de Raios X (DRX)

Inicialmente, fez-se uma análise por difração de raios X dos óxidos precursores para saber se os mesmos estavam em boa concordância com os que são relatados na literatura. Para isto, foi realizada uma moagem de 1 h nesses precursores e após a moagem colocou-se para secar em uma estufa a uma temperatura de 373 K por 3 h. Após o processo de secagem foi realizado as medidas de DRX em temperatura ambiente, a identificação das fases foram obtidas usando o *software Crystallographica Search Macth*.

A figura 5.1 ilustra os difratogramas desses reagentes empregados para a síntese do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Foi observado, pelos difratogramas, que os reagentes estão em boa concordância com o que é relatado na literatura: Verificou-se a fase trigonal para o NiO (JCPDS número 44 - 1159), a fase tetragonal para o PbO litargírio (JCPDS número 5 - 561) e a fase tetragonal para o  $\text{TiO}_2$  anatase (JCPDS número 21 - 1272).

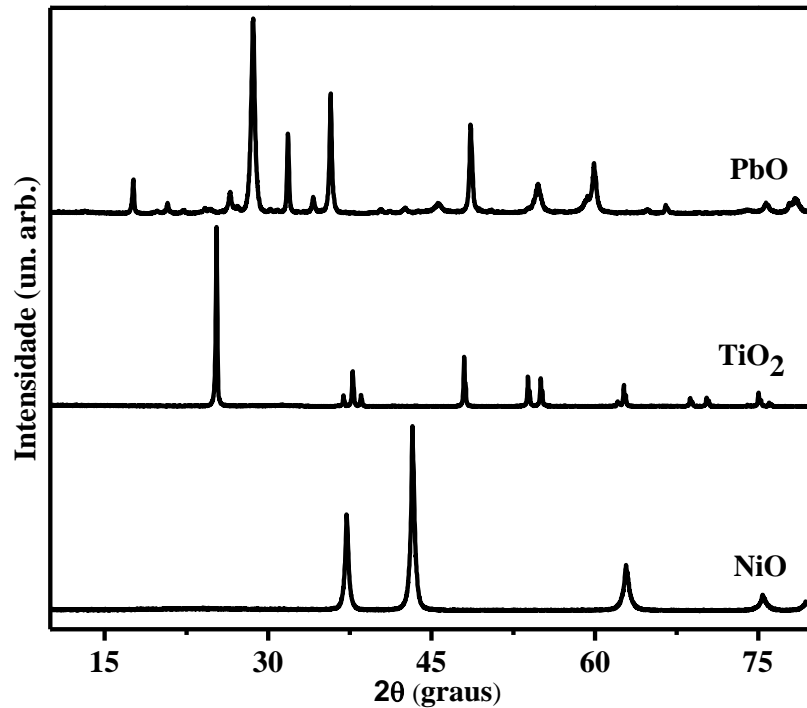


Figura 5. 1: Difratoogramas de raios X dos reagentes (pós) PbO, TiO<sub>2</sub> e NiO.

Esse procedimento é de extrema importância uma vez que serve como guia no controle e na identificação de possíveis resíduos de alguns desses óxidos precursores na síntese de algumas amostras do composto Ni<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>.

Após esta etapa, onde fez-se uma análise dos pós precursores, foi possível realizar as medidas de difração de raios X para todas as amostras do Ni<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>. Foi adotado o mesmo procedimento, já mencionado anteriormente na síntese, que consistiu em uma moagem por um tempo de aproximadamente 1 h e também no processo de tratamento térmico na temperatura adequada para cada composição. O tempo de permanência no forno foi de 1 hora para todas as amostras e a temperatura de tratamento térmico variou para cada composição.

As Figuras 5.2 (a) e (b), exibem os difratogramas em temperatura ambiente para as amostras de referência, PbTiO<sub>3</sub> e NiTiO<sub>3</sub>. O titanato de chumbo, PT, apresentou fase tetragonal com grupo espacial P4mm, e o titanato de níquel, NT, apresentou fase romboedral com grupo espacial  $R\bar{3}$ . Os resultados obtidos permitiram a identificação de estruturas e fases cristalinas, em conformidade com os padrões de DRX das fichas JCPDS número 6 - 452 e número 33 - 0960, para o PbTiO<sub>3</sub> e o NiTiO<sub>3</sub>, respectivamente.

Mesmo com a fase almejada para o NT, ainda foi constatado a presença de dois picos com baixa intensidade referente aos óxidos precursores. Sendo um pico em  $\sim 27^\circ$  (■) identificado como sendo do  $\text{TiO}_2$ , fase rutilo. Este mesmo pico foi observado em outros trabalhos na literatura que também realizaram a sua síntese pelo método de reação de estado sólido<sup>73</sup>. E outro pico em  $\sim 37^\circ$  (●) identificado como sendo do  $\text{NiO}$ . Para obtenção da reação completa do NT a temperatura de tratamento térmico foi aumentada para 1675 K. Este resultado será mostrado nas amostras sinterizadas.

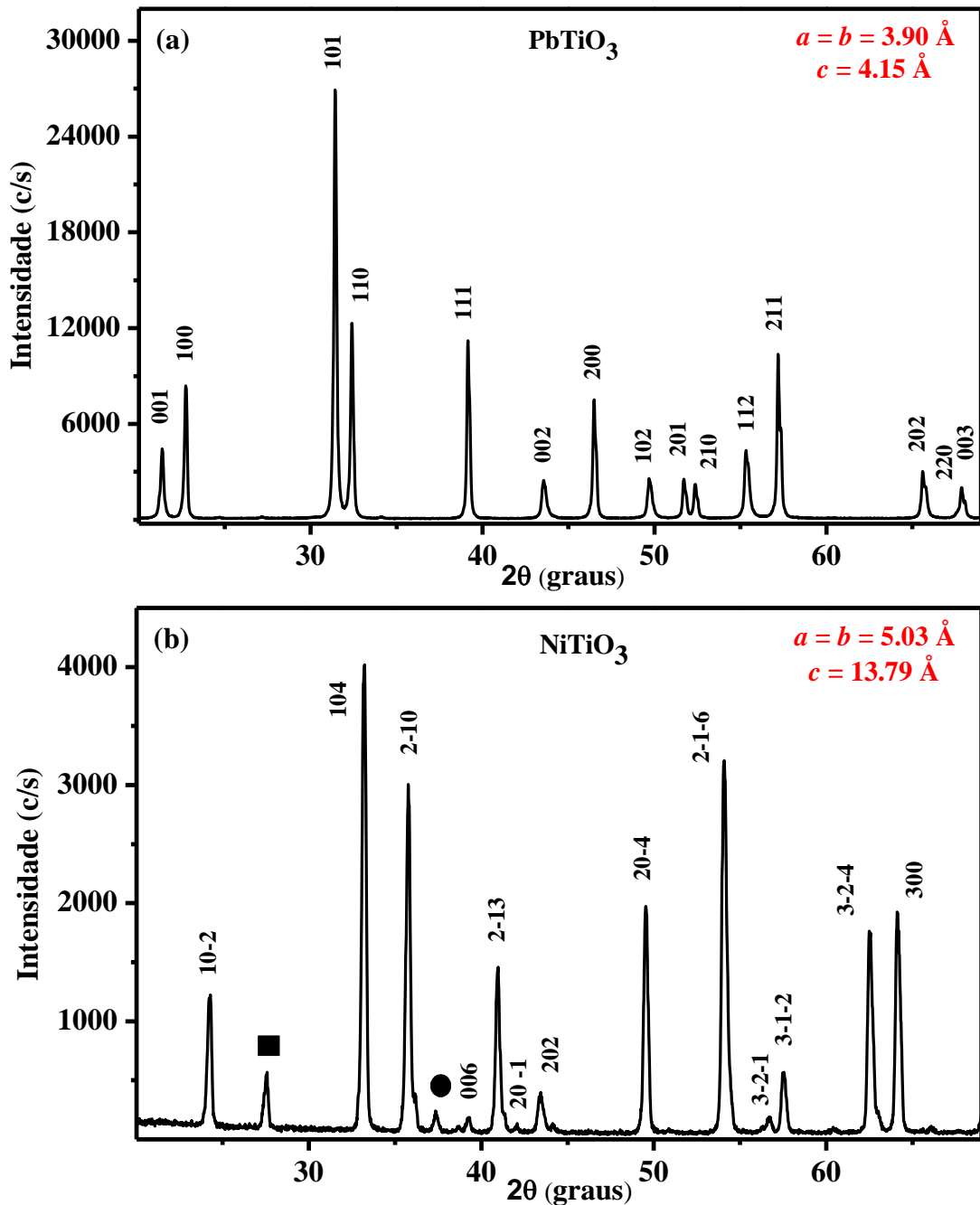


Figura 5. 2: Difractogramas de raios X para o a)  $\text{PbTiO}_3$  e o b)  $\text{NiTiO}_3$  na forma de pó, respectivamente.

A figura 5.3 mostra a evolução dos difratogramas com concentração de Ni para todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em temperatura ambiente com intervalos regulares de  $x = 0.1$  de concentração. Verifica-se pela evolução dos difratogramas que o  $\text{PbTiO}_3$  é bastante tolerante com a substituição, aceitando íons de Ni em sua rede até  $\sim 0.3$ , formando assim uma solução sólida; a partir desta concentração, de 0.4 a 0.9 os resultados indicam que há a formação também de um composto, de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{NiTiO}_3$ . Embora para  $x \sim 0.3$  comecem a surgir, com baixa intensidade, alguns picos de difração (indicados pelas setas vermelhas) característicos da fase NT ( $33^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $54^\circ$ ) a matriz do PT continua a incorporar Ni até  $\sim x \leq 0.5$ .

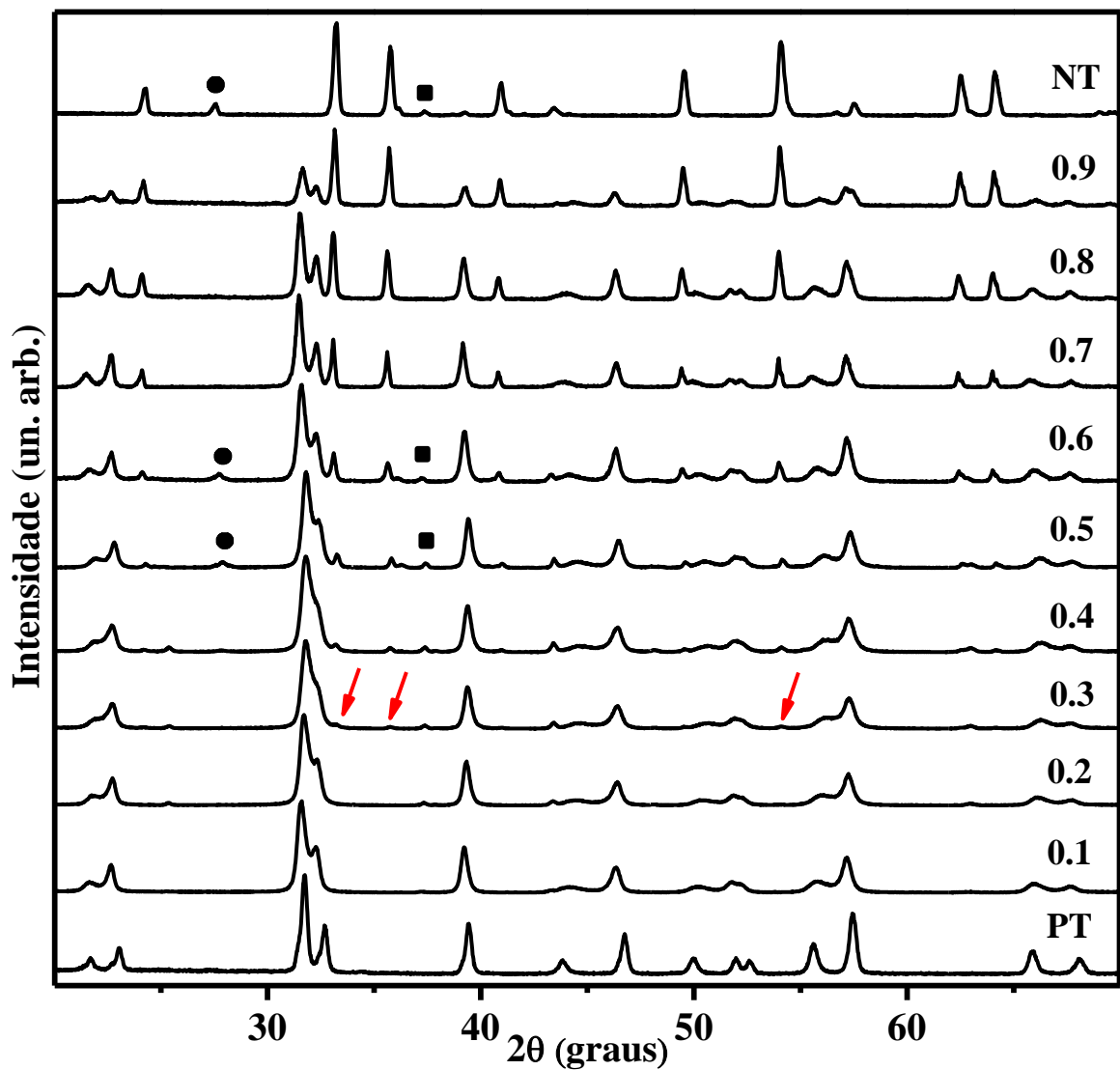


Figura 5. 3: Difratogramas de raios X do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  na forma de pó a temperatura ambiente.



Para determinar os parâmetros de rede foi aplicado o método de refinamento Rietveld, utilizando o software GSAS com a interface gráfica ExpGui<sup>74</sup>. Os valores são mostrados na figura 5.4, juntamente com os valores do fator de tolerância de Goldschmidt calculados usando o raio cristalino do  $\text{Pb}^{2+} = 1.63 \text{ \AA}$  e do  $\text{Ni}^{2+} = 0.83 \text{ \AA}$ , obtidos por Shannon<sup>75</sup>. É relevante mencionar que, para uma estrutura perovskita estável é esperado para o fator de tolerância um valor superior a 0.9. De acordo com os valores dos raios cristalinos do Pb e do Ni, tem-se que o valor limite de tolerância para a estrutura perovskita do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  é de  $\sim x = 0.44 \text{ Ni}$ . A linha contínua é usada em alguns gráficos simplesmente como guia aos olhos.

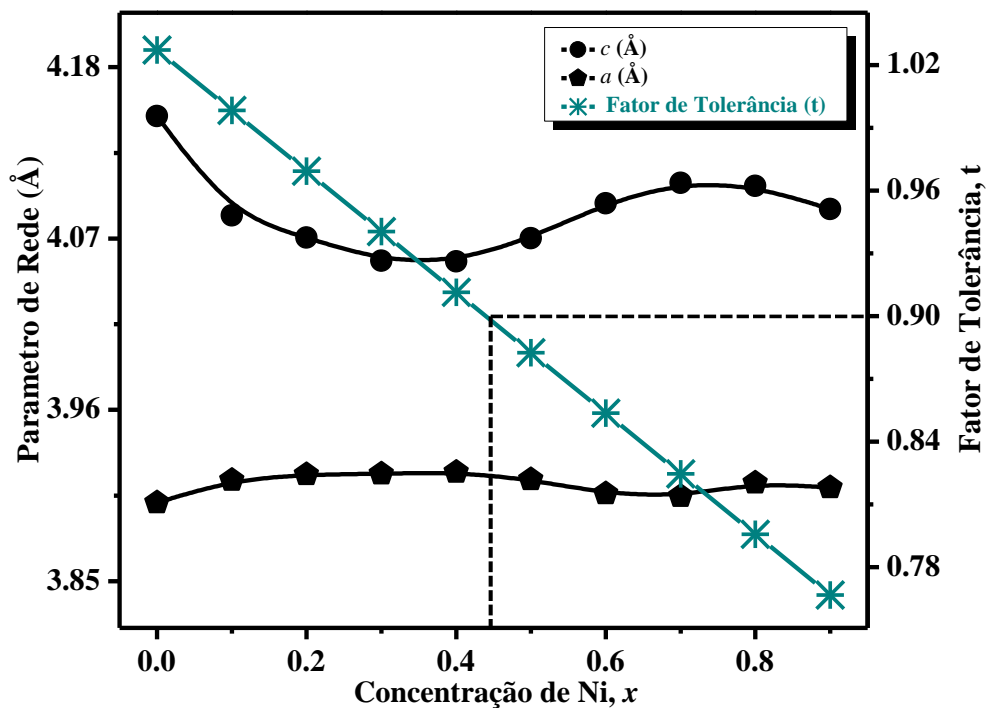


Figura 5. 4: Gráfico dos parâmetros de rede  $c$  e  $a$  versus concentração de Ni. As estrelas ao longo da linha tracejada são os valores calculados do fator de tolerância de Goldschmidt usando o raio cristalino<sup>75</sup> para  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função de Ni. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

De posse dos valores dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  obtidos pelo método de Rietveld, determinou-se a razão  $c/a$  que representa o fator de tetragonalidade para o  $\text{PbTiO}_3$ . A figura 5.5 mostra os resultados desses valores para todas as composições. Através destes resultados observa-se de modo claro a influência da concentração do níquel, onde percebe-se que o fator de tetragonalidade está diminuindo até 0.4 de Ni. Na região de 0.4 a  $\sim 0.7$  esse fator aumenta com a adição de níquel. Acima de 0.7 de Ni o fator de tetragonalidade volta a diminuir.

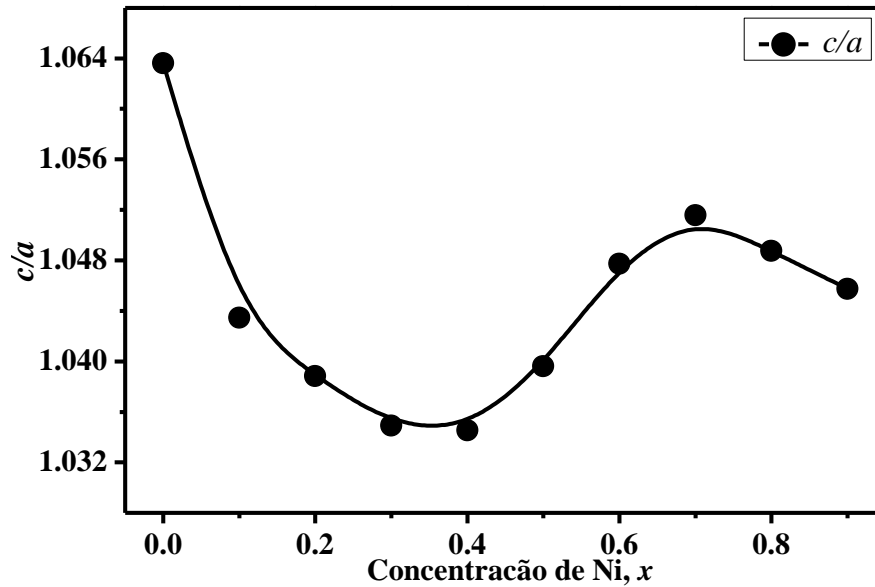


Figura 5. 5: Fator de tetragonalidade  $c/a$  do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função da concentração de Ni em temperatura ambiente. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

Na próxima ilustração, figura 5.6, é mostrada uma ampliação da região entre  $30^\circ$  e  $35^\circ$  da figura 5.3, região com os picos de difração (101) (110) que representam o fator de tetragonalidade para o  $\text{PbTiO}_3$ . Observa-se que o comportamento destes dois picos, na forma qualitativa, acompanham os resultados quantitativos que foram obtidos pelo refinamento Rietveld, ou seja, o fator de tetragonalidade diminui até  $\sim 0.4$ , entre 0.5 e 0.7 o valor de  $c/a$  aumenta e acima de 0.8  $c/a$  diminui novamente.

Nesta figura 5.6 também é possível observar que o pico referente à fase do  $\text{NiTiO}_3$  aparece na região acima de  $\sim x \geq 0.4$ , região seguramente onde se inicia também a formação de um composto. Abaixo de 0.3, região majoritariamente de solução sólida, este pico do NT não é observado. Nossa hipótese é que nesta região o Ni está entrando na rede, substituindo o Pb. Estes resultados estão de acordo com o que foi mencionado em relação à estabilidade da estrutura perovskita.

Também foram feitas medidas de difração de raios X em amostras na forma de pastilhas, ou seja, após o processo de sinterização descrito anteriormente no capítulo 4, para confirmação das fases já obtidas. Pode-se observar na figura 5.7, que os difratogramas do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  apresentam comportamento bastante satisfatório, quando comparados com os difratogramas para as amostras na forma de pó. Este resultado mostra que não há perda significativa de estequiometria no processo de sinterização. Outro fato a ser mencionado é que a fase do NT reagiu completamente na amostra sinterizada. Além disso, pode-se afirmar que em  $x \sim 0.3$  Ni já são observados os picos de difração da fase do NT (setas vermelhas).

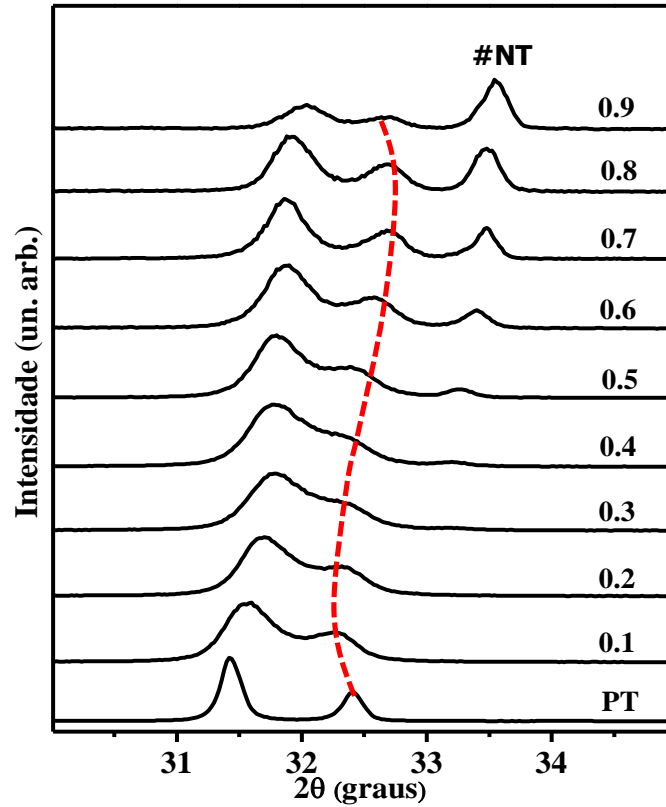


Figura 5. 6: Difratoigramas de raios X, região entre 30° e 35°, do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  na forma de pó a temperatura ambiente.

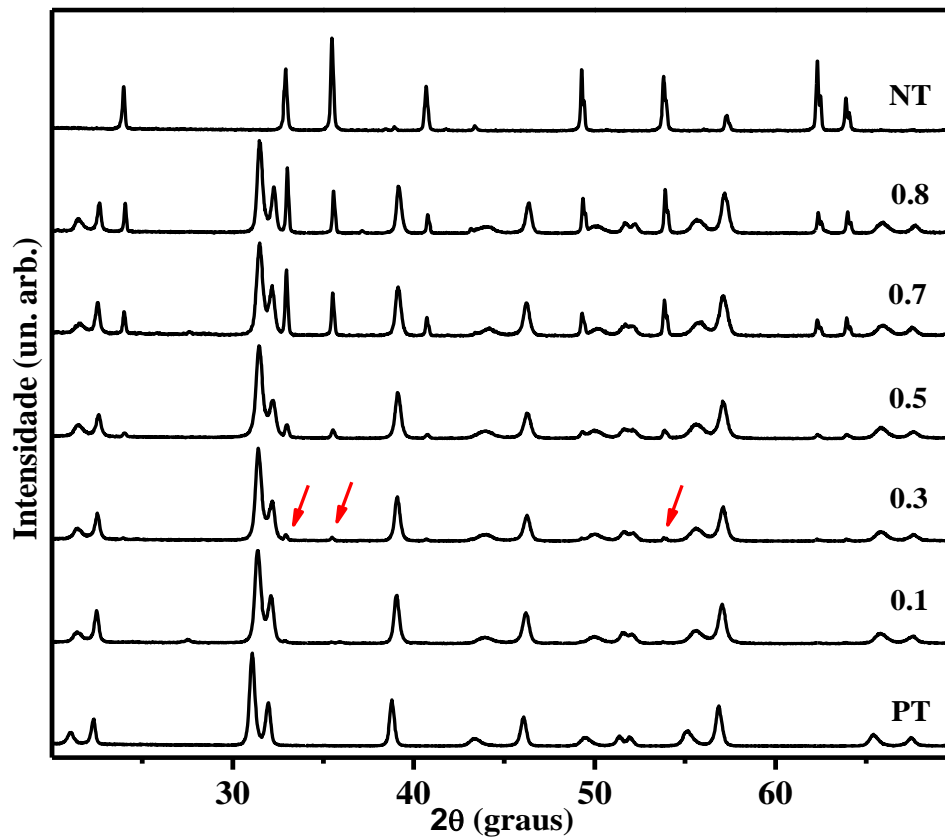


Figura 5. 7: Difratoigramas de raios X das amostras na forma de pastilhas do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  a temperatura ambiente após o processo de sinterização.

Com o objetivo de evidenciar, através de DRX, as diferenças entre compósito e simples misturas de fases, um estudo muito interessante foi feito para complementar os resultados obtidos neste trabalho, usando uma simples mistura de  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . A mistura foi feita submetendo-se os pós do  $\text{NiTiO}_3$  e do  $\text{PbTiO}_3$  em um eppendorf com água deionizada em um aparelho ultra som. A mistura resultante foi secada a 350 K durante 3 h. Após a secagem, foi feita a caracterização estrutural por DRX e por espectroscopia Raman.

Na figura 5.8 apresenta-se a evolução dos difratogramas da mistura de  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  em temperatura ambiente com intervalos regulares de 0.1 e na figura 5.9 e mostrado uma ampliação da região entre  $30^\circ$  e  $35^\circ$ . Pode-se observar a presença dos picos de difração de raios X das duas fases PT e NT em todas as amostras desta mistura. Também verificou-se que não houve nenhuma variação na posição, nem na largura dos picos. Esse resultado mostra que é possível identificar se o processo de síntese conduz a uma simples mistura de fases independentes<sup>76</sup> ou se conduz a um compósito, onde há alguma forma de interação entre as fases.

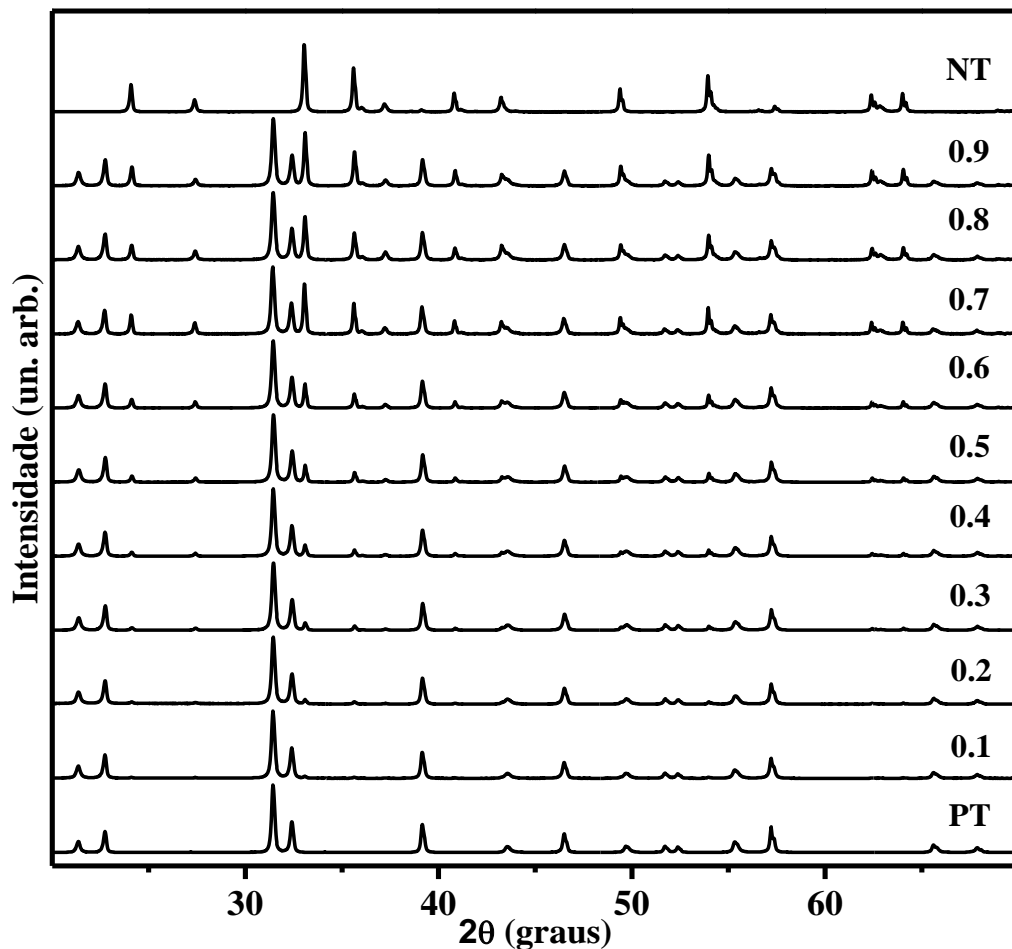


Figura 5. 8: Difratogramas de raios X da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  na forma de pó em temperatura ambiente.

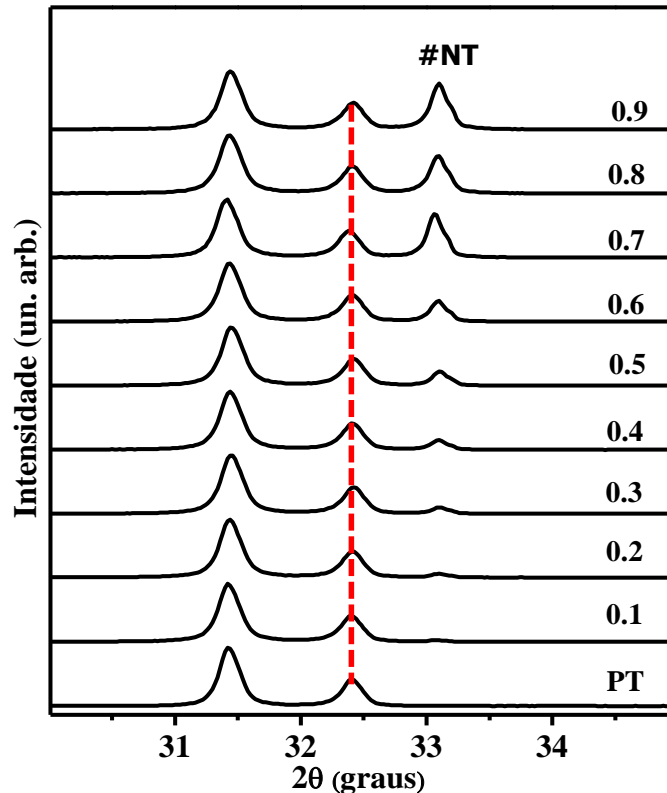


Figura 5. 9: Difratoformas de raios X, região entre  $30^\circ$  e  $35^\circ$ , da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  em temperatura ambiente.

## 5.2 - Medidas de Espectroscopia Raman

Para as medidas de espectroscopia Raman foi feito inicialmente, os espectros para cada óxido precursor, moídos por 1 hora, mesmo procedimento adotado na análise por DRX. A figura 5.10 ilustra os espectros Raman do  $\text{TiO}_2$  na fase Anatase, do NiO e do PbO Litargírio (as intensidades destes espectros foram normalizadas devido ao fato do  $\text{TiO}_2$  apresentar um pico mais intenso em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$  que se sobressai sobre os outros espectros)<sup>77</sup>. Estes espectros Raman estão em boa concordância com os encontrados na literatura<sup>78; 79</sup>. Esses resultados serão muito úteis na análise dos espectros do PT, do NT e do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , visto que o surgimento de qualquer um desses picos na mesma posição em alguma das amostras pode representar um possível problema de precursor não reagido.

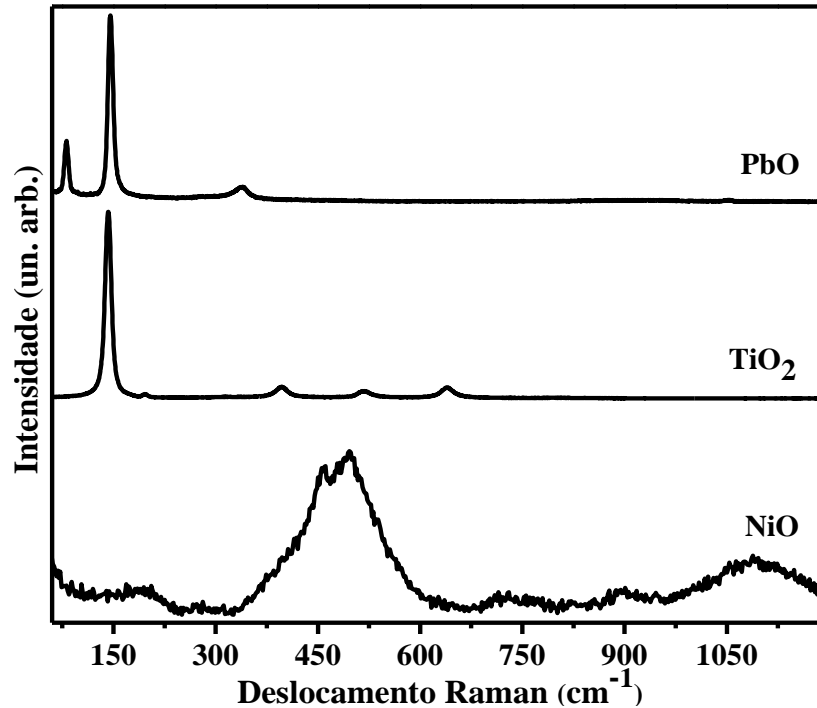


Figura 5. 10: Espectros Raman dos óxidos precursores PbO, TiO<sub>2</sub> e NiO.

Segundo vários relatos na literatura, tanto o PbTiO<sub>3</sub> quanto o NiTiO<sub>3</sub> podem ser obtidos por vários métodos de síntese, neste trabalho, como já foi mencionado, usou-se o método de reação de estado sólido. Para obtermos completamente a fase desejada, ou seja, a reação completa do composto Ni<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, iniciou-se as medidas Raman desses materiais investigando qual a temperatura ideal de tratamento térmico das amostras de referência do PT e do NT, com espectros Raman conhecidos na literatura. Em cada etapa neste processo de tratamento térmico, as amostras permaneceram no forno por 1 hora.

As Figura 5.11 (a) e (b), mostram os espectros Raman em sua evolução com a temperatura de tratamento térmico para o PT e para o NT. Observou-se que com o aumento da temperatura do tratamento térmico o material começou a apresentar a cristalização referente ao PbTiO<sub>3</sub> e ao NiTiO<sub>3</sub>. Nota-se que para os espectros das amostras tratadas a temperaturas abaixo de 875 K para o PT e de 1275 K para o NT, os picos referentes ao espectro do TiO<sub>2</sub> permaneceram evidentes, denunciado pelo pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ .

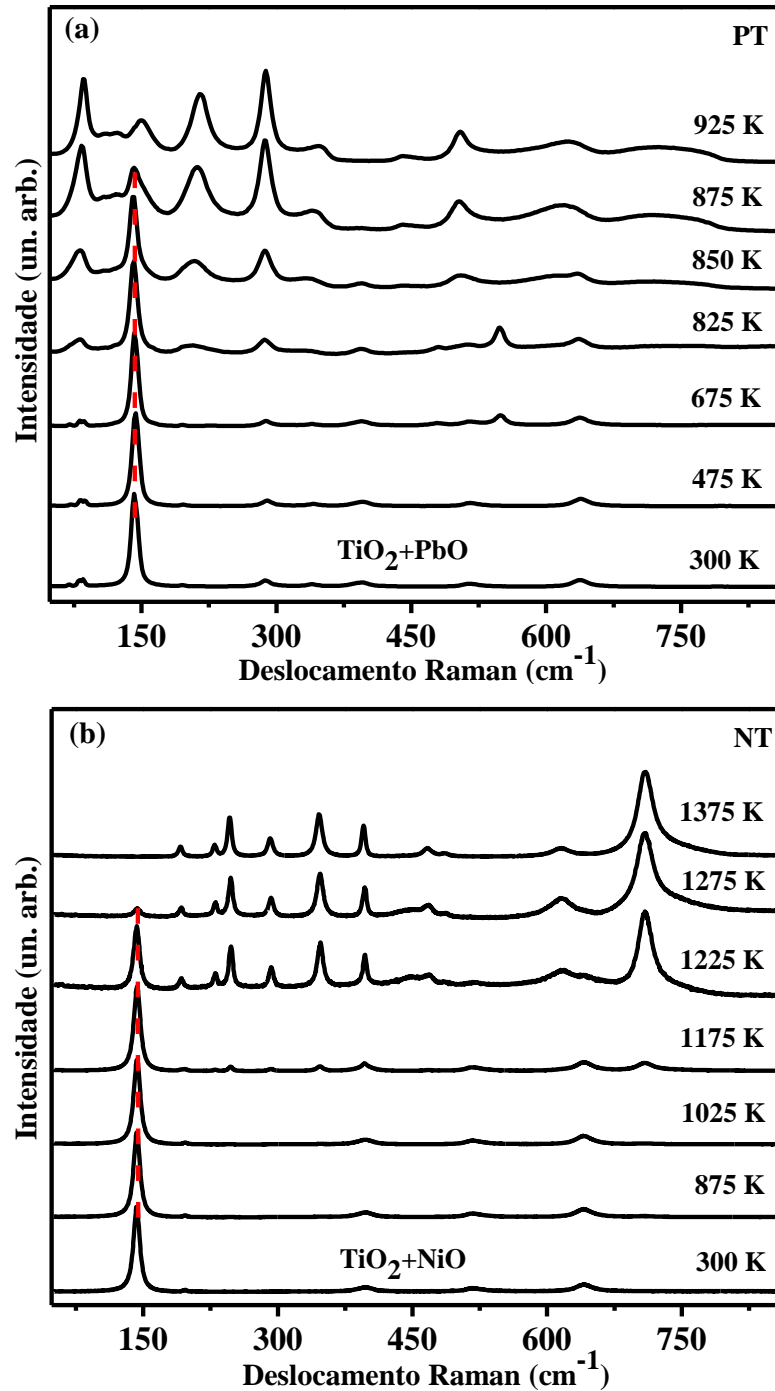


Figura 5. 11: Espectros Raman em função da temperatura de tratamento térmico (a) para o PbTiO<sub>3</sub> e (b) para o NiTiO<sub>3</sub>.

Verificou-se que a temperatura ideal para obtermos o PT na fase cristalina é de ~925 K, e para o NT é de ~ 1375 K. Nota-se que a partir de 875 K os picos referentes à cristalização do titanato de chumbo já estão quase todos evidenciados e para o titanato de níquel isto também pode ser observado em torno de 1275 K. Este fato mostra que, se a amostra tratada a 875 K do PT e a amostra tratada a 1275 K do NT, fossem deixada por mais tempo no forno, a cristalização do PT e do NT poderiam ser concluídas, resultando em um

espectro semelhante ao referente às amostras de 925 K para o PT e 1375 K para o NT. Este resultado é de grande interesse industrial, pois auxilia a gestão de recursos para a produção do material em questão. Pode-se priorizar a economia de tempo, aumentando a temperatura do forno, ou priorizar a economia de energia, aumentando a duração do tratamento térmico.

Após determinar as melhores condições de síntese para o PT e para o NT, foram feitas as identificações dos modos vibracionais dos espectros Raman comparando com os resultados encontrados na literatura. A figura 5.12 mostra o espectro Raman do  $\text{PbTiO}_3$  a temperatura ambiente no intervalo de números de onda de 50 a  $850 \text{ cm}^{-1}$ . Nota-se que todos os modos normais de vibração do PT (fase tetragonal) foram determinados, a atribuição destes modos foi feita de acordo com o trabalho de Burns e Scott<sup>80; 81</sup>, que realizaram um estudo por teoria de grupo para um único cristal. Os termos, E,  $A_1$  e  $B_1$  são as simetrias dos modos, TO representa o modo óptico transversal e LO o modo óptico longitudinal. Pode-se também destacar que o espectro Raman do PT apresentado neste trabalho está de acordo com outros trabalhos que utilizaram o método de reação de estado sólido ou por métodos químicos<sup>60</sup>.

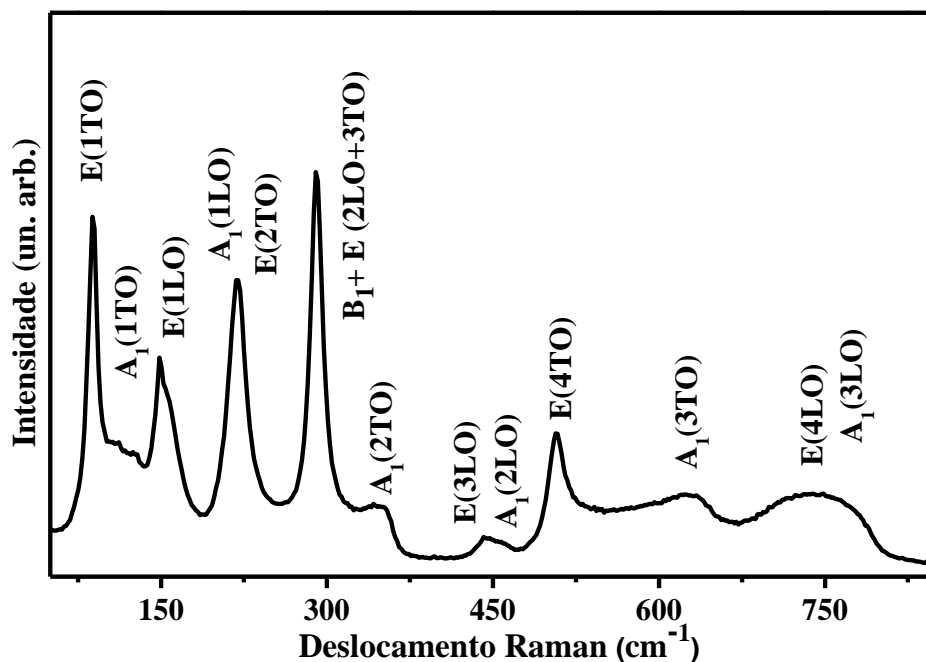


Figura 5. 12: Espectro Raman do  $\text{PbTiO}_3$  na forma de pó em temperatura ambiente.

Na sequência foram identificados os modos de vibração para o  $\text{NiTiO}_3$ , ver figura 5.13, onde é exibido seu espectro Raman a temperatura ambiente no intervalo de números de onda de 50 a  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Na estrutura ilmenita, são esperados 10 modos Raman ativos ( $5 A_g + 5 E_g$ ) e são atribuídos a simetria  $C_{3i}^2$  pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}$ . Estes modos



são característicos do NT e confirmam a estrutura romboedral<sup>12; 82</sup>. A atribuição dos modos de vibração foi feita de acordo com uma estrutura similar, o titanato de magnésio ( $\text{MgTiO}_3$ ), de mesmo grupo espacial  $R\bar{3}$  relatado por Wang et al<sup>83</sup>.

Foram observados todos os 10 modos ativos para a amostra do NT, comprovando uma estrutura bem cristalina, sendo que o modo  $A_g$  em  $\sim 486 \text{ cm}^{-1}$ , mesmo sendo de baixa intensidade, também foi observado. O modo  $A_g$  em  $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$  é o de número de onda mais elevado para a fase ilmenita. Este modo é característico de um alongamento simétrico que surge a partir das vibrações dos octaedros.

As condições de síntese do  $\text{NiTiO}_3$  deste trabalho se mostrou mais eficiente do que as encontradas na literatura<sup>9; 47</sup>, onde em uma síntese por reação de estado sólido que também forma  $\text{NiTiO}_3$ , com a temperatura de  $1000 \text{ °C}$  foi necessário um tempo de tratamento térmico de 12 h, sendo que em nosso trabalho foi necessário apenas 1 h de tratamento térmico para obter a completa cristalização do  $\text{NiTiO}_3$ .

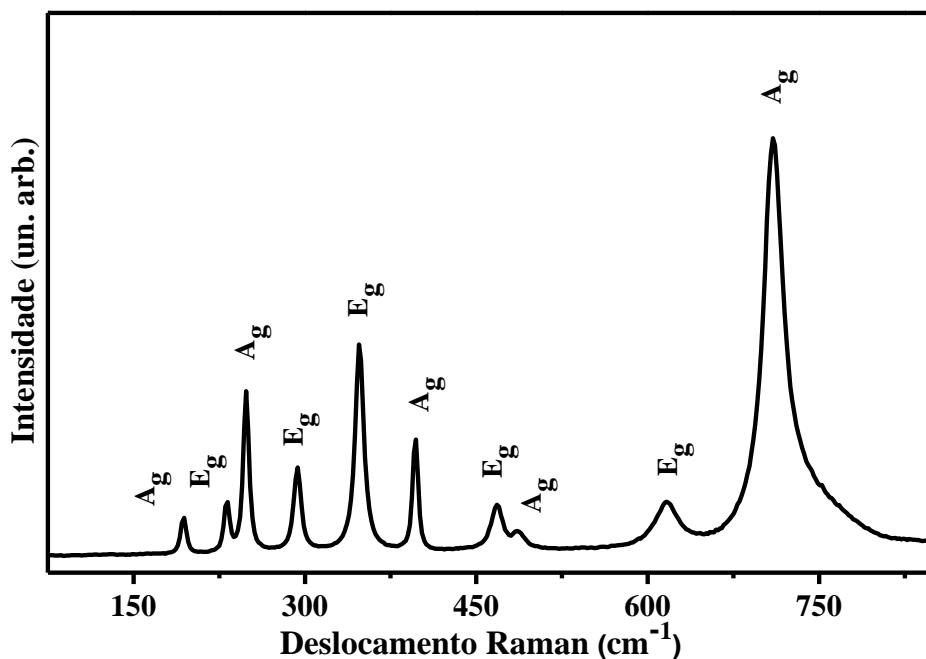


Figura 5. 13: Espectro Raman do  $\text{NiTiO}_3$  na forma de pó em temperatura ambiente.

Para determinar qual a temperatura de síntese para cada concentração  $x$  do sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , foi usada como uma primeira aproximação, a Lei de Vegard<sup>61</sup>. Após isso, realizamos medidas Raman em temperatura ambiente de todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , em intervalo regulares de  $x = 0.1$  de concentração, com o objetivo de verificar a influência do substituinte na estrutura local do  $\text{PbTiO}_3$ . A evolução destes espectros pode ser observada na figura 5.14, onde é possível verificar que o espectro Raman até a concentração de  $\sim 0.3$  de Ni

é dominado pelo espectro Raman do  $\text{PbTiO}_3$ . Por outro lado, para teores de Ni entre 0.4 e 0.9, o espectro Raman pode ser considerado parcialmente como uma superposição do espectro Raman de ambas as fases. É possível verificar, pela posição e largura dos picos, que esses espectros são semelhantes ao PT puro, mas não são iguais. A formação da fase do NT começa a partir de  $x \sim 0.2$  (indicados pelas setas vermelhas). No entanto, o aumento da quantidade de Ni continua a modificar o espectro do PT. A mudança no comportamento da posição do pico do “soft mode” em função da concentração de Ni também pode ser observado nesta figura.

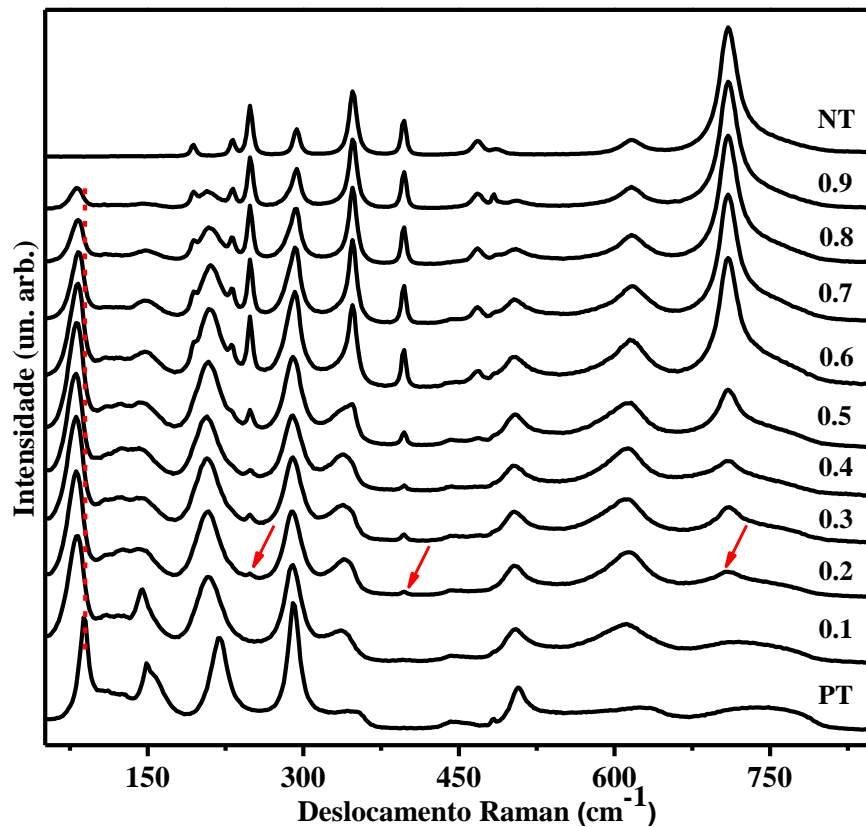


Figura 5. 14: Espectros Raman das amostras na forma de pó do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  a temperatura ambiente.

Algumas figuras ao longo deste trabalho serão representadas na forma de mapas. A figura 5.15 ilustra o mapa dos espectros Raman em função da concentração de Ni do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em temperatura ambiente. Pode-se observar que o eixo  $x$  exibe o número de onda em ( $\text{cm}^{-1}$ ), no eixo  $y$  tem-se o valor referente a concentração de Ni e no eixo frontal ( $z$ ) a intensidade de cada pico.

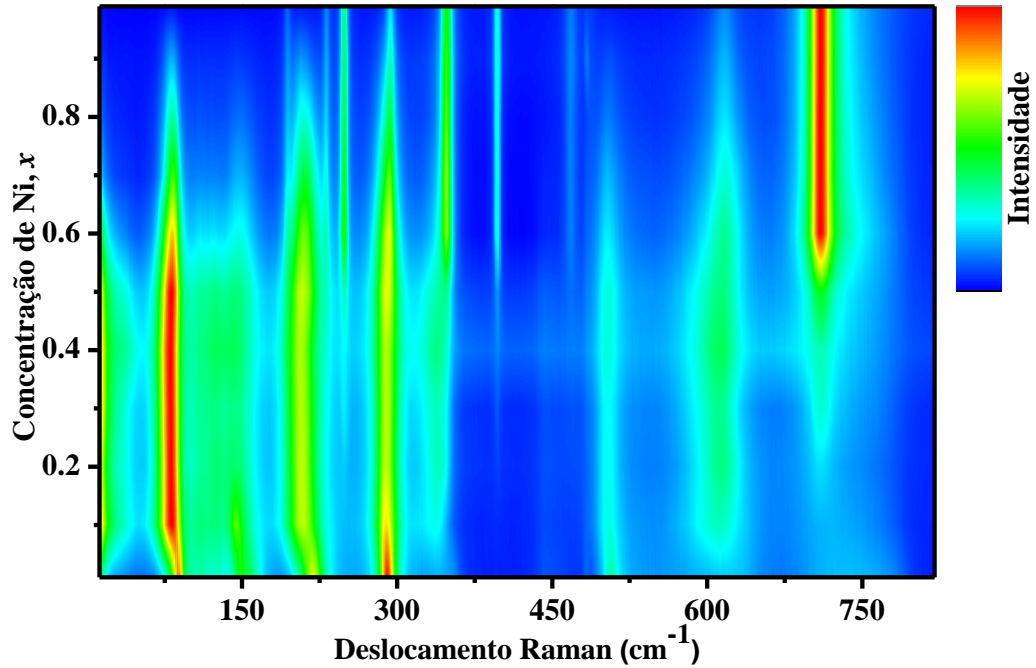


Figura 5. 15: Mapa dos espectros Raman do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  a temperatura ambiente.

Na figura 5.16 são exibidas as posições dos picos (números de onda) em função da concentração de Ni para todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , mostrando que as posições sofrem mudanças com a concentração de Ni. Os picos que são da fase do PT estão representados por círculos e os que são da fase do NT são representados por quadrados.

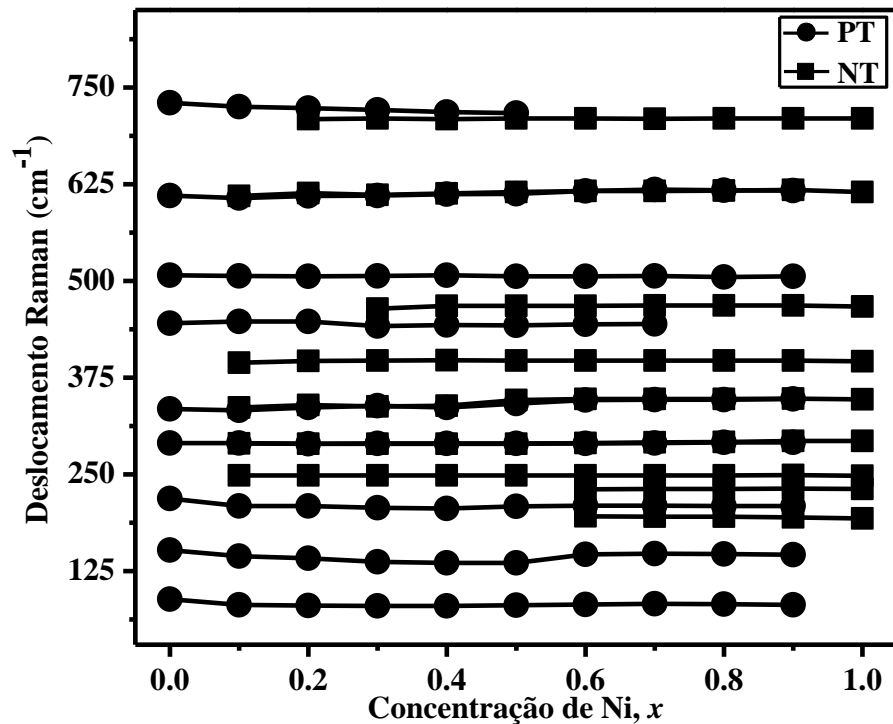


Figura 5. 16: Número de onda versus a concentração de Ni do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . A linha continua é apenas guia para os olhos.

A figura 5.17 mostra com mais detalhes o comportamento da posição do modo E (1TO), pico do “*soft mode*”, de todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função da concentração de Ni. Observa-se que, para baixos teores de Ni, região até  $\sim 0.4$ , ocorre mudanças importantes, indicando comportamento de uma solução sólida. Verificou-se que o modo E (1TO) apresenta um amolecimento, com a mudança do número de onda no intervalo variando de 88 para  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, para maiores concentrações de Ni, a posição do pico do “*soft mode*” não é completamente recuperada, indicando, portanto, que ainda existe alguma interação entre as redes do titanato de chumbo e do titanato de níquel, indicando um comportamento de um composto.

O amolecimento deste modo, E (1TO), é uma forte indicação de uma redução das propriedades ferroelétricas, tal como foi observado no titanato de chumbo puro com o aumento da temperatura até a temperatura de Curie ( $T_C \sim 763 \text{ K}$ ) ou por aplicação de pressão hidrostática até  $P_C \sim 12 \text{ GPa}$ , onde ocorre a transição da fase ferroelétrica tetragonal para a fase cúbica paraelétrica.<sup>15,16</sup>

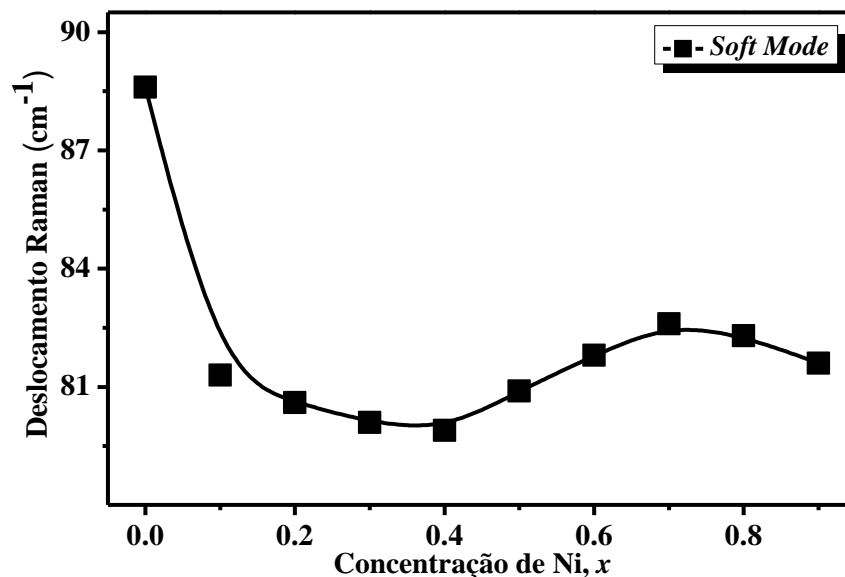


Figura 5. 17: Comportamento da posição do pico do “*soft mode*” em relação à concentração de Ni. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

A Figura 5.18 apresenta os detalhes da posição do modo E (1TO) “*soft Mode*” e o fator tetragonalidade  $c/a$  em função da concentração do Ni. Pode-se observar uma coerência entre os resultados de XRD e de espectroscopia Raman. Estes resultados indicam que, para a região de baixa concentração de Ni, há a formação de uma solução sólida, onde é permitida a substituição dos átomos de Pb por Ni. Entre 0.4 e 0.9, ocorre a formação de um

compósito, uma vez que os espectros Raman e os difratogramas são aproximadamente uma superposição dos difratogramas ou espectros Raman de titanatos de chumbo e de níquel, embora os resultados Raman mostrem que há alguma "interação" entre estes dois materiais: o espectro Raman do  $\text{PbTiO}_3$  com  $\text{NiTiO}_3$  é modificado em relação ao  $\text{PbTiO}_3$  puro.

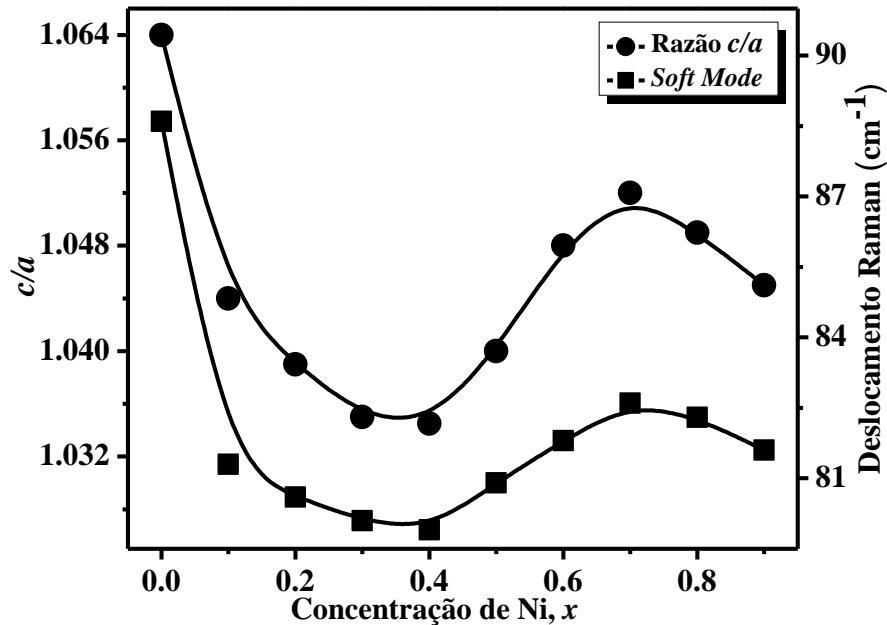


Figura 5. 18: Comportamento do número de onda do “soft mode” E (1TO) (direita) e fator de tetragonalidade  $c/a$  (esquerda) em função da concentração de Ni do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

A Figura 5.19 exibe a largura a meia altura “Full Width at Half Maximum” (FWHM) de alguns modos de vibração característicos do  $\text{PbTiO}_3$  no composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , obtidos a partir da figura 5.14, para todas as concentrações de Ni. Observa-se um alargamento desses picos na região de baixa concentração de Ni ( $0.0 < x < 0.4$ ), região de solução sólida, que pode ser explicado devido ao fato de que nesta região os íons de Ni estão preferencialmente substituindo os íons do Pb. Uma vez que o raio cristalino do  $\text{Pb}^{2+}$  e do  $\text{Ni}^{2+}$  são muito diferentes, a substituição provoca uma distorção na rede, criando uma desordem estrutural e química, que induz esse alargamento dos picos Raman<sup>84; 85</sup>. Por outro lado, para regiões acima de 0.5 Ni, região preferencialmente de compósito, há um estreitamento/redução na FWHM dos picos Raman do PT. Este resultado corrobora a hipótese levantada anteriormente<sup>86</sup> para explicar a dependência da posição do “soft mode” com a concentração de Ni.

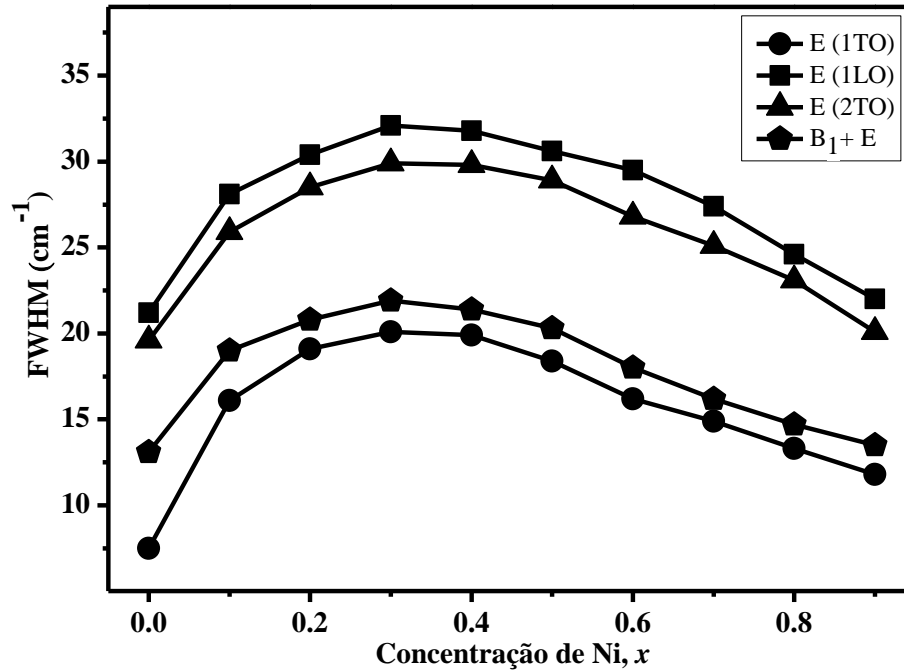


Figura 5. 19: Comportamento da largura a meia altura (FWHM) de alguns modos de vibração do  $\text{PbTiO}_3$  com relação a concentração de Ni.

A espectroscopia Raman também foi usada para evidenciar as diferenças entre um composto e uma simples misturas de fases. Na figura 5.20 é apresentado o comportamento do espectro Raman da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  em função da quantidade de níquel, pode-se verificar que a posição do “*soft mode*” é completamente independente do teor de Ni. Estes resultados são bem claros na fig. 5.21, onde mostra-se um gráfico da posição do pico do “*soft mode*” em função da quantidade de Ni. Pode-se observar que, para uma simples mistura, não há alterações da posição do pico. Diferentemente do que foi discutido anteriormente na figura 5.17, o comportamento da posição do pico do “*soft mode*” sinaliza que para  $x$  entre 0.0 e 0.4 os materiais apresentam um comportamento de uma solução sólida enquanto que para  $x \geq 0.5$  temos um comportamento de um composto.

Assim, para os materiais à base de PT, a posição do “*soft mode*” no espectro Raman pode ser usado como sonda para saber se o material resultante é uma simples mistura de fase ou uma solução sólida/composto<sup>76</sup>.

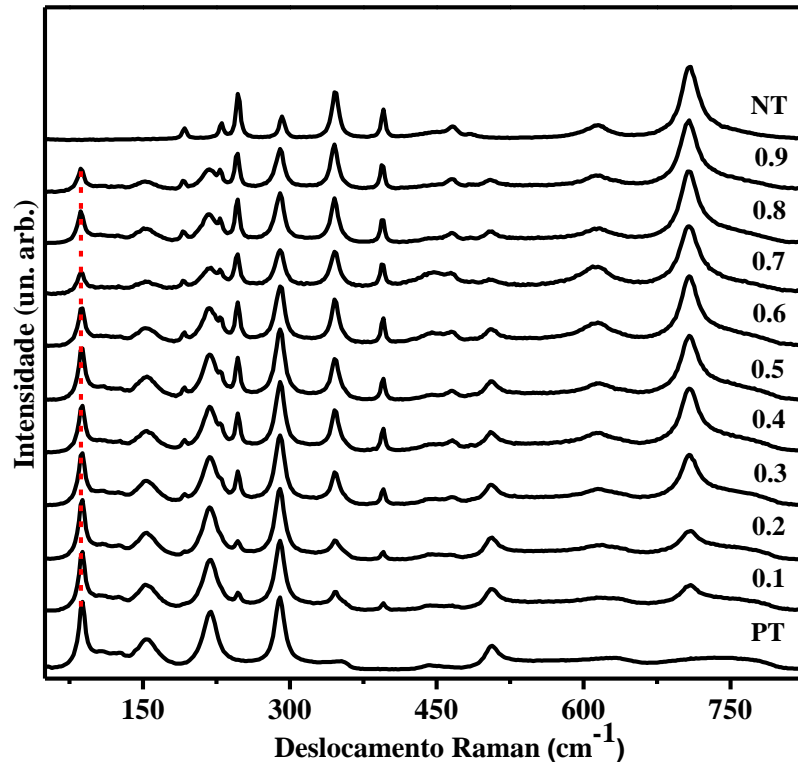


Figura 5. 20: Espectros Raman da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  a temperatura ambiente.

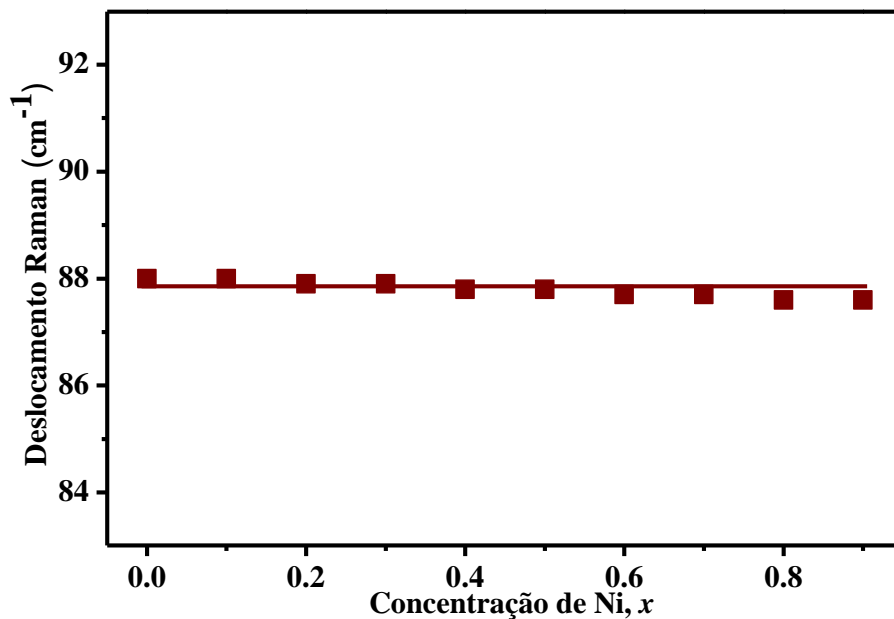


Figura 5. 21: Comportamento da posição do “*soft mode*” da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  a temperatura ambiente. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

A Figura 5.22 apresenta a largura a meia altura (FWHM) de alguns modos de vibração característicos do  $\text{PbTiO}_3$  da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  para todas as concentrações. Observa-se um comportamento bem diferente do que mostrado na figura 5.19 que exibe a largura dos picos referentes ao  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Nesta mistura a FWHM permanece praticamente

constante, ou seja, são completamente independentes da concentração de Ni. Isto se deve ao fato de que em uma simples mistura não existe nenhum tipo de interação e ou substituição atômica entre os materiais constituintes, conseqüentemente também não é observada nenhuma desordem estrutural ou química.

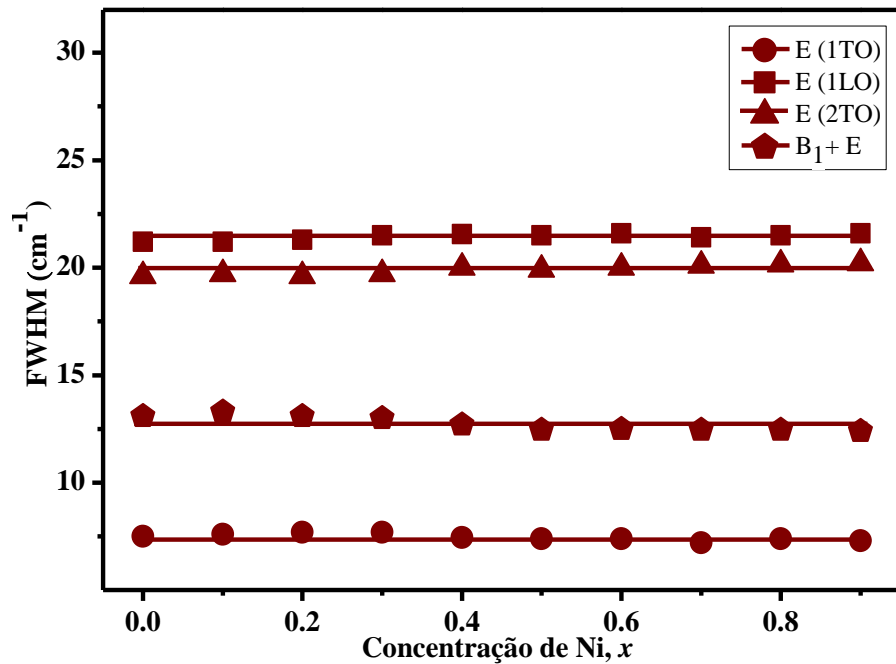


Figura 5. 22: Comportamento da largura a meia altura de alguns modos de vibração do  $\text{PbTiO}_3$  com relação a concentração da mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ .

Portanto, pode-se afirmar que, para os materiais à base de PT, o espectro Raman de algumas amostras é suficiente, observando a posição e a largura do “*soft mode*” e dos outros picos, para saber se o material resultante é uma simples mistura de fase ou solução sólida/compósito.

Na figura 5.23 é feita a comparação do comportamento da largura de linha para cada um dos 4 modos do  $\text{PbTiO}_3$ , destacados anteriormente, no  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e na mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . É interessante observar que, contrariamente aos outros modos, no modo E (1TO) a largura (FWHM) não é recuperada mesmo para  $x = 0.9$ , indicando que a estrutura PT continua ligeiramente distorcida. Além disso, vale a pena mencionar que o máximo da FWHM é em  $x \sim 0.5$ , em que a desordem química também é máxima.



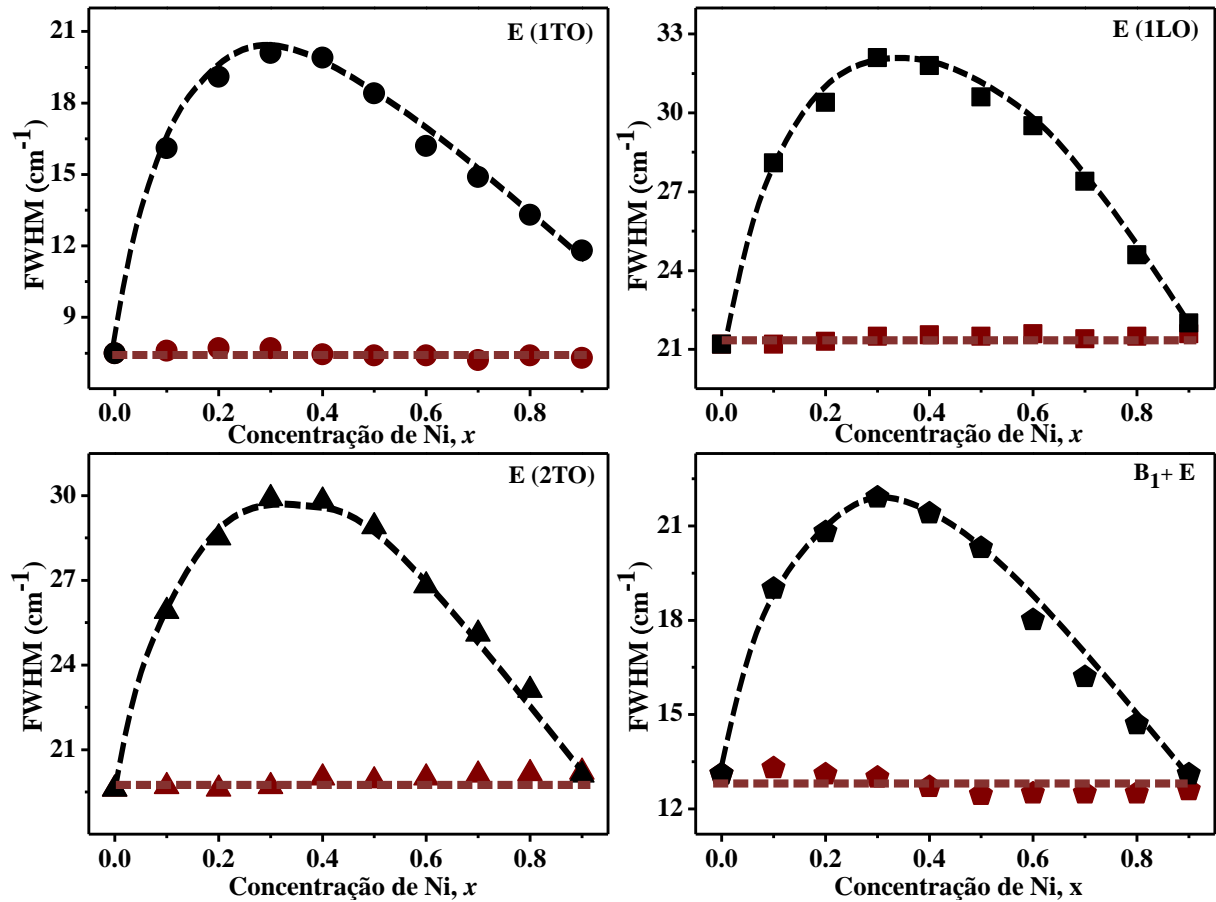


Figura 5. 23: Comportamento da FWHM para cada um dos 4 modos do  $\text{PbTiO}_3$ , destacados anteriormente, no sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  (pontos pretos) e na mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  (pontos marrons).

Para analisar do ponto de vista do “NT”, foi selecionado o pico em  $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao modo  $A_g$ , uma vez que é o único que é só ligeiramente superposto ao pico do PT em  $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ , facilitando a decomposição e ajuste dos parâmetros. A posição do pico e a largura (FWHM) foram obtidas por um ajuste de três lorentzianas para evitar uma possível superposição com os picos do PT.

A figura 5.24 exibe um gráfico a) da largura (FWHM) e b) da posição do pico, em função do teor de níquel, para  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  e para  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . Pode-se observar que a largura deste pico em  $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$ , é praticamente constante na mistura. No composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  a largura deste pico também é praticamente constante na região acima de 0.5 de Ni, região de composto, e aumenta significativamente abaixo de 0.5 Ni. Este aumento nesta região mostra que a FWHM deste pico do NT são altamente sensíveis ao teor de Ni, que revelam importantes efeitos de desordens estruturais e químicas na região de solução sólida. Este resultado é esperado para esta região devido as distorções causadas na rede pela substituição atômica do Pb por Ni, com raios cristalinos bem diferentes.

O valor máximo da FWHM corresponde ao menor teor de Ni, importante assinatura de distúrbio estrutural devido às distorções da estrutura causadas pela substituição atômica. Quanto mais elevada for a proporção de Pb (valor mais baixo de  $x$ ) mais eficaz deverá ser este efeito, o que é confirmado pela observação de que a FWHM diminui com o aumento de  $x$ , o que reflete a redução na proporção de átomos de Ni substituídos por Pb. Para  $x > 0.5$  a FWHM são semelhantes aos encontrados em  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ , indicando que a maior parte deste sinal Raman é originado em porções NT sem desordem estrutural causada por incorporação de Pb. No entanto, as posições dos picos são insensíveis a concentração de Ni dentro do erro experimental entre  $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ , tanto no  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  quanto na mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ , que pode ser observado na figura 5.24 (b).

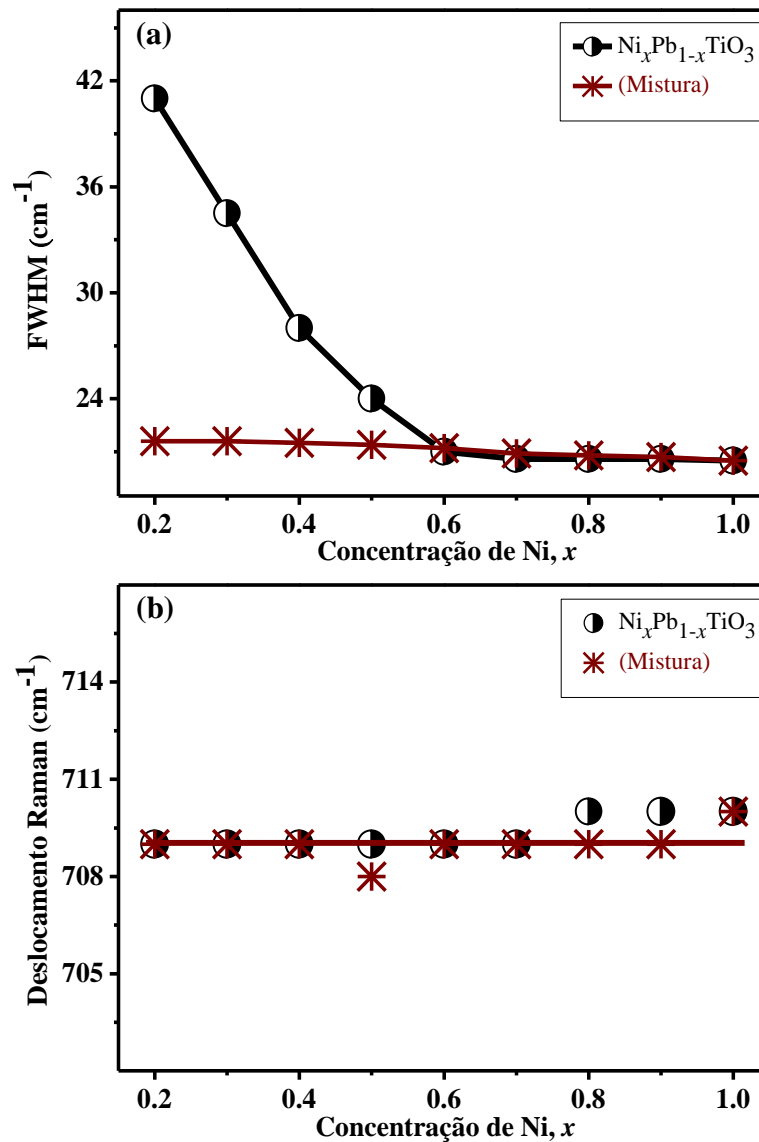


Figura 5. 24: Comportamento da (a) largura FWHM e (b) da posição de pico NT  $\sim 710\text{ cm}^{-1}$  para a mistura  $(\text{NiTiO}_3)_x + (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$  e para o  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

É importante mencionar que na região entre 0.6 e 0.8, a largura (FWHM) dos picos NT, indica que nenhuma quantidade significativa de Pb foi incorporada em NT, diferentemente do que foi visto para a largura de picos do PT, onde neste caso ocorreu a incorporação do Ni. Estes dados sugerem que neste intervalo o material é um composto formado por dois componentes: um NT puro e um sistema  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  com teor de Ni variando proporcionalmente a  $x$ .

Na figura 5.25 é mostrada a relação entre o fator de tolerância e a largura (FWHM) de dois picos do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , um referente ao PT (“*soft mode*” E (1TO)) e outro referente ao NT em  $\sim 710\text{ cm}^{-1}$  (modo  $A_g$ ). Pode-se observar que a largura desses dois picos acompanham aproximadamente os resultados calculados para o fator de tolerância de Goldschmidt usando o raio cristalino do  $\text{Pb}^{2+}$  e do  $\text{Ni}^{2+}$ . Isto pode ser observado pelo fato de que na região abaixo de 0.5, região majoritariamente de solução sólida, temos a incorporação de átomos de Ni na rede do PT. Na região acima de 0.5 Ni, região majoritariamente de composto, pode-se observar que a largura do pico do PT diminui e é praticamente constante para o pico do NT. Como mencionado anteriormente, em  $x \sim 0.44$  Ni tem-se o limite da estabilidade para o composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

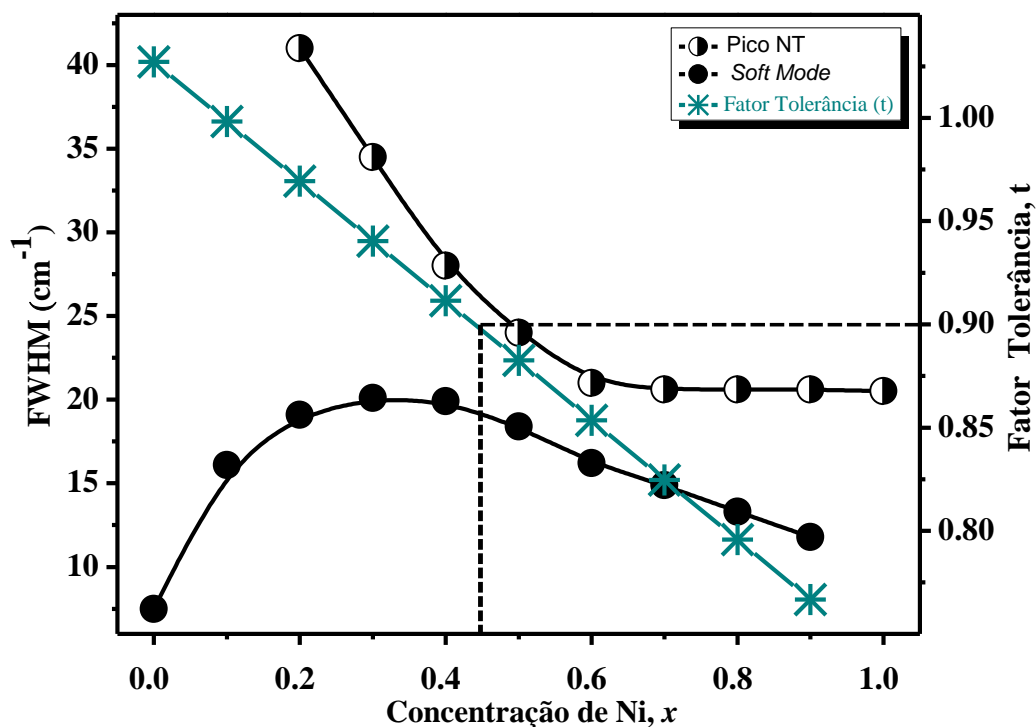


Figura 5. 25: Gráfico largura (FWHM) de dois picos do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , PT (“*soft mode*”) e NT ( $710\text{ cm}^{-1}$ ) versus concentração de Ni. As estrelas ao longo da linha tracejada são os valores calculados do fator de tolerância de Goldschmidt para o  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função de Ni.

Para fazer uma comparação entre os resultados obtidos pelas as duas técnicas (espectroscopia Raman e DRX), são apresentados na figura 5.26 (a) o comportamento da posição e da largura do pico do “*soft mode*” em função da concentração de Ni e na figura 5.26 (b) a evolução do fator de tetragonalidade  $c/a$  e da largura do “*soft mode*” com a concentração de Ni. Para  $0.0 < x < 0.4$  a posição do “*soft mode*” e o valor de  $c/a$  diminuem drasticamente, como consequência do aumento da distorção da estrutura tetragonal causada por substituições de Pb por Ni, característica da solução sólida. A recuperação da razão  $c/a$  e da posição do “*soft mode*” para  $0.4 < x < 0.8$  corrobora a análise Raman da FWHM, confirmando a formação de um composto.

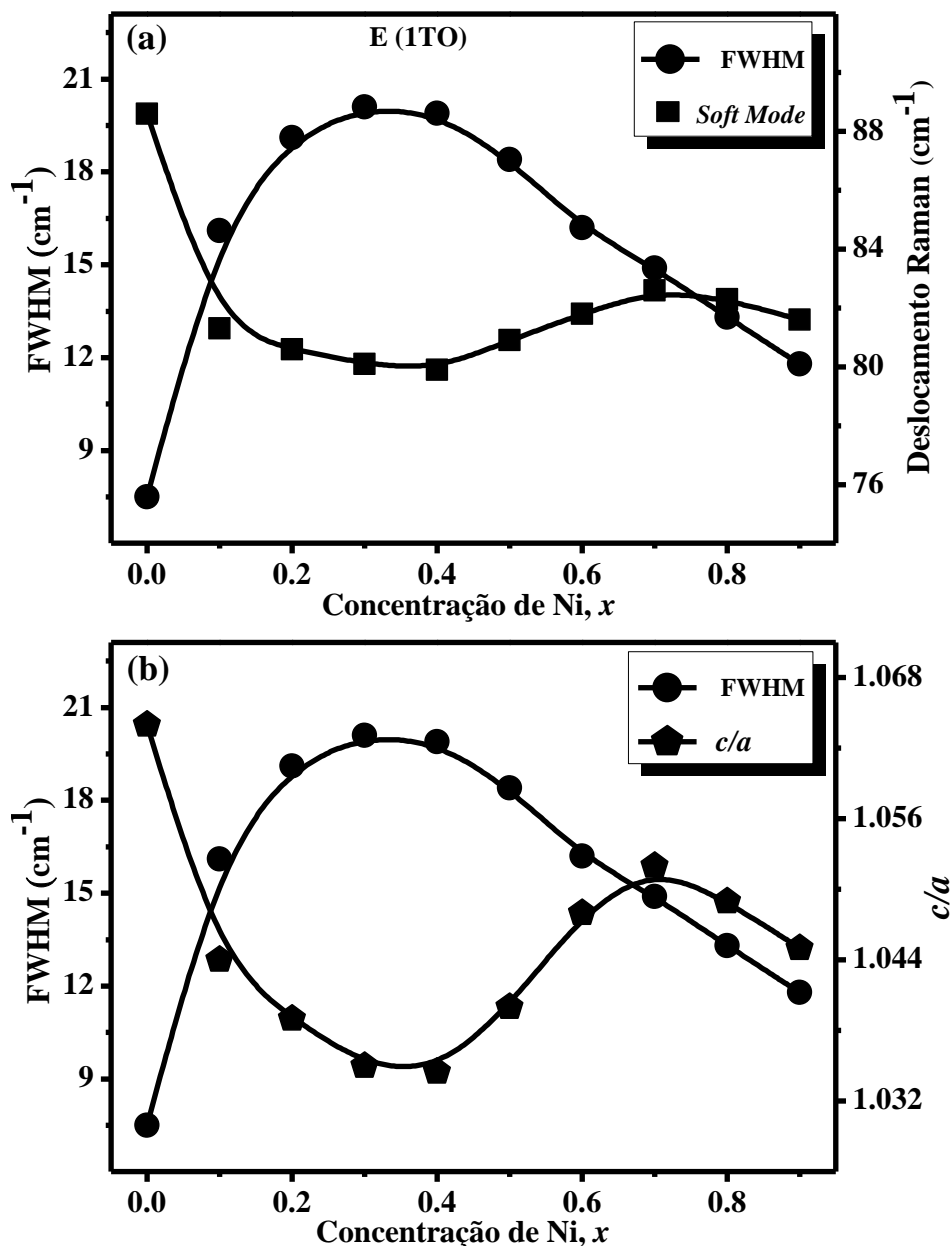


Figura 5. 26: (a) Posição e largura (FWHM) do modo E (1TO) para diferentes proporções de Ni (b) Valores de  $c/a$  e FWHM do modo E (1TO) para diferentes proporções de Ni.

## 5.21 - Espectroscopia Raman em Função da Temperatura

Para acompanhar a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica foram feitas medidas Raman com temperatura, de 10 a 800 K, para todas as amostras  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . A figura 5.27 (a) apresenta a evolução dos espectros Raman do  $\text{PbTiO}_3$  com temperatura. Através dela observa-se um alargamento e deslocamento para baixos número de onda de todos os picos. Ainda pode-se observar que em 750 K os picos do PT praticamente desapareceram. A figura 5.27 (b) mostra uma ampliação da região que apresenta o pico do “soft mode” do  $\text{PbTiO}_3$  evoluindo com temperatura. Observa-se que com o aumento da temperatura este pico, modo E (1TO) “soft mode”, desloca-se para zero, ocorrendo então transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, fato observado por Shirane et al<sup>4</sup>.

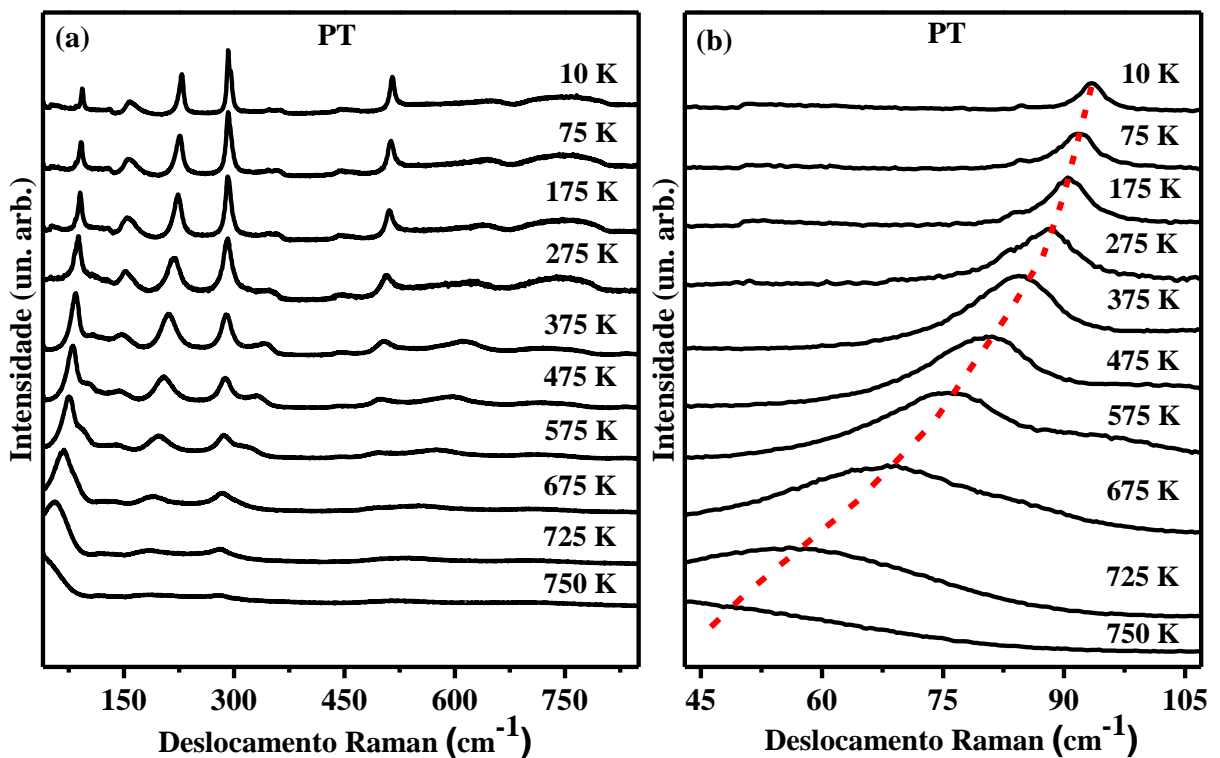


Figura 5. 27: (a) Espectros Raman do  $\text{PbTiO}_3$  em sua evolução com temperatura. b) ampliação da região do modo E (1TO) “soft mode” do  $\text{PbTiO}_3$ .

Para descobrirmos essa temperatura crítica  $T_C$  em que ocorre a mudança de fase, foi feito um gráfico com os valores da posição do pico do “*soft mode*” do  $\text{PbTiO}_3$  para cada temperatura medida. Isto pode ser visto na figura 5.28 onde, para estimar o valor de  $T_C$ , fez-se um ajuste da curva usando a equação de Voigt e extrapolou-se a zero. O valor observado foi de  $T_C \sim 763$  K, valor este que está de acordo com outros trabalhos relatados na literatura<sup>4</sup>.

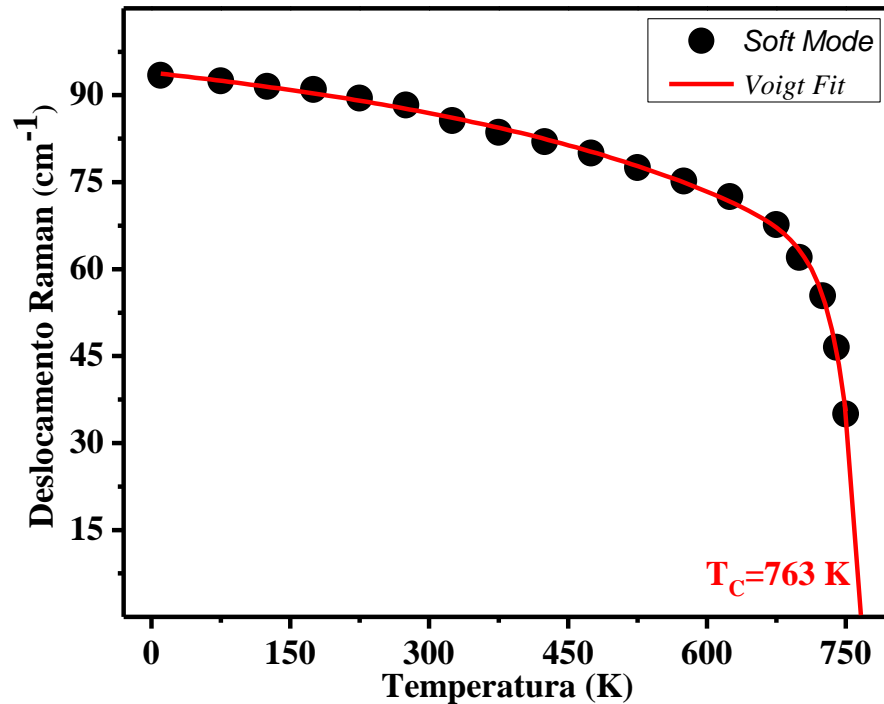


Figura 5. 28: Temperatura de Curie do  $\text{PbTiO}_3$  da amostra na forma de pó obtida por espectroscopia Raman

Este comportamento da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, mostrado na figura anterior, fica mais evidente quando exibido na forma de um mapa térmico da posição do pico do “*soft mode*” em função da temperatura, de 10 a 800 K. Isto pode ser visto na figura 5.29. O eixo  $x$  exibe a temperatura na escala absoluta, o eixo  $y$  mostra os valores para o número de onda em ( $\text{cm}^{-1}$ ) e no eixo  $z$  a intensidade do pico. Com esta figura é possível comprovar experimentalmente o que já foi mencionado anteriormente, que em alta temperatura a posição do modo E (1TO) vai à zero<sup>87</sup> na temperatura de transição  $T_C$ , ocorrendo à mudança da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica.

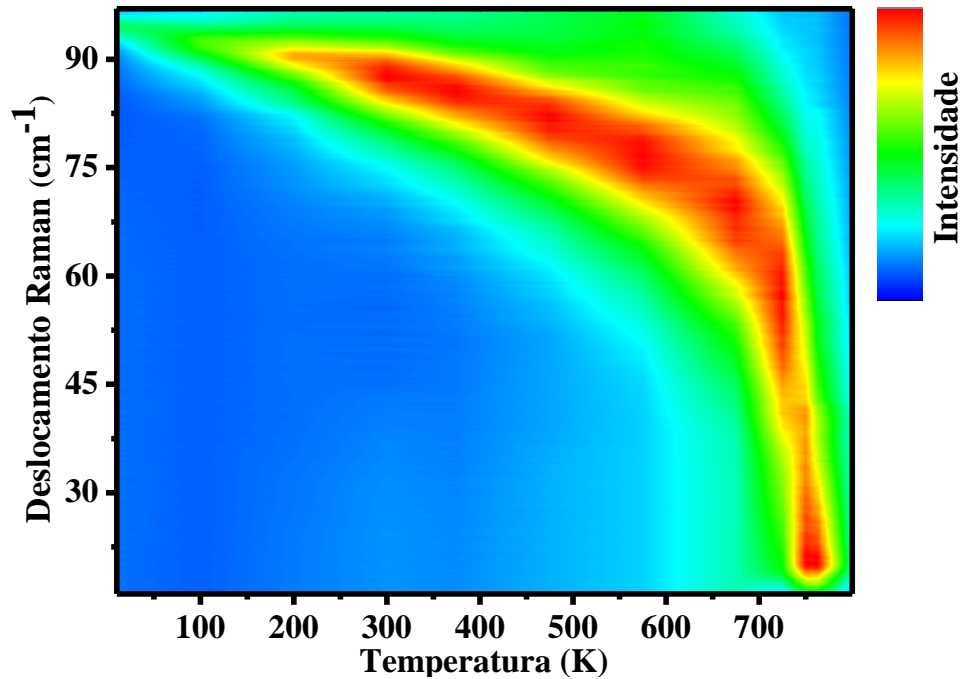


Figura 5. 29: Comportamento do número de onda do “*soft mode*” E (1TO) do  $\text{PbTiO}_3$  em função da temperatura do 10 K a 800 K.

Foram também realizadas medidas Raman em função da temperatura, de 10 a 800 K, para todas as amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , visando acompanhar o efeito da substituição atômica na temperatura de transição de fase. Na figura 5.30 ilustra-se o comportamento dos espectros Raman obtidos em função da temperatura para algumas dessas amostras,  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  e  $0.8$ .

Além da temperatura de transição de fase, a partir dessas medidas Raman, foi obtido a posição do pico do “*soft Mode*”, modo E (1TO), em função da concentração de Ni em diferentes temperaturas para todas as amostras. De posse destes valores também foi possível observar o comportamento da frequência  $\Delta\omega$  em função da temperatura para as amostras do composto. Também foram feitas medidas em função da temperatura para o titanato de Níquel,  $\text{NiTiO}_3$ . Estes resultados serão mostrados após a determinação da temperatura de Curie para todas as composições.

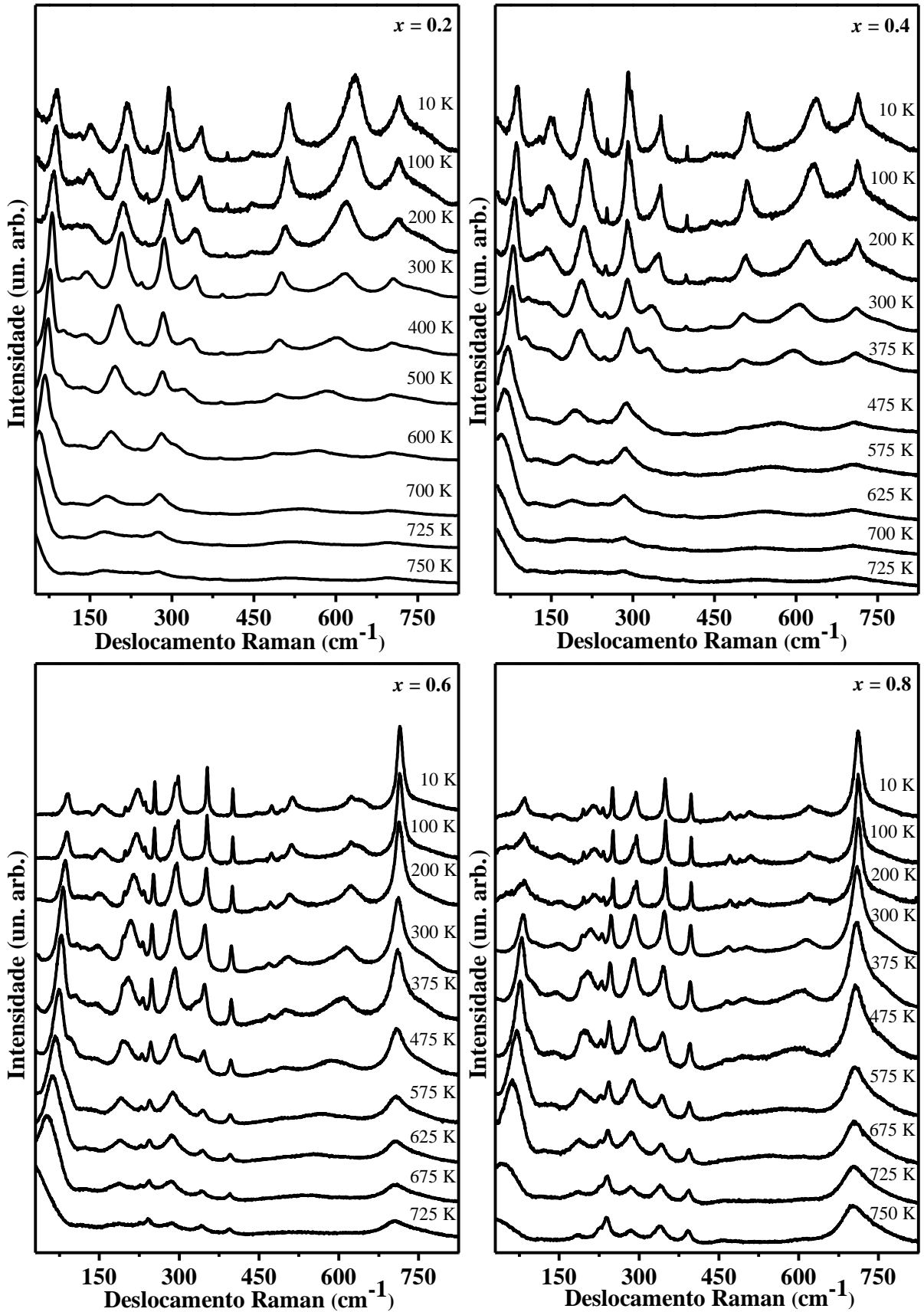


Figura 5. 30: Espectros Raman das amostras (na forma de pó) pares  $x = 0.2, 0.4, 0.6$  e  $0.8$  do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função da temperatura.



Para obter o valor da temperatura de transição  $T_C$  em cada amostra foram feitos gráficos do valor da posição do pico do “*soft mode*” observados em cada temperatura para as diferentes concentrações de Ni. Para o ajuste das curvas foi usado a equação de Voigt, extrapolada a zero. Na figura 5.31 são exibidos apenas os valores da posição do “*soft mode*”, número de onda em função da temperatura, até  $x = 0.5$  para evitar superposição e melhorar a clareza deste gráfico.

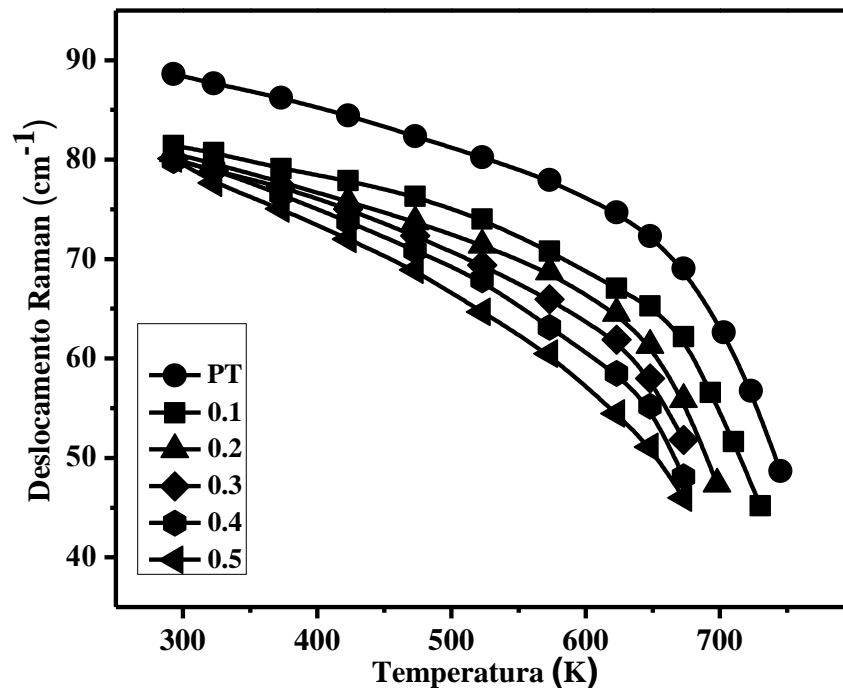


Figura 5. 31: Comportamento do número de onda do modo E (1TO) com a temperatura. Para evitar superposição das curvas, são mostrados apenas as amostras com  $x = 0.0$  até  $0.5$  de Ni.

A figura 5.32, exibe o valor estimado para cada temperatura de transição em função da concentração de Ni. Pode-se observar que a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica diminui com a substituição do Pb por Ni até  $\sim 0.5$ , atingindo o valor mínimo de  $\sim 713$  K nesta composição. Acima de  $0.5$  essa temperatura volta a aumentar na região em que ocorre a formação preferencialmente de um composto, chegando até um valor próximo da temperatura inicial, em  $0.9 T_C \sim 758$  K.

A figura 5.33 mostra os espectros Raman obtidos a uma temperatura acima da transição de fase,  $T > T_C$ , para todas as amostras. Acima de  $T_C$  o PT está em sua fase cúbica, onde não é previstos modos de vibração ativos no espalhamento Raman e, portanto, o espectro não deve apresentar picos. Pode-se observar que o efeito da substituição do Pb por Ni, provoca o desaparecimento de todos os picos referentes a fase do PT e também do NT até  $\sim 0.3$ . Já a partir de  $\sim 0.4$  os picos do NT começam a surgir e ficam evidentes a

medida que a concentração de Ni aumenta. Porém observou-se que em todas as amostras os picos do PT não aparecerem, comprovando que para  $x \leq 0.3$  temos majoritariamente uma solução sólida e a partir de  $\sim 0.4$  um compósito.

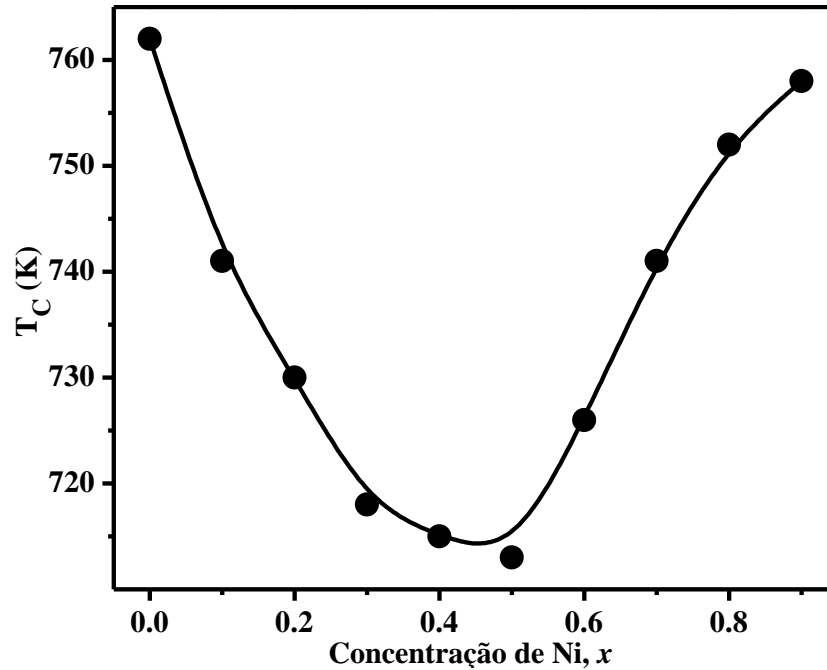


Figura 5. 32: Valores estimados da temperatura de Curie do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função da concentração de Ni obtidos por espectroscopia Raman das amostras na forma de pó.

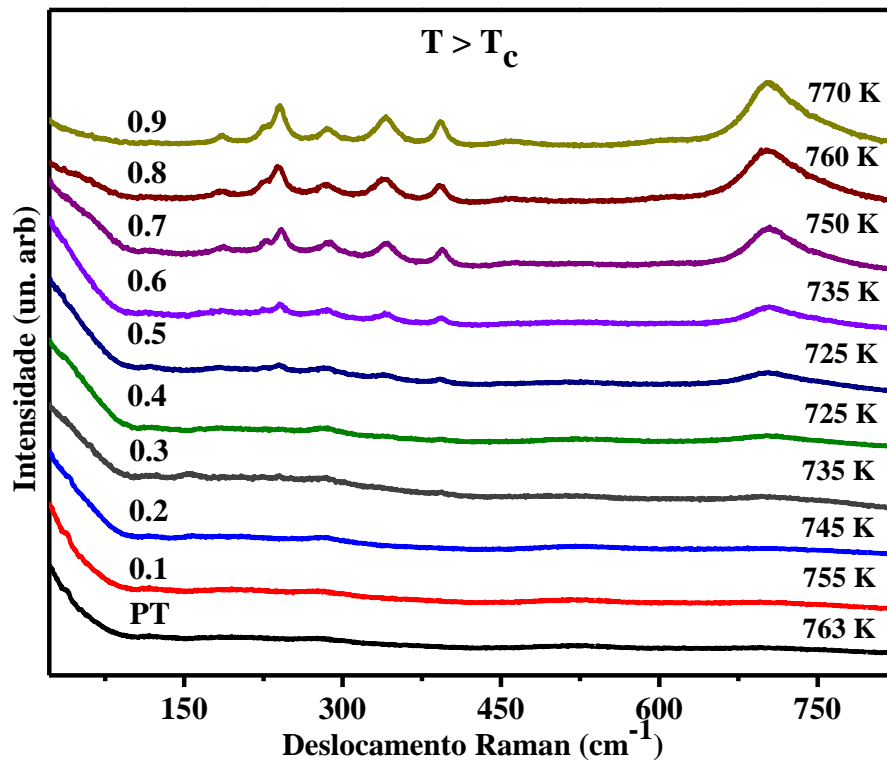


Figura 5. 33: Espectros Raman para cada composição do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  após a temperatura de transição de fase  $T > T_c$ .

A figura 5.34 exibe os valores da posição do “*soft mode*” em função da concentração de Ni para diferentes temperaturas (para melhor visualização apresentam-se estes valores só para algumas temperaturas). Esta figura revela claramente quão sensível é a posição do “*soft mode*” em relação às mudanças de simetria local devido a desordem química e estrutural induzidas por substituição atômica e temperatura. É interessante observar que o valor de  $\Delta\omega$  definido como a diferença entre os valores máximos e mínimos do deslocamento Raman,  $\Delta\omega = \omega(x=0) - \omega(x=0.5)$ , aumenta drasticamente com a temperatura.

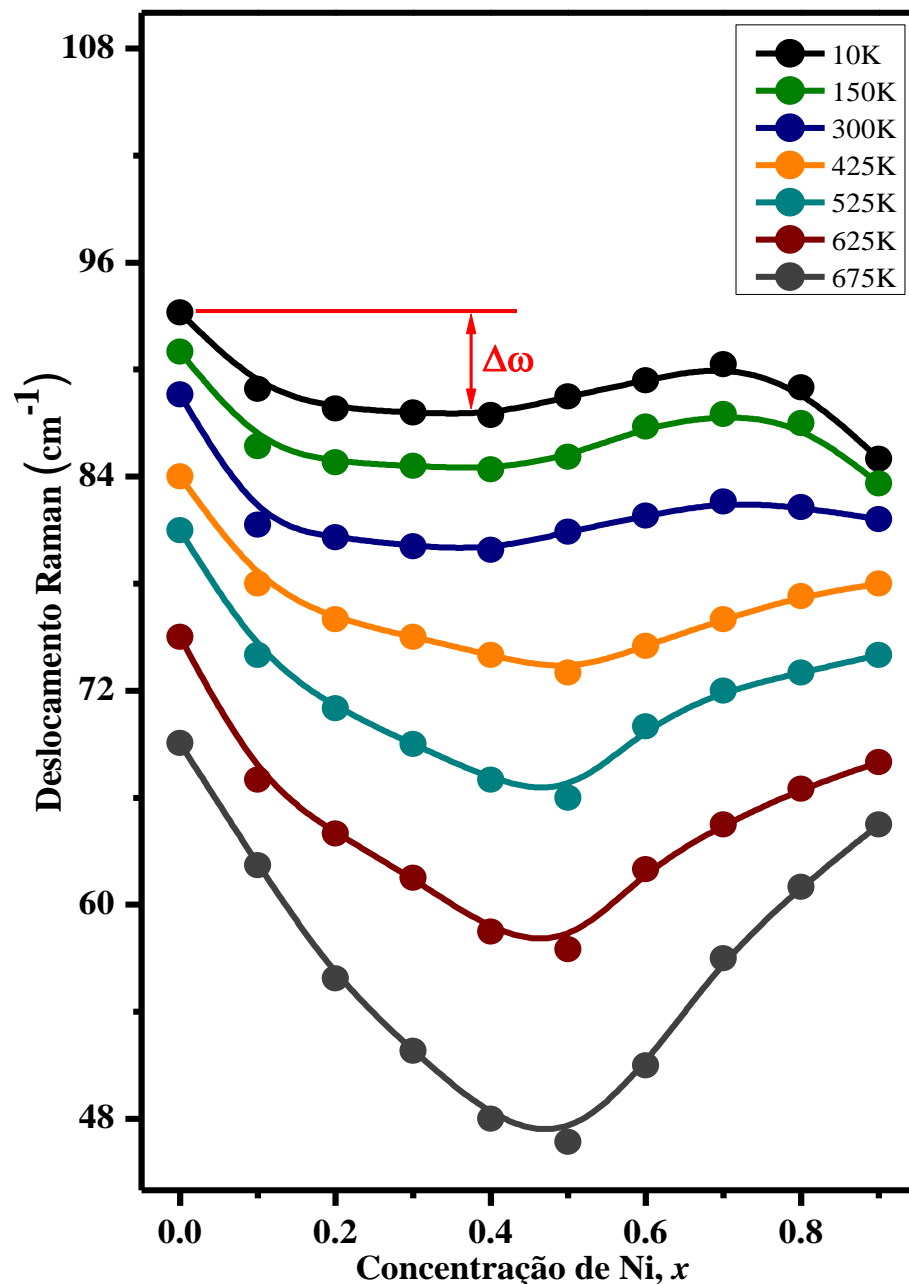


Figura 5. 34: Comportamento da posição do pico do “*soft mode*” com relação à concentração de Ni para diferentes temperaturas. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

A figura 5.35 mostra o comportamento de  $\Delta\omega$  para 0.5 Ni. Pode-se observar que é possível “separar” os efeitos de desordem em efeitos intrínsecos ou estáticos, oriundos principalmente da substituição atômica, dos efeitos também de temperatura, os efeitos dinâmicos. Ao extrapolar-se  $\Delta\omega$  para  $T = 0$ , onde os efeitos de temperatura são minimizados, é possível observar  $\Delta\omega \sim 6 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que para  $T \sim 700 \text{ K}$   $\Delta\omega$  é da ordem de  $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$  (algo semelhante ao fator de Debye-Waller estático e dinâmico para o raio  $x$ )<sup>88</sup>.

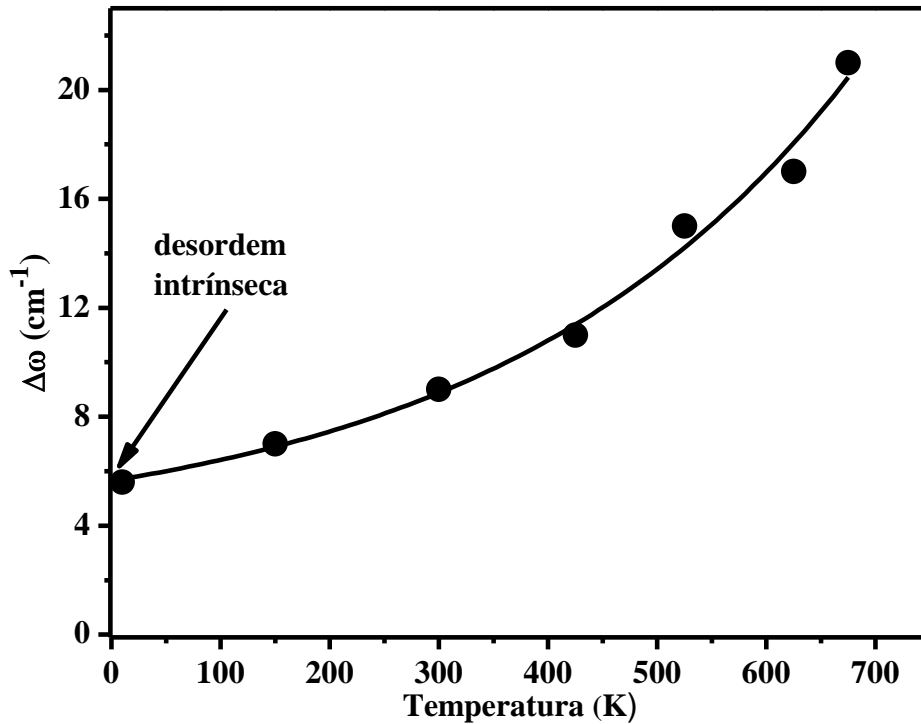


Figura 5. 35: Comportamento de  $\Delta\omega$  com a temperatura para a amostra  $x = 0.5 \text{ Ni}$ .

A figura 5.36 apresenta os espectros do  $\text{NiTiO}_3$  evoluindo com a temperatura, de 15 K até 1000 K. Como pode ser observado há um efeito de alargamento da largura de linha com o aumento da temperatura e também um deslocamento para baixos números de onda, na posição central de cada pico. Esses efeitos de alargamento de linha ficam mais evidentes (figura 5.37) quando mostrados em um gráfico na forma de um mapa. O eixo  $x$  mostra os valores para o número de onda em ( $\text{cm}^{-1}$ ), o eixo  $y$  apresenta a temperatura na escala absoluta e no eixo  $z$  tem-se a intensidade do pico.

Vale ressaltar que os efeitos de temperatura sobre o espectro de fônons do NT são menores se comparados aos efeitos sobre o PT. Pode-se afirmar que o NT é um sólido “mais harmônico”, pois as contribuições de termos cúbicos e quárticos do potencial interatômico é que são responsáveis pelo alargamento/deslocamento dos picos Raman.

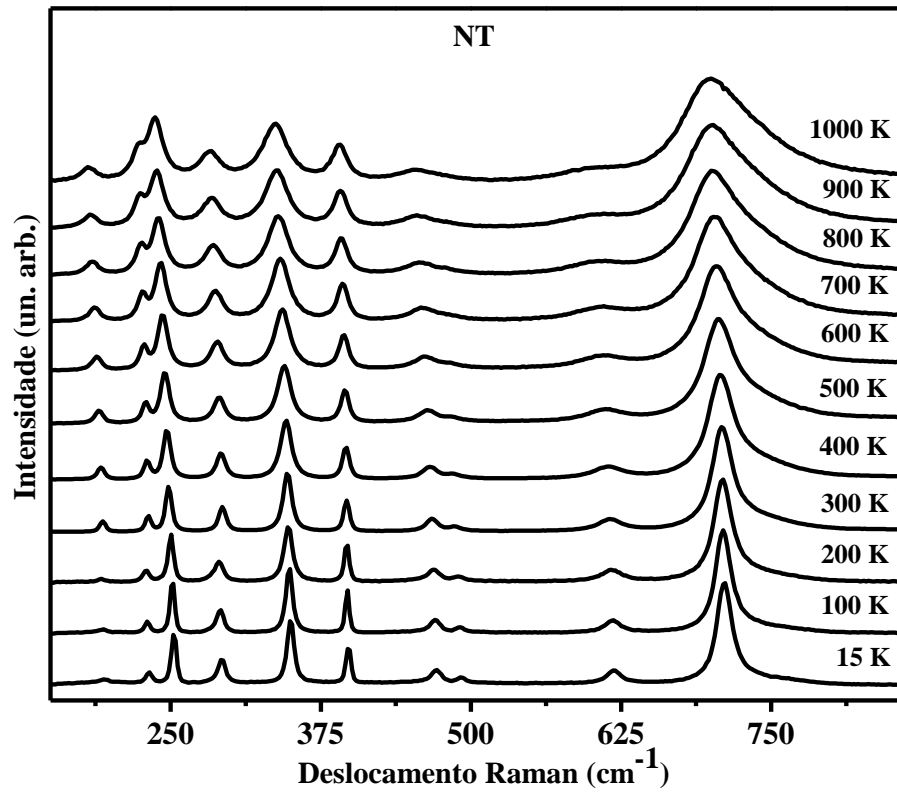


Figura 5. 36: Espectros Raman do NiTiO<sub>3</sub> evoluindo com Temperatura.

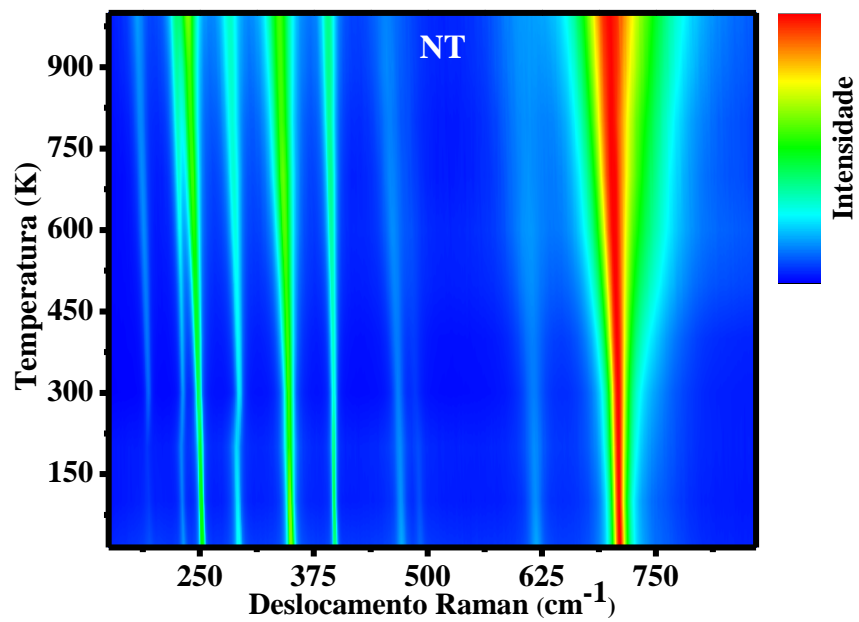


Figura 5. 37: Mapa dos espectros Raman do NiTiO<sub>3</sub> evoluindo com Temperatura.

## 5.22 - Espectroscopia Raman Usada Como Ferramenta no Controle de Sínteses de Materiais do Tipo $\text{ATiO}_3$

Um fato a ser mencionado neste trabalho é que a espectroscopia Raman pode se tornar uma técnica interessante para acompanhar a síntese de materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$ . A vantagem da espectroscopia Raman em comparação com a difração de raios X, por exemplo, é o tempo reduzido para adquirir um espectro, normalmente alguns segundos, utilizando quantidade pequena de amostras.

A figura 5.38 mostra (a) como o espectro Raman da amostra com composição 0.3 Ni evolui com o aumento da temperatura. Pode-se observar um deslocamento da posição do “*soft mode*” e de quase todos os outros picos para menores números de onda com o aumento da temperatura, porém há um pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$  apresentando um comportamento inverso, ou seja, desloca-se para valores de número de onda maiores com o aumento de temperatura. O comportamento deste pico pode ser melhor observado, quando é feita uma ampliação da região onde ele se encontra, figura 5.38 (b). A mudança na posição e largura dos picos Raman são devido às contribuições anarmônicas ao potencial interatômico, como foi citado anteriormente.

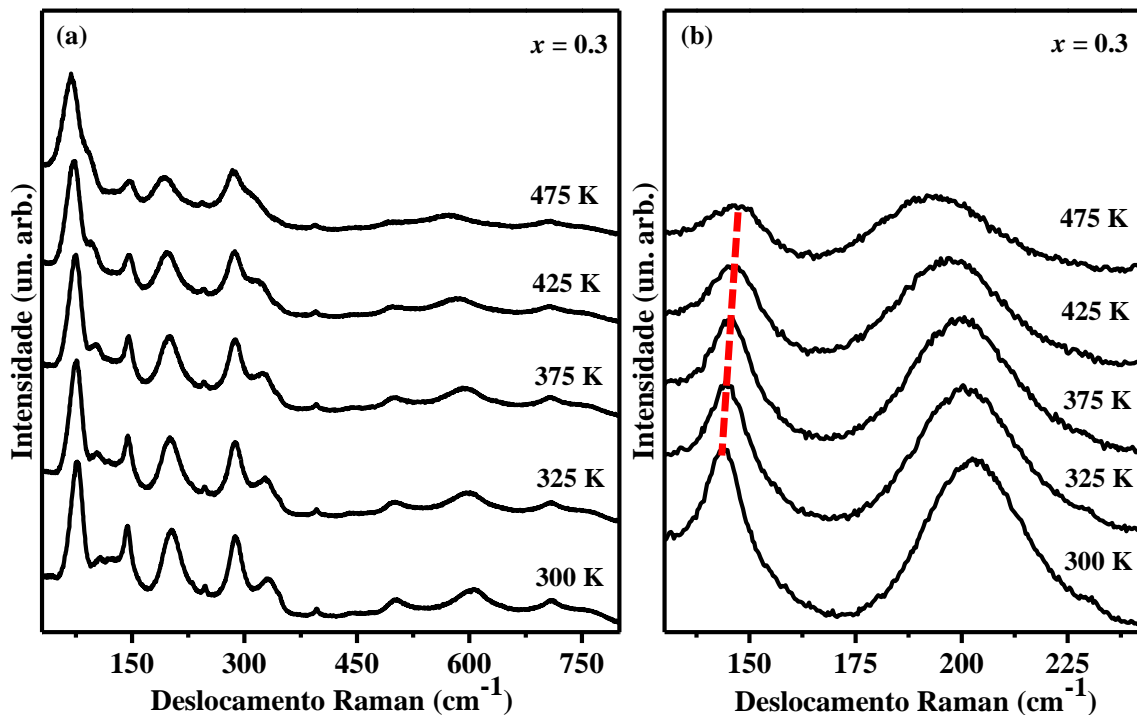


Figura 5. 38: (a) Espectros Raman com composição  $x = 0.3$  em sua evolução com temperatura. (b) Ampliação da região na qual se encontra o pico de  $\text{TiO}_2$ .

Este pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ , com comportamento anômalo, é devido à anarmonicidade de um fônon do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase em que o coeficiente de temperatura da frequência ( $\partial\omega / \partial T$ ) é positivo<sup>89</sup>, ao contrário da maioria dos materiais onde observa-se uma diminuição do número de onda dos picos Raman (*redshift*) com o aumento da temperatura.

A figura 5.39 exibe os espectros Raman do  $\text{TiO}_2$  puro em função da temperatura, na qual pode-se observar a mudança do pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$  deslocando-se para valores de maior número de onda, juntamente com o alargamento do pico (apenas três temperaturas são exibidas para destacar o efeito). Na inserção é mostrado o mapa térmico referente ao deslocamento da posição central e a largura a meia altura (FWHM).

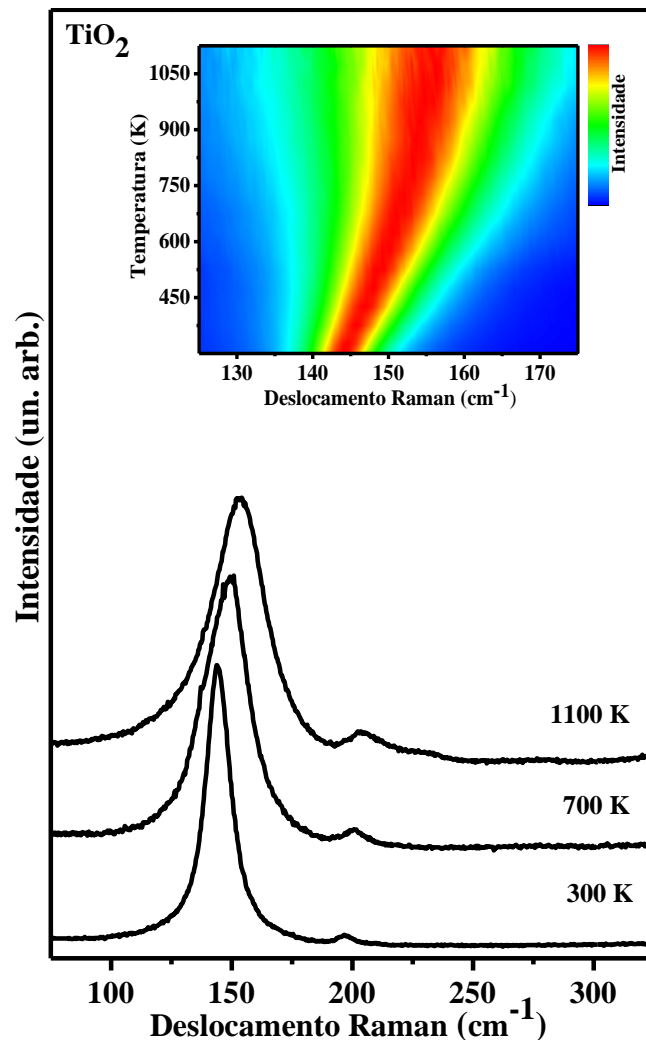


Figura 5. 39: Espectros Raman do  $\text{TiO}_2$  evoluindo com temperatura. A inserção mostra o mapa referente à evolução da posição central e a largura a meia altura (FWHM) do pico em função da temperatura.

No entanto, o comportamento do espectro Raman notado na figura 5.38 não é comum para todos os materiais à base de óxido de titânio. Anteriormente já foi mostrado que para o  $\text{PbTiO}_3$  e para as outras amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , todos os picos tinham o mesmo comportamento, ou seja, deslocam-se para valores de número de onda menor. Curiosamente, o espectro  $\text{PbTiO}_3$  também apresenta um pico com número de onda em torno de  $145 \text{ cm}^{-1}$ .

Fazendo a comparação entre estas medidas com temperatura, 0.3 Ni e  $\text{TiO}_2$ , conclui-se que a amostra 0.3 apresentou um pico na mesma região descrevendo uma dependência semelhante ao pico do  $\text{TiO}_2$ . Esta é uma evidencia clara que para essa amostra nosso processo de síntese apresentou uma pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$  não reagido, por conseguinte, os parâmetros de síntese utilizados não eram adequados. As condições ideais de síntese foram então modificadas, com a temperatura de tratamento térmico aumentada em 30 K.

Foi observado pelo espectro Raman, que após esse processo o pico de  $\text{TiO}_2$  desapareceu. Esta informação foi muito útil no controle do nosso processo de síntese em todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

Assim, a identificação do presente pico no espectro Raman (deslocando-se para maiores números de onda com o aumento de temperatura) em materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$  indica a presença de quantidade de precursor não reagido ou mesmo a separação da fase de  $\text{TiO}_2$ . Em ambos os casos evidencia-se que as condições de síntese adotadas não foram adequadas a um material de fase única homogênea.

Então, a síntese de materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$  pode ser facilmente controlada, ao analisar a evolução do número de onda deste pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ , com algumas medidas Raman em função da temperatura, sendo possível distinguir se o material reagiu completamente, obtendo a fase desejada<sup>90</sup>. Esta metodologia é especialmente interessante quando se depara com a produção de sistema mais complexos, tal como soluções sólidas do tipo quaternários (A, B)  $\text{TiO}_3$ .



# Capítulo 6

## **6 - PROPRIEDADES DIELÉTRICAS, TÉRMICAS, MICROSCÓPICAS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DO COMPOSTO $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$**

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os efeitos provocados pela substituição atômica do Ni na matriz do  $\text{PbTiO}_3$ , em relação às suas propriedades dielétricas, térmicas, morfológicas, ópticas e magnéticas do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , investigadas pelas técnicas de espectroscopia de impedância, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia óptica na região UV-Visível e magnetometria, respectivamente.

### **6.1 - Medidas de Permissividade Dielétricas**

As medidas de permissividade dielétricas foram realizadas no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (IFSC - USP) com o objetivo de estudar os efeitos da substituição atômica na temperatura de transição de fase  $T_c$  e na constante dielétrica do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Alterações na  $T_c$  e na constante dielétrica ocasionadas pela substituição do Pb por Ni podem ser muito interessantes e promissoras na criação de novos materiais e dispositivos. As medidas dielétricas foram feitas em todas as amostras sinterizadas em função da temperatura para diferentes frequências.

Observou-se que a temperatura de transição de fase,  $T_c$ , em cada amostra não varia com a mudança de frequência. Neste caso, todas as amostras apresentaram comportamento de um ferroelétrico normal, onde a permissividade máxima não apresenta dispersão com a frequência do campo elétrico aplicado. Desta forma os valores de máxima permissividade para diferentes frequências coincidem na mesma temperatura. Porém, verificou-se

que ocorrem alterações na temperatura de transição de fase,  $T_c$ , com a variação da concentração de Ni.

Nas figuras 6.1 e 6.2 apresenta-se os resultados para três amostras sinterizadas: o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), uma amostra com baixa concentração de níquel (0.2 Ni) e outra com alta concentração de níquel (0.7 Ni). Nestas figuras, foi observado o comportamento da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para quatro frequências diferentes. Os valores obtidos para as temperaturas de transição de fase foram: para o  $\text{PbTiO}_3$  o valor foi de ( $T_c \sim 750$  K), para 0.2 Ni  $T_c \sim 727$  K e para 0.7 Ni  $T_c \sim 728$  K. As medidas dielétricas para o restante das amostras e a sua respectiva temperatura de transição de fase serão apresentadas e discutidas na figura 6.3, usando só uma frequência (1 MHz).

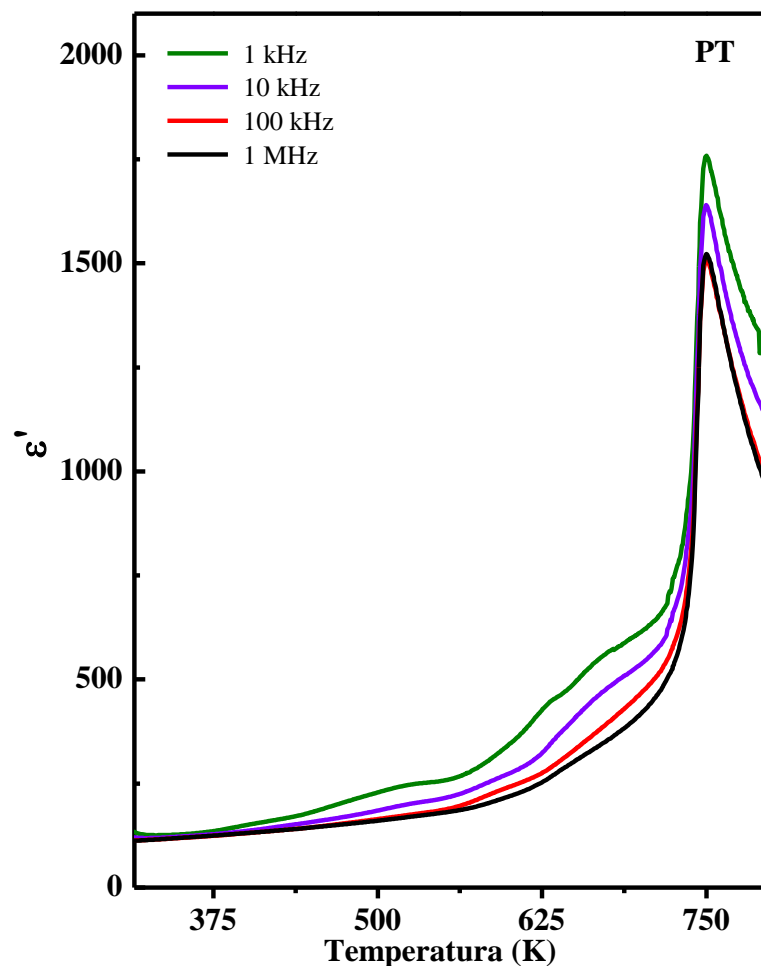


Figura 6. 1: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para o  $\text{PbTiO}_3$  (amostra na forma de pastilha) medidas em diferentes frequências.

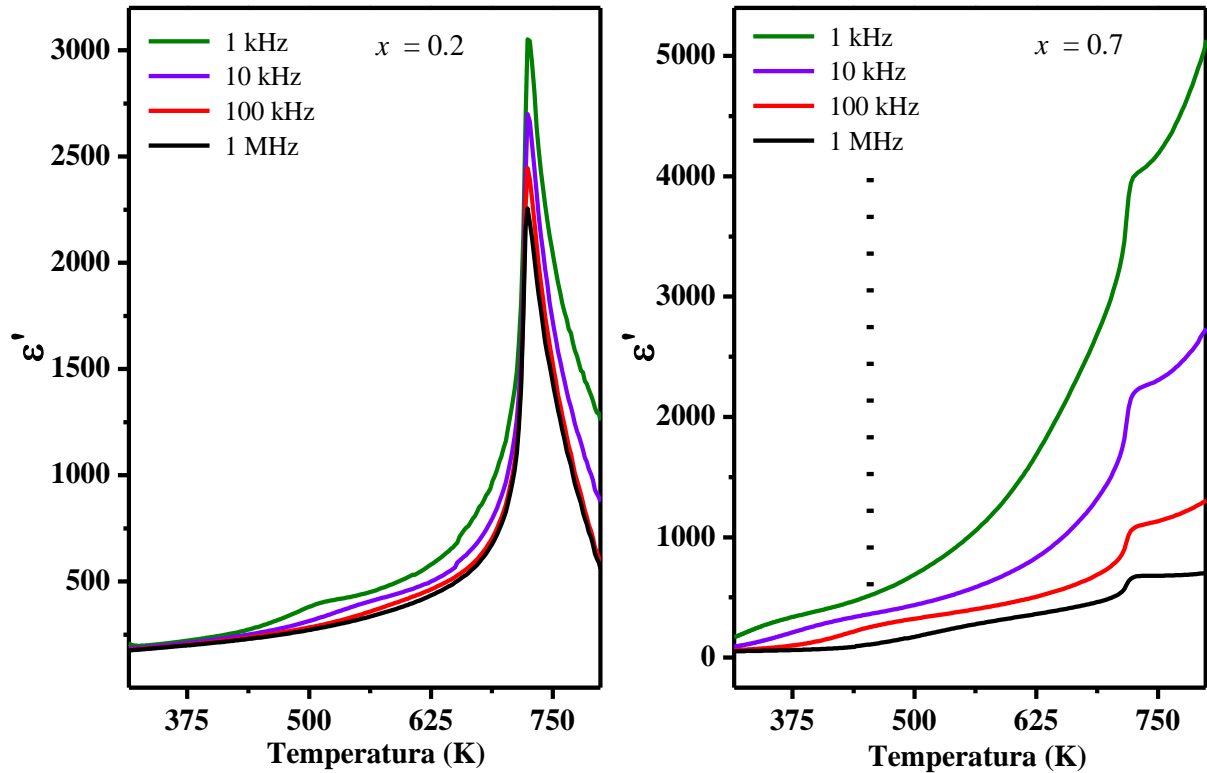


Figura 6. 2: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras na forma de pastilhas 0.2 e 0.7 Ni medidas em diferentes frequências.

A figura 6.3 apresenta o comportamento da parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para uma única frequência, 1 MHz, das amostras sinterizadas. Esta frequência foi escolhida para se obter uma resposta dielétrica relacionada aos grãos, em baixa frequência a resposta seria dos contornos de grãos. Pode-se observar que a substituição do Pb por Ni induz uma diminuição na temperatura de transição de fase para a região de menor concentração de Ni, chegando até  $\sim 723$  K para a concentração 0.5. A partir de 0.5 a temperatura crítica volta a aumentar com a adição de níquel até 0.8. Os resultados obtidos para a temperatura de transição de fase para todas as amostras podem ser observados na figura 6.4.

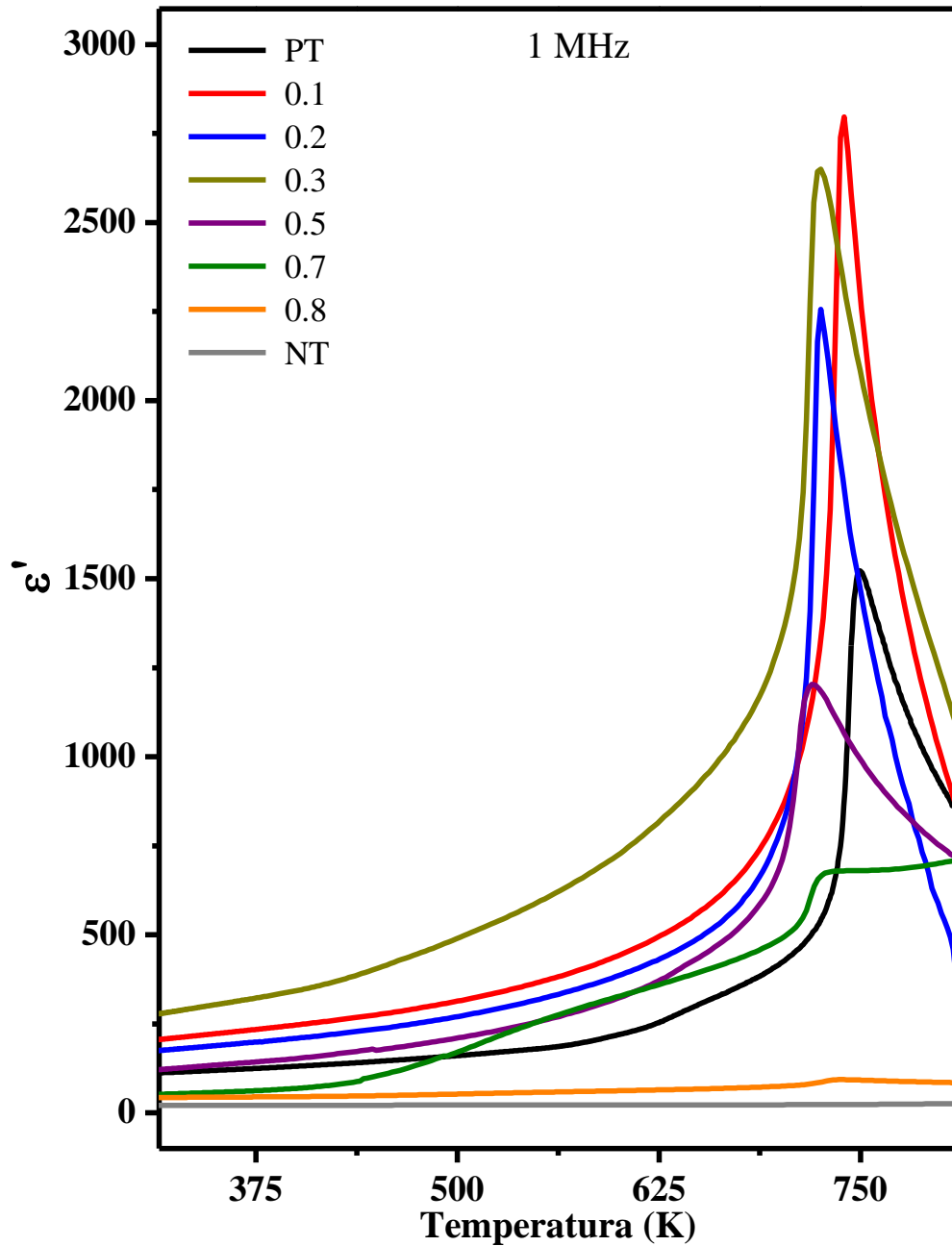


Figura 6. 3: Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura para o composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  medidas com uma frequência de 1MHz.

A figura 6.4 mostra o comportamento da temperatura de transição de fase em função da concentração de Ni para todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , obtidas por medidas dielétricas. Na figura 6.5 é mostrado o comportamento da constante dielétrica, observada a temperatura ambiente, em função da concentração de Ni. O valor obtido para a constante dielétrica do PT puro é próximo aos encontrados na literatura<sup>36</sup>. O efeito da substituição do Pb por Ni apresenta um aumento no valor da constante dielétrica até  $\sim 0.3$  Ni, na região com  $x \geq 0.4$  o valor da constante dielétrica diminui com o aumento da concentração de Ni.

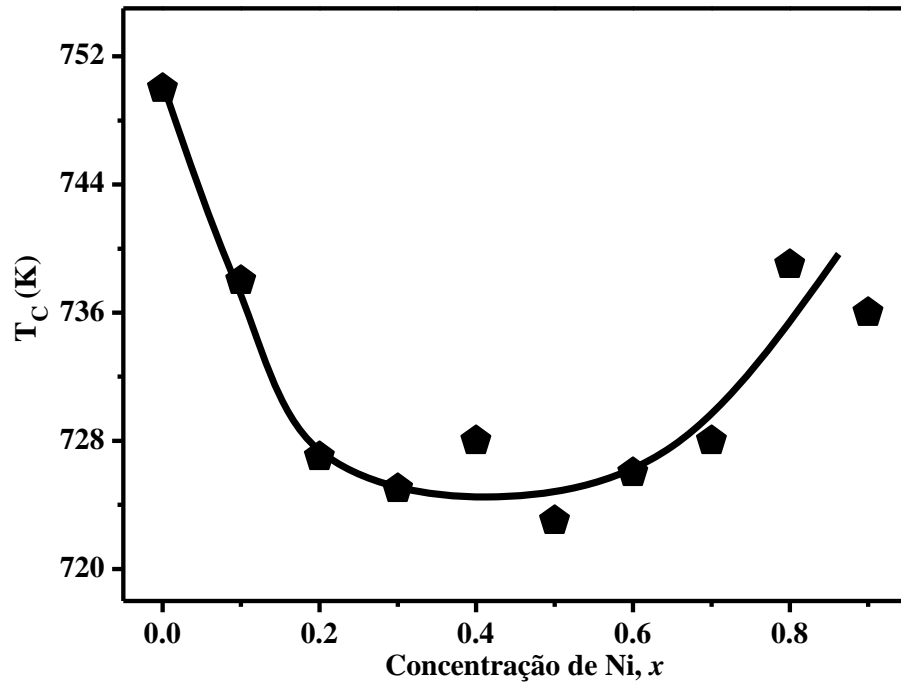


Figura 6. 4: Comportamento da temperatura de transição de fase em função da concentração de Ni do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida na medida dielétrica. A linha contínua é apenas guia para os olhos.

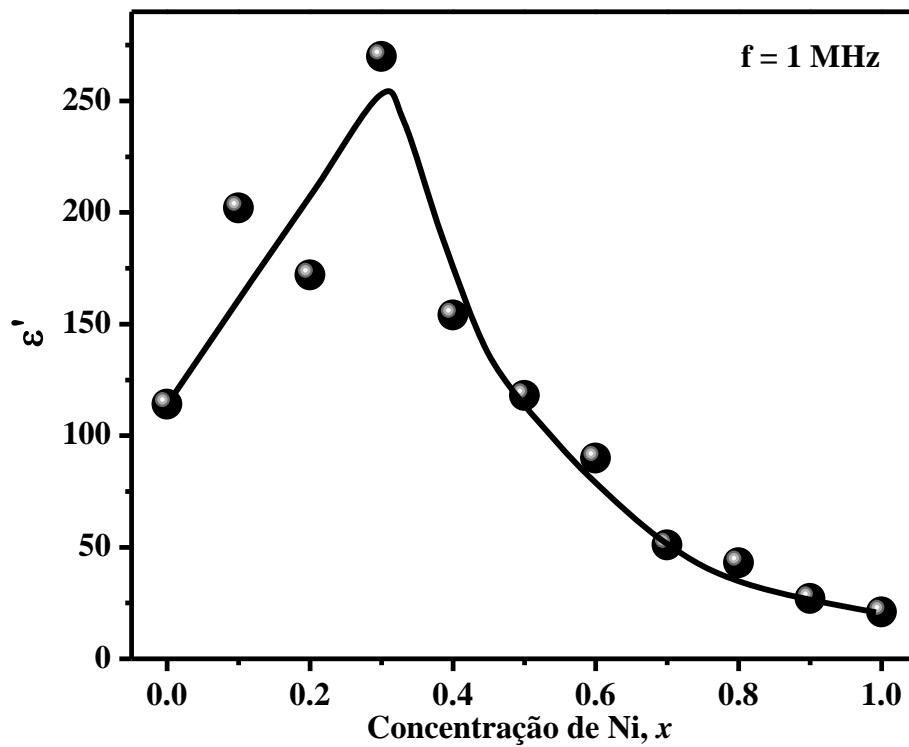


Figura 6. 5: Comportamento da constante dielétrica em função da concentração de Ni do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  observada na medida dielétrica (temperatura ambiente). A linha contínua é apenas guia para os olhos.

Esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de espalhamento Raman e DRX: para valores intermediários de concentração de Ni ( $0.2 < x < 0.5$ ) há uma contração do volume de cela unitária com a redução de  $c/a$ , o *softening* do modo E (1TO), indicando uma tendência de transformação de fase tetragonal ferroelétrica para fase cúbica paraelétrica, com o conseqüente aumento da constante dielétrica. Por outro lado, a redução na constante dielétrica a partir de  $x \sim 0.3$  pode ser explicada simplesmente pela redução da quantidade de  $\text{PbTiO}_3$  em relação a de  $\text{NiTiO}_3$ .

## 6.2 - Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de transição também foi determinada por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), através da qual foi possível corroborar os resultados obtidos por espectroscopia Raman e por espectroscopia de impedância. A figura 6.6 exibe o gráfico com a medida de DSC para o titanato de chumbo (PT), medida que exibe o fluxo de calor em função da temperatura. Foi observado que o resultado obtido para a temperatura crítica,  $T_c$ , esta de acordo com que é relatado na literatura<sup>4</sup>. O titanato de chumbo apresenta um pico endotérmico em torno de 763 K região onde ocorre a transição de fase tetragonal-ferroelétrica para a cúbica-paraelétrica. Nesta figura  $\Delta T$  (vermelho) representa a diferença entre as temperaturas final e inicial do pico endotérmico.

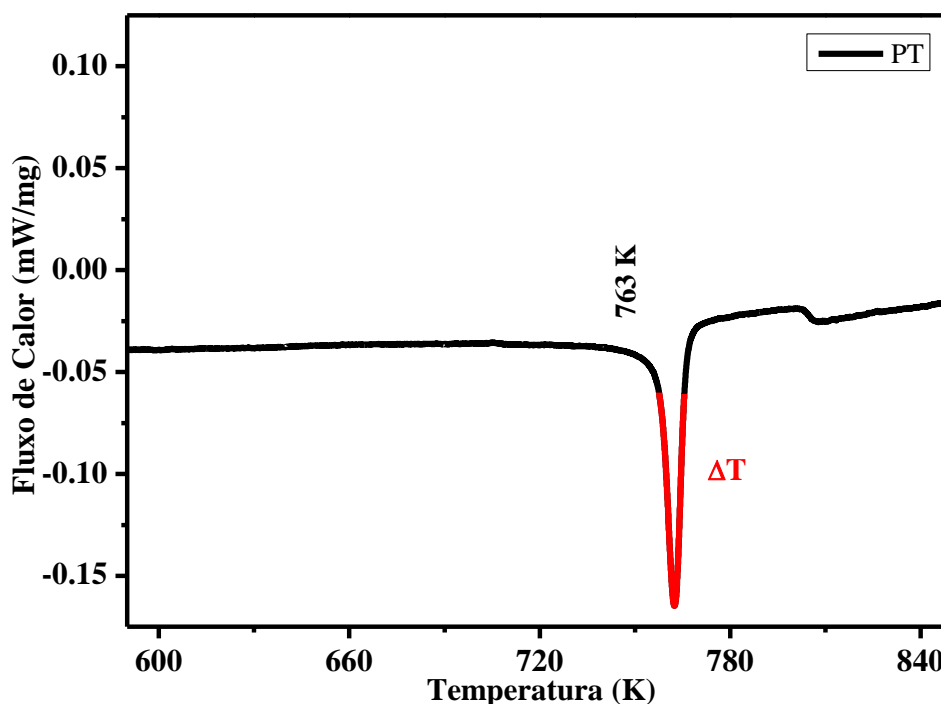


Figura 6. 6: Medida de DSC do  $\text{PbTiO}_3$  (forma de Pó) em função do fluxo de calor.

A figura 6.7 apresenta as medidas de DSC, para diferentes concentrações de Ni. Para melhor clareza somente as composições ímpares são exibidas nesta figura. Os valores obtidos para a temperatura de transição para todas as amostras, são mostrados na figura 6.8, enquanto que na figura 6.9 são mostrados os valores da variação de temperatura,  $\Delta T$ , em função da concentração de Ni.

Na figura 6.7, é observado que o pico endotérmico, que caracteriza a transição de fase, sofre um alargamento com o aumento da concentração de Ni até  $\sim 0.5$ . Acima desta concentração o pico volta a estreitar novamente mostrando um máximo de  $\Delta T$  para concentrações intermediárias. O alargamento do pico nesta região pode ser atribuído a efeitos de desordem estrutural onde a desordem química e estrutural são máximas, o que está em concordância com os resultados já discutidos anteriormente.

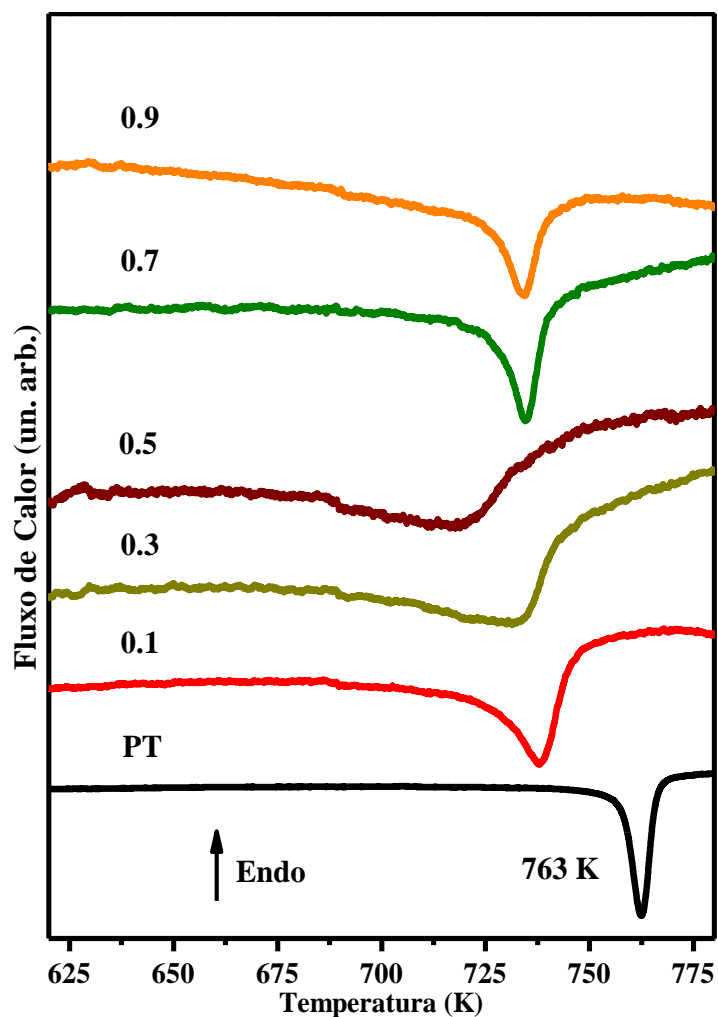


Figura 6. 7: Medidas de DSC para algumas composições na forma de pó do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em função do fluxo de calor.

A figura 6.8 mostra a temperatura de transição de fase obtida pelas medidas de DSC. Observa-se que a substituição do Pb por Ni induz uma diminuição na  $T_c$ , nas amostras com  $x \leq 0.5$  Ni, chegando até 721 K para a concentração com 0.5 Ni. A partir de 0.5 a  $T_c$  aumenta com a adição da concentração de níquel ficando praticamente constante após 0.7 Ni.

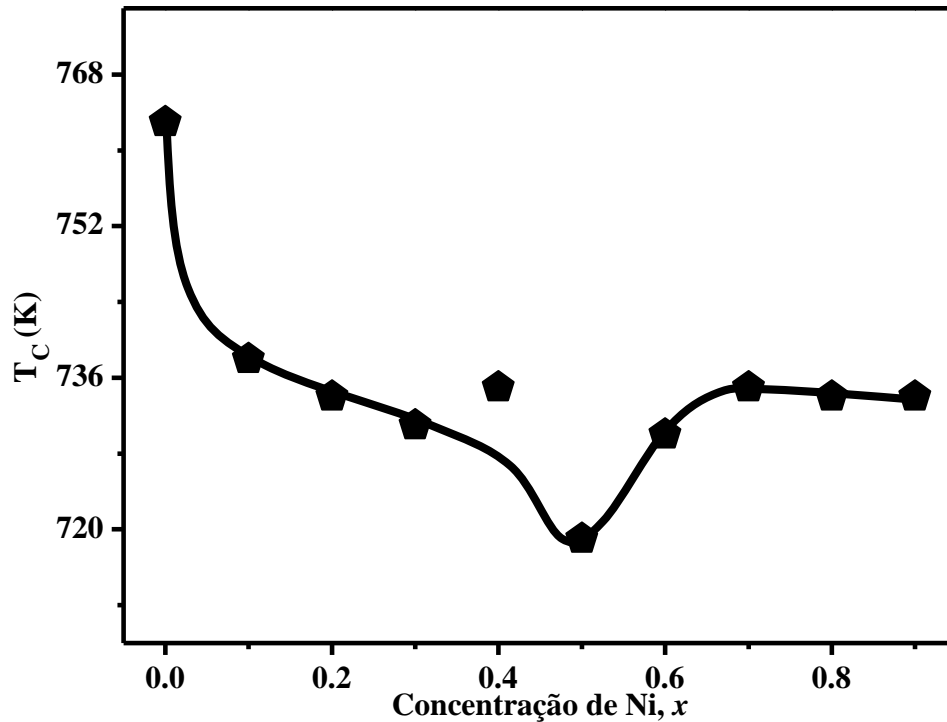


Figura 6. 8: Temperatura de transição de fase  $T_c$  em função da concentração de Ni obtidas por medidas de DSC do  $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$ .

Na tabela 6.1 apresenta-se os valores para a temperatura de transição de fase,  $T_c$ , observados e ou obtidos por medidas de espectroscopia Raman, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de permissividade dielétrica, para todas as composições. Comparando estes resultados observa-se uma boa coerência na temperatura de transição, com valores de  $T_c$  muito próximos, obtidos por três técnicas distintas, comprovando que o método de síntese das amostras mostrou-se eficaz e satisfatório.



Tabela 6. 1: Valores para a temperatura de transição de fase  $T_c$  para as amostras do composto  $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$ , obtidos por espectroscopia Raman , DSC e medidas dielétricas.

$Ni_xPb_{1-x}TiO_3$	Raman Tc (K)	DSC Tc (K)	Dielétrica Tc (K)
0.0	763	763	750
0.1	741	738	738
0.2	730	734	727
0.3	718	730	725
0.4	715	734	728
0.5	713	721	723
0.6	726	730	726
0.7	741	735	728
0.8	752	734	739
0.9	758	734	736

Fonte: próprio autor.

Na figura 6.9 é observado que a variação de temperatura,  $\Delta T$ , tem um aumento significativo na região de solução sólida, que vai de 0.0 até  $\sim 0.4$ , comprovando um efeito de desordem estrutural nesta região, que acompanha os resultados obtidos nos espectros Raman. Acima desta região a variação de temperatura diminui novamente, resultado este esperado devido ao fato de termos preferencialmente um composto em  $x \geq 0.5$  Ni

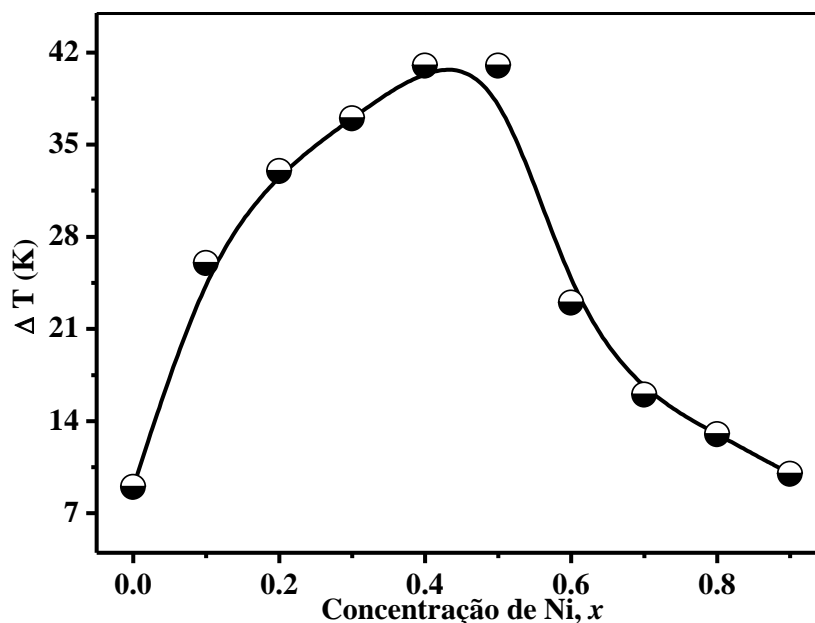


Figura 6. 9: Variação de temperatura  $\Delta T$  em função da concentração de Ni obtidas por medidas de DSC do  $Ni_xPb_{1-x}TiO_3$ .

### 6.3 - Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV foram realizadas com as amostras na forma de pó e também na forma de pastilhas. A figura 6.10 mostra as micrografias das amostras das seguintes composições em forma de pó:  $\text{PbTiO}_3$ , 0.5 Ni, 0.8 Ni e  $\text{NiTiO}_3$ , respectivamente. Observa-se no caso do  $\text{PbTiO}_3$ , que o tamanho das partículas são bem uniformes, tendo em média um tamanho de  $\sim 100$  nm, sendo um indicativo de que temos um composto com uma distribuição homogênea de tamanho de partícula. Até a composição 0.5 Ni, não se observa mudanças muito significativas para o tamanho médio,  $\sim 150$  nm, como pode ser observado na figura 6.10 (b). Para composições acima de 0.5, figura 6.10 (c) e (d), observa-se um aumento no tamanho médio, com partículas bastante heterogêneas, chegando próximo de 850 nm para a amostra do  $\text{NiTiO}_3$ .

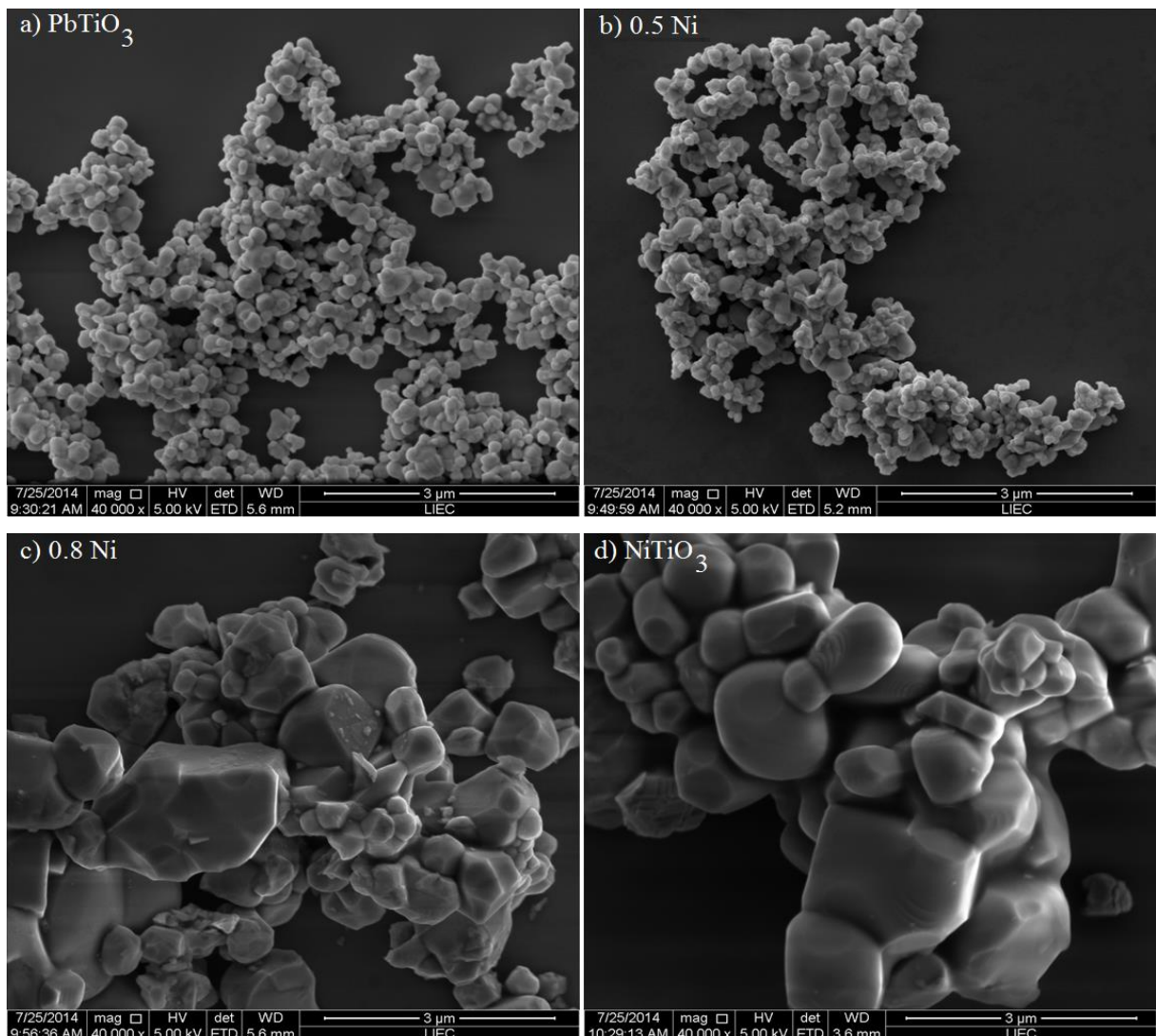


Figura 6. 10: Micrografias das amostras na forma de pó para o PT, 0.5 Ni, 0.8 Ni e NT.

Na figura 6.11 exibe-se o comportamento do tamanho médio de partícula (TMP) para todas as amostras, na forma de pó, em função da concentração de Ni. Como já mencionado, na região até  $\sim 0.5$  o tamanho médio permanece aproximadamente constante, enquanto que acima de 0.5 (compósito) o tamanho médio aumenta significativamente para a fase do  $\text{NiTiO}_3$ , mostrando uma distribuição bastante heterogênea, já para a fase do  $\text{PbTiO}_3$  o TMP também permanece praticamente constante.

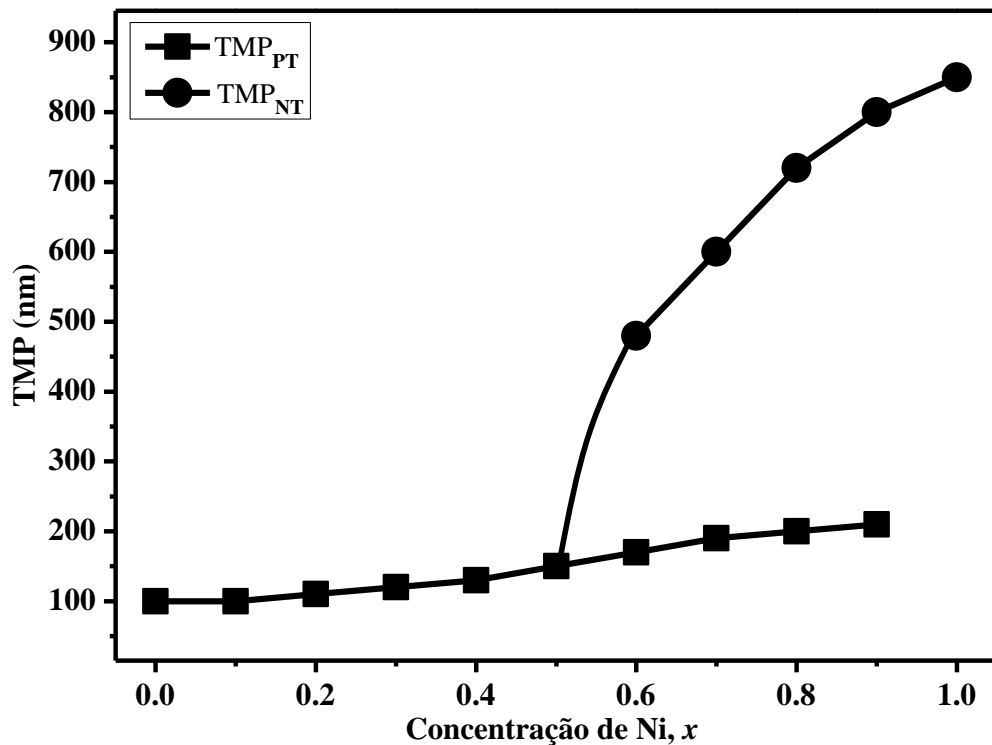


Figura 6. 11: Tamanho médio de partícula para todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ , na forma de pó, em função da concentração de Ni.

Nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14 observam-se as imagens por elétrons espalhados (SE) e também por elétrons retroespalhados (BSE), para as amostras na forma de pastilhas, para algumas composições: 0.3 Ni, 0.5 Ni, 0.7 Ni, respectivamente. Como já mencionado anteriormente, a quantidade de elétrons retroespalhados é proporcional ao número atômico. Pode-se observar, de acordo com o contraste, que as regiões mais claras correspondem a elétrons espalhados pelo Pb enquanto que as regiões mais escuras correspondem a Ni. Observa-se nestas figuras que a morfologia das partículas muda com o aumento da concentração de Ni. Nota-se também claramente que a amostra  $x = 0.5$ , figura 6.13, exibe a formação de um compósito. Este resultado já foi observado e confirmado por outras técnicas experimentais aqui estudadas.

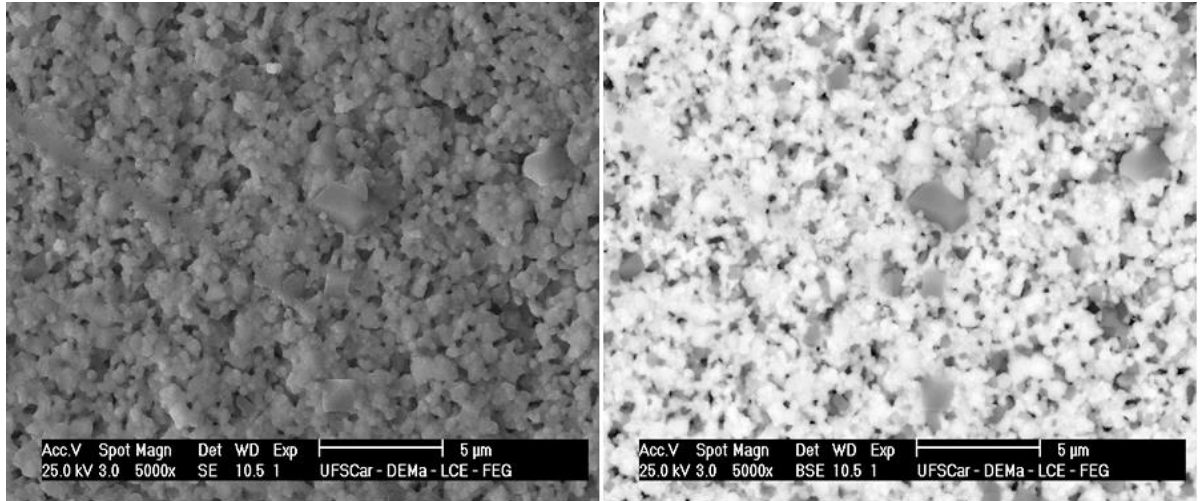


Figura 6. 12: Imagens SE e BSE da pastilha  $x = 0.3$  Ni (temperatura de sinterização 1295 K).

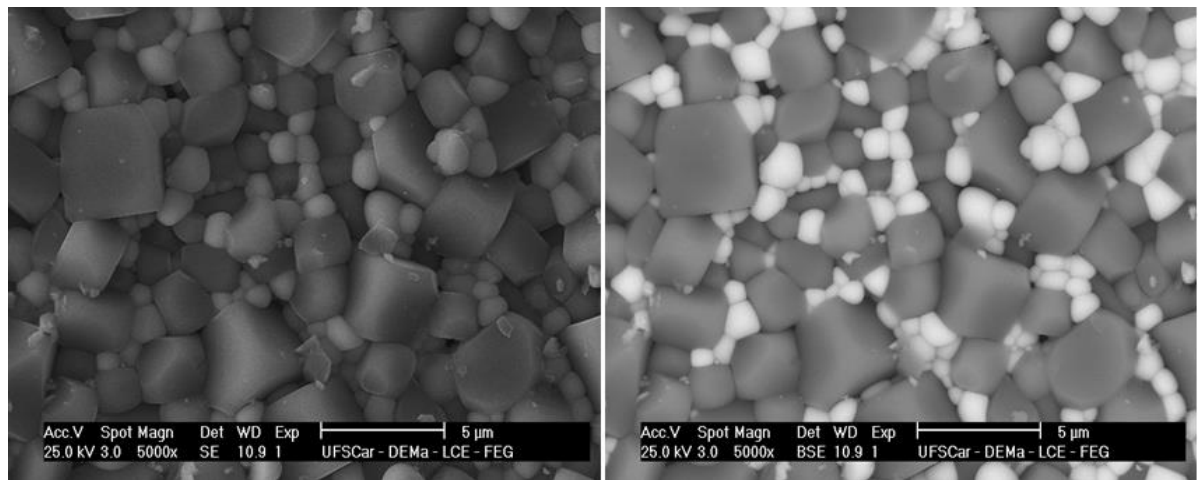


Figura 6. 13: Imagens SE e BSE da pastilha  $x = 0.5$  Ni (temperatura de sinterização 1375 K).

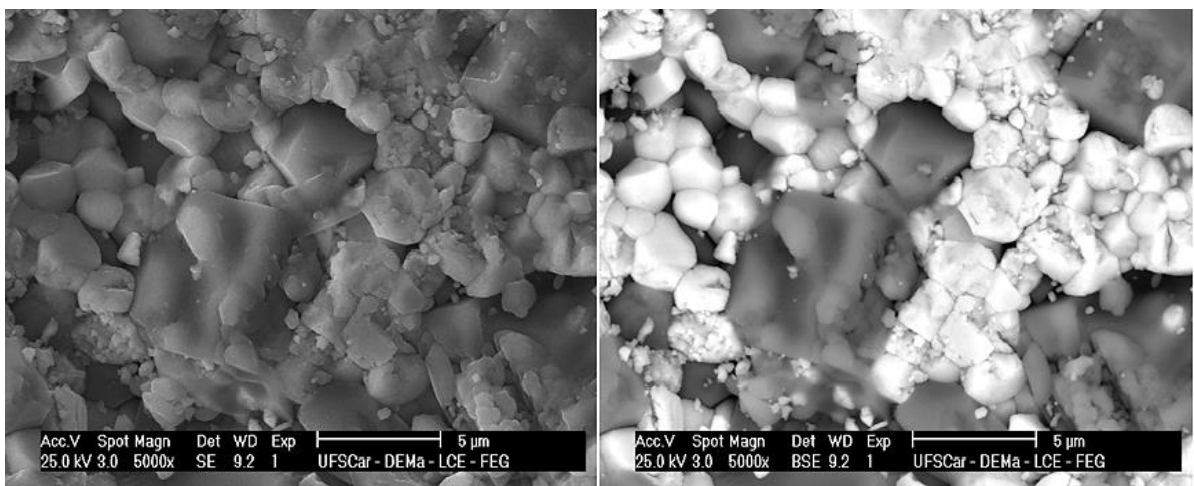


Figura 6. 14: Imagens SE e BSE da pastilha  $x = 0.7$  Ni (temperatura de sinterização 1395 K).

## 6.4 - Medidas de Absorção Ótica por Espectroscopia de UV-Vis

As medidas de absorção ótica foram realizadas em temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro UV-Visível. Através dessas medidas foi possível estimar os valores do *gap* de energia para todas as amostras do composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  aplicando o método de Wood e Tauc<sup>72</sup>, em que o valor de  $h\nu$  no ponto de intersecção da reta tangente com o eixo horizontal representa a energia do *gap*. Na figura 6.15 ilustram-se os espectros de absorção ótica em função da energia do fóton para o  $\text{PbTiO}_3$  e para o  $\text{NiTiO}_3$ . O valor do *gap* de energia estimado para o PT foi de  $\sim 3.0$  eV e para o NT foi de  $\sim 2.2$  eV. Tanto o PT quanto o NT absorvem majoritariamente no ultravioleta, sendo que o NT apresenta uma banda de absorção em  $\sim 1.7$  eV, resultados em boa concordância com a literatura<sup>73; 91</sup>.

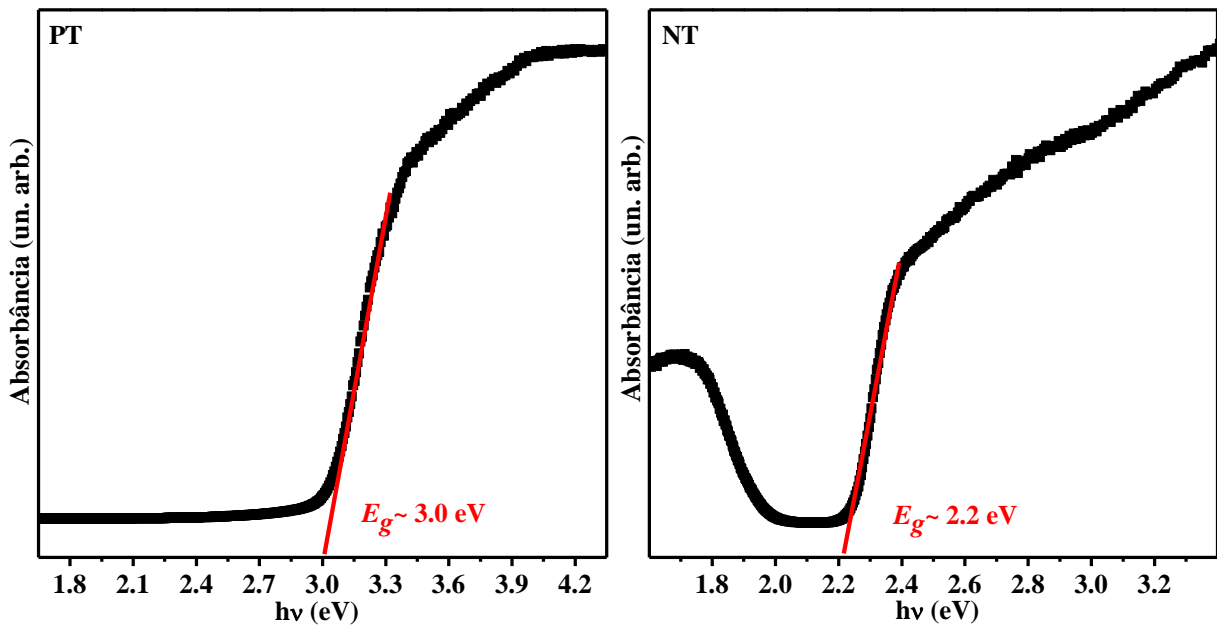


Figura 6. 15: Espectros de absorção ótica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton para o PT e o NT.

Na figura 6.16 são mostradas as curvas de absorção ótica em função da energia do fóton do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Para melhor visualização escolheu-se algumas composições. Nota-se pela figura que as curvas de absorção ótica apresentam um deslocamento para menores energias com a adição do Ni, representando uma diminuição nos valores do *gap* de energia com o aumento da concentração de níquel. Este deslocamento na região com baixa concentração de Ni indica que o composto  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  pode ser interessante para possíveis aplicações uma vez que é possível “sintonizar” a energia do *gap* através do teor de Ni como

um filtro “passa baixa energias”. Por outro lado, para altas concentrações de Ni o material mostra uma faixa em torno de  $\sim 2.1$  eV que pode ser considerado como um filtro óptico tipo “passa banda”. Este efeito de “filtro” fica evidente quando representado na forma de um mapa bidimensional, como na figura 6.17.

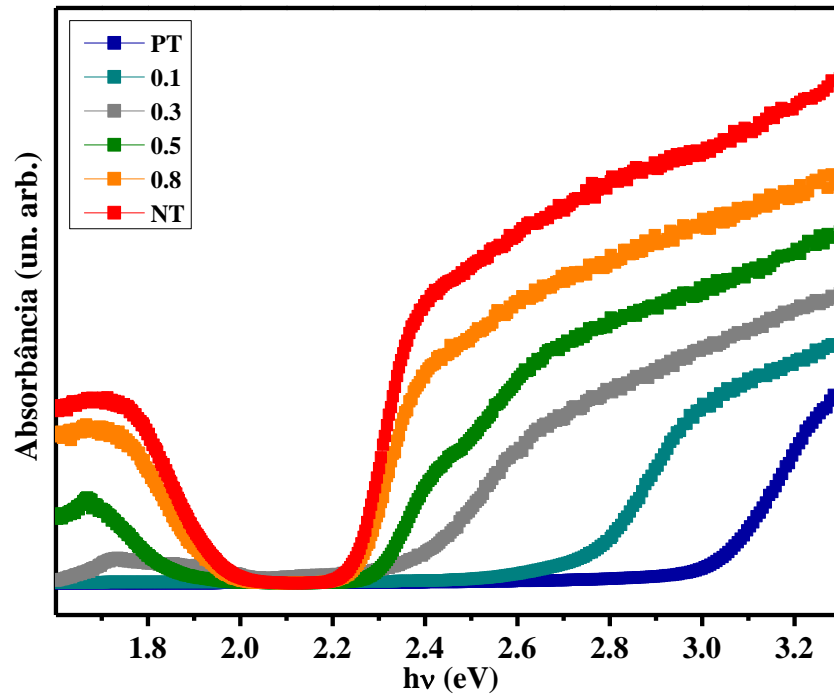


Figura 6. 16: Espectros de absorção óptica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton para diferentes concentrações do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

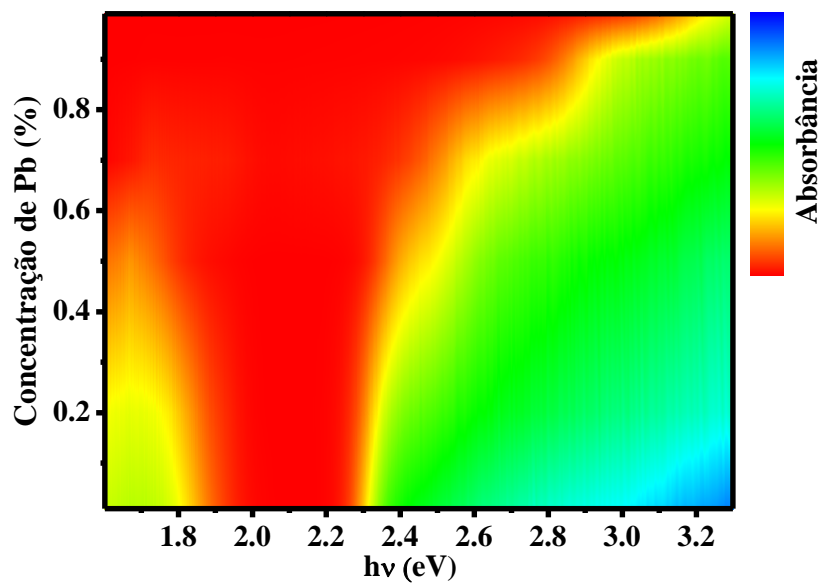


Figura 6. 17: Mapa das curvas de absorção óptica das amostras na forma de pó em função da energia do fóton com relação à concentração de Pb.

A figura 6.18 exibe os valores estimados para o *gap* de energia de todas as amostras do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Observa-se que o *gap* de energia do  $\text{PbTiO}_3$  diminui com o aumento da concentração de Ni. De acordo com estas medidas é possível reafirmar que na região preferencialmente de solução sólida, com  $x \leq 0.4$ , ocorre a substituição atômica do Pb por Ni. Além disto, pode-se observar que na região em que  $x > 0.6$ , região de composto, os valores do *gap* de energia são aproximadamente constantes, em torno de  $\sim 2.2$  eV *gap* do NT, como seria de esperar.

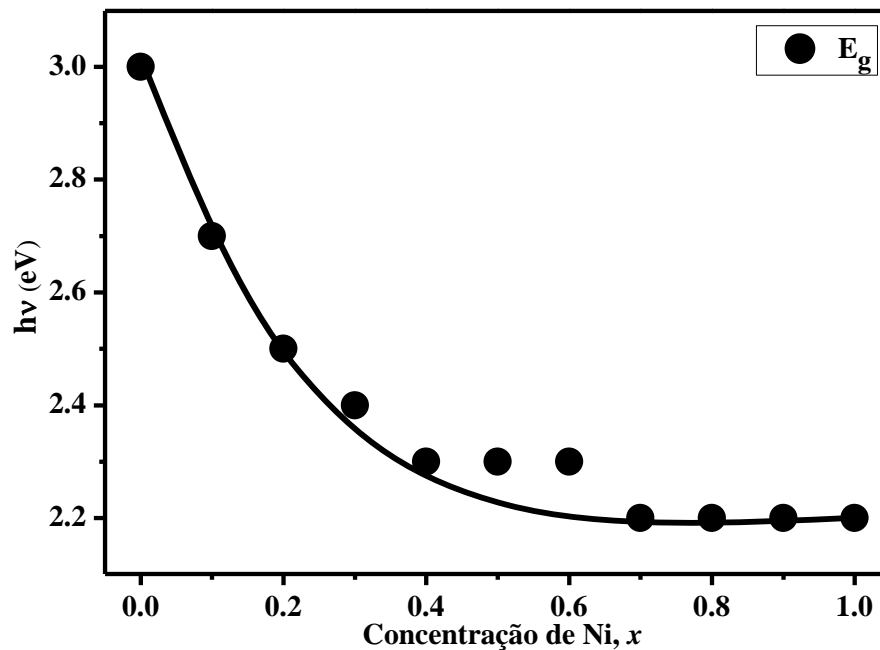


Figura 6. 18: Valores do *gap* de energia das amostras na forma de pó do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  em relação a concentração de Ni medidas por absorção óptica.

## 6.5 - Caracterização Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) foram realizadas em função da temperatura, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar com a colaboração do professor Dr. Alexandre Gualdi do departamento de Física, mantendo-se o mesmo valor do campo magnético aplicado para todas as amostras, 50 Oe. Com essas medidas foi possível obter a temperatura de Néel,  $T_N$ .

Nas figuras 6.19 e 6.20 são mostradas as curvas da susceptibilidade magnética, *Zero Field Cooling* e *Field Cooling* (ZFC-FC), em função da temperatura para o NT e para as amostras ímpares na forma de pó do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ . O valor obtido para a  $T_N$  do NT está de acordo com que é relatado na literatura<sup>11</sup>.

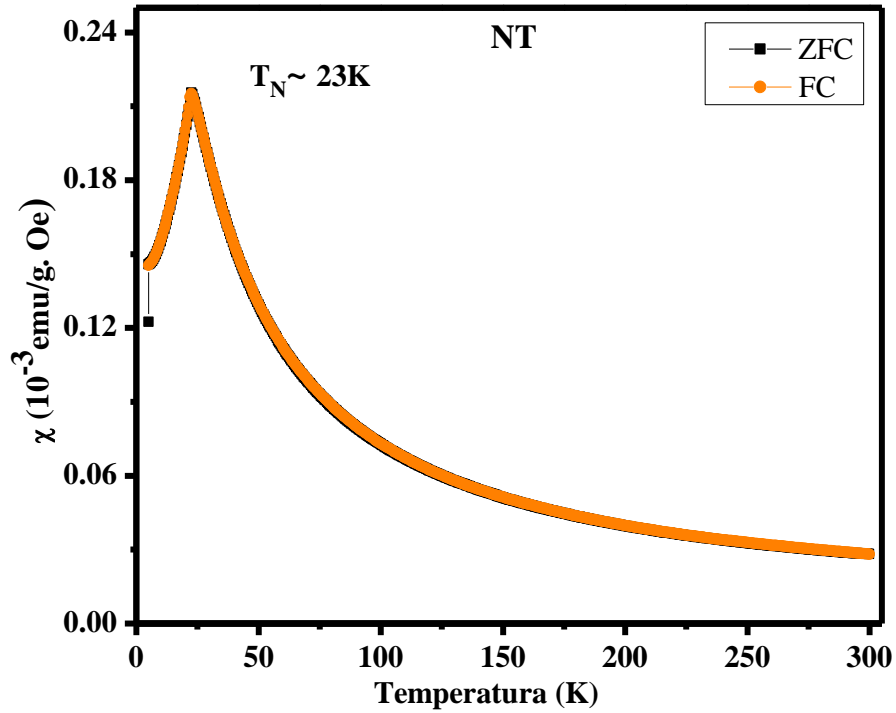


Figura 6. 19: Susceptibilidade magnética do NiTiO<sub>3</sub> em função da temperatura.

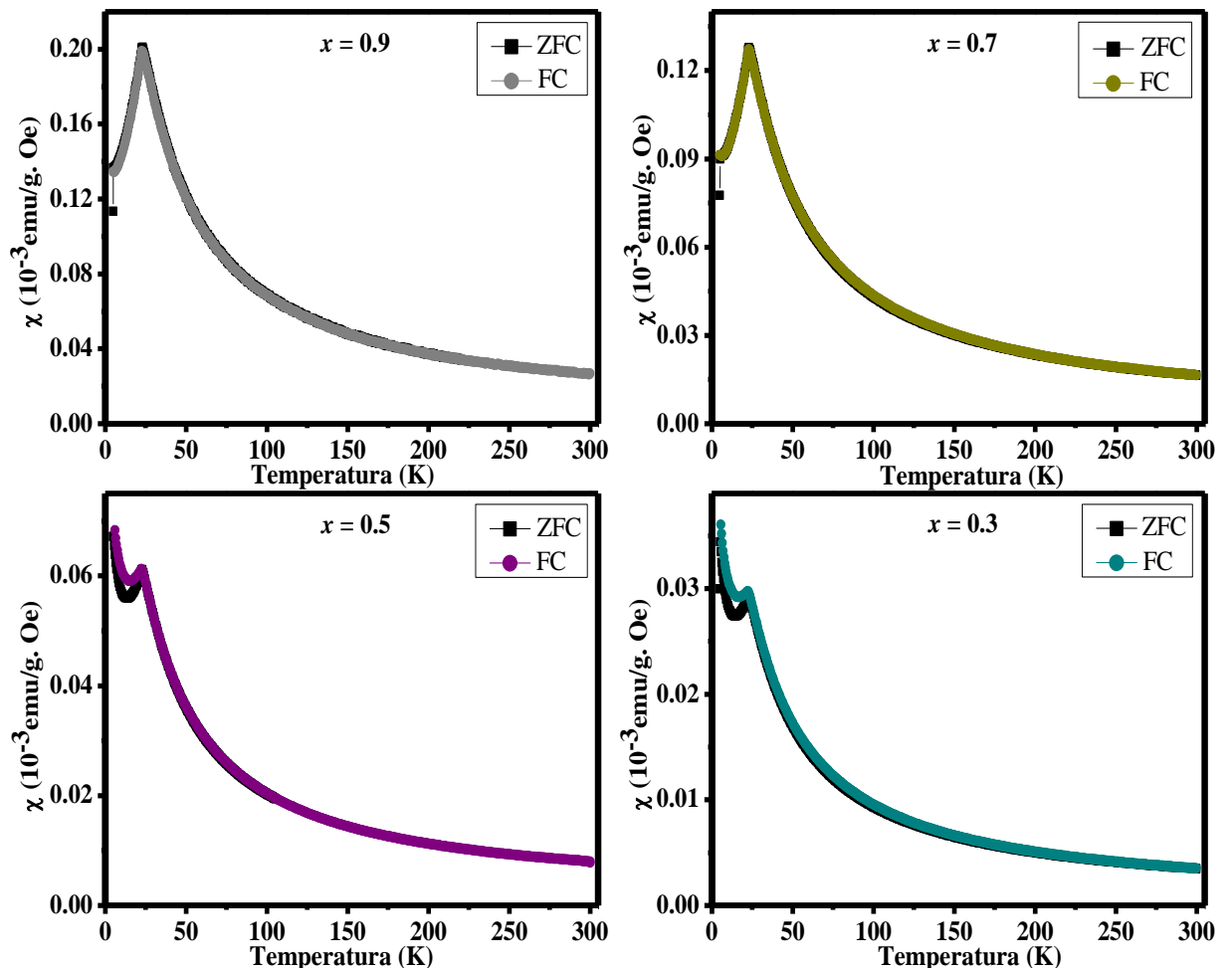


Figura 6. 20: Susceptibilidade magnética para as amostras ímpares em função da temperatura.



Na figura 6.21 são mostradas apenas as curvas de susceptibilidade magnética FC em função da temperatura para todas as concentrações. Pode-se observar que o  $\text{PbTiO}_3$  apresenta um comportamento diamagnético. Para as amostras com  $x = 0.1$  e  $0.2$  Ni, observou-se um comportamento paramagnético. Nestas concentrações,  $0.1$  e  $0.2$ , o níquel entra majoritariamente na rede, substituindo o chumbo. Para as amostras com concentrações acima de  $0.3$  Ni, observa-se um aumento no valor de susceptibilidade magnética, proporcional ao aumento da concentração de níquel. A partir de  $0.3$  Ni é possível observar uma transição antiferromagnética<sup>11</sup> em torno de  $23$  K. O aumento da susceptibilidade magnética em baixa temperatura foi explicado por Yuvaraj<sup>92</sup> e foi relacionado principalmente ao efeito do tamanho de grão. Neste trabalho, este aumento deve estar relacionado com a quantidade de Ni: para baixas concentrações, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  está suficientemente diluído na matriz de  $\text{PbTiO}_3$ , impedindo o ordenamento antiferromagnético. Por outro lado, em concentrações mais altas, principalmente na região de compósito, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estão suficientemente próximos, facilitando o acoplamento. Não foram observadas alterações significativas na temperatura de transição de Neél.

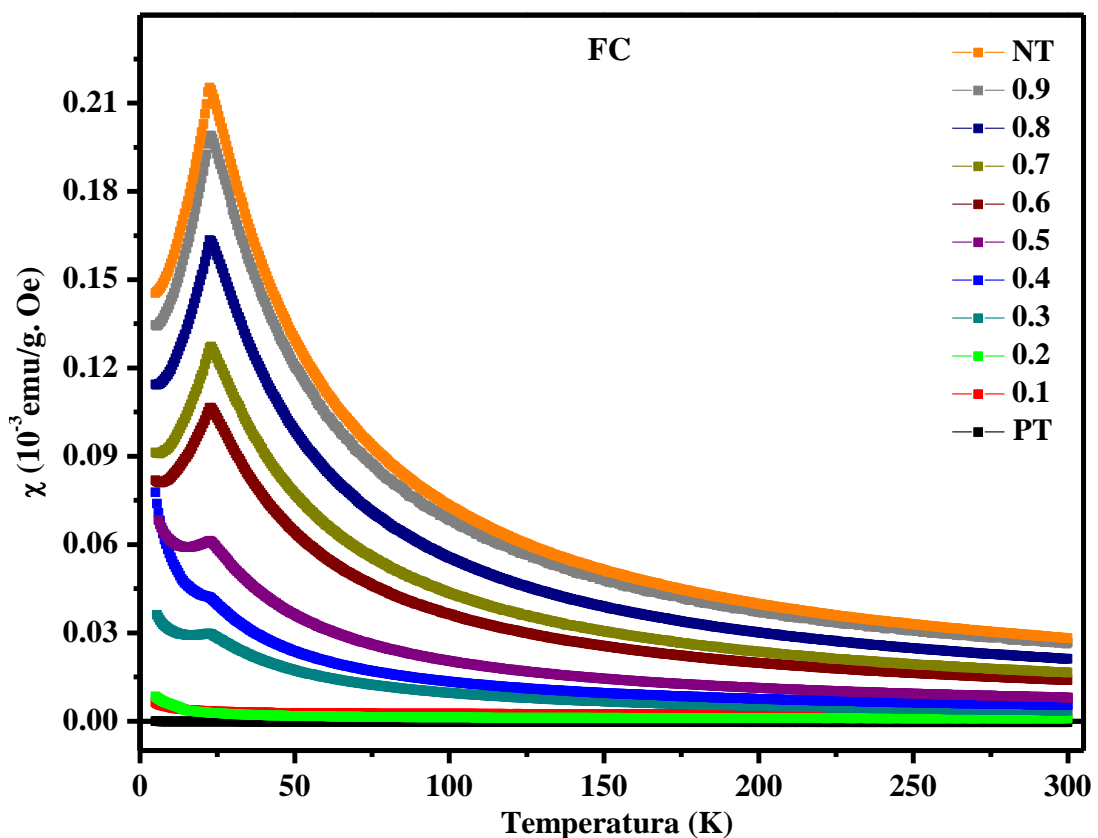


Figura 6. 21: Susceptibilidade magnética em função da temperatura das amostras na forma de pó para diferentes concentrações de Ni.

As figuras 6.22 e 6.23 (ampliação) mostram os resultados para a magnetização em função do campo magnético (M-H) a 300 K. É possível observar um comportamento de um paramagnético para concentrações abaixo de 0.4 Ni. Um aumento na magnetização remanente é observado para  $x > 0.4$ , caracterizando uma resposta ferromagnética fraca. Esta resposta ferromagnética é devido à interação entre íons  $\text{Ni}^{2+}$  e os átomos de oxigênio<sup>92</sup>. Nesta região ( $x > 0.4$ ), como já foi mencionado anteriormente tem-se um composto. Assim, nessa região de composições, observa-se os dois ordenamentos coexistindo, elétrico (PT) e o magnético (NT).

Na figura 6.24 pode-se observar que os valores referentes à magnetização remanente corroboram os resultados obtidos por espectroscopia Raman: na região com  $x < 0.4$  o modo E (1TO) “*soft mode*” apresenta uma diminuição no número de onda, onde a magnetização remanente é nula, o que indica que não há ordenamento magnético. Enquanto que para  $x > 0.4$ , tem-se um aumento na magnetização remanente, região onde os valores para o número de onda não são completamente recuperados, que indica alguma interação entre as fases do PT e do NT.

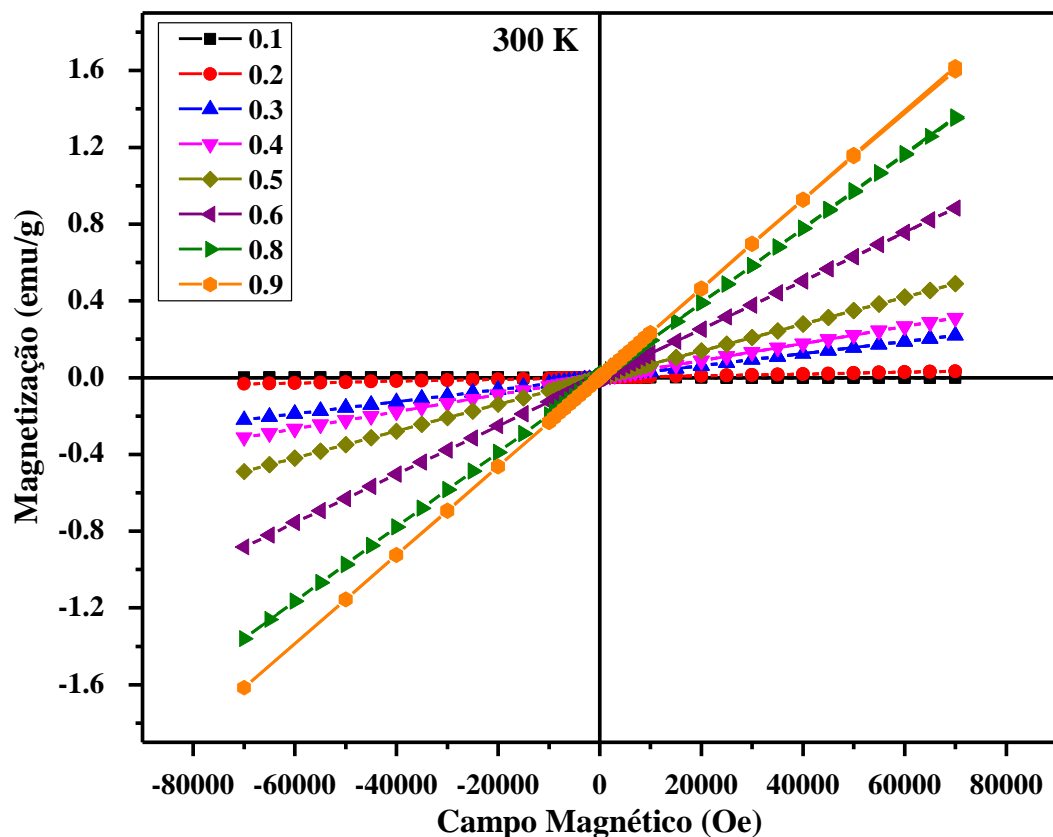


Figura 6. 22: Comportamento da magnetização em função do campo magnético a 300 K das amostras na forma de pó em função da concentração.

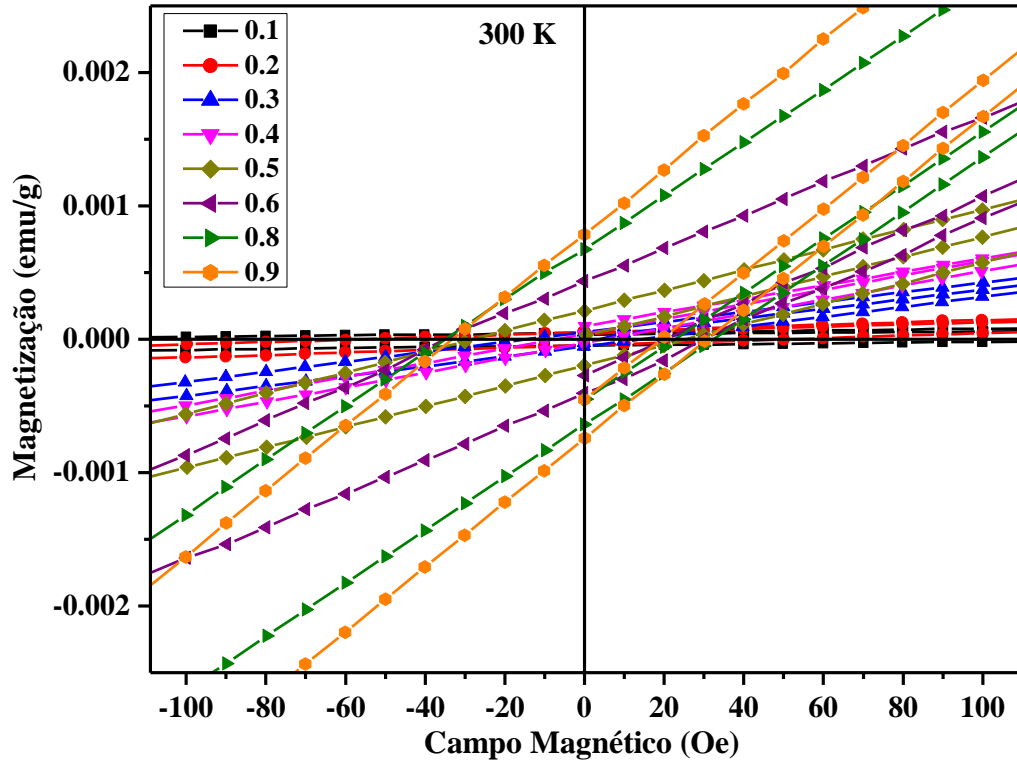


Figura 6. 23: Comportamento da magnetização em função do campo magnético a 300 K das amostras na forma de pó em função da concentração.

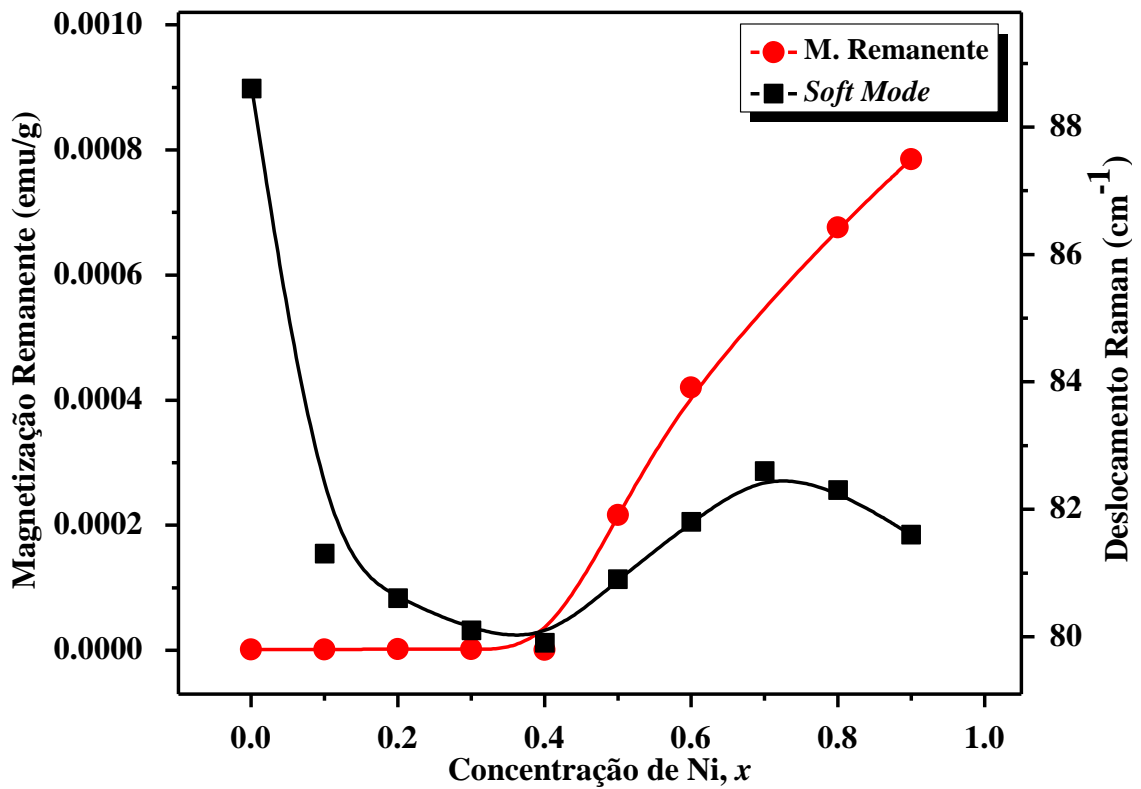


Figura 6. 24: Magnetização remanente e posição do “soft mode” em função da concentração de Ni.

## CONCLUSÕES

---

A síntese do  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  obtida neste trabalho através do processo de reação de estado sólido mostrou-se muito eficaz e satisfatória com excelentes resultados, tanto no estudo de suas propriedades físicas, quanto no controle e produção das amostras. Observou-se uma coerência entre os resultados de espectroscopia Raman e difração de raios X, onde a posição do “*soft mode*” e o fator de tetragonalidade  $c/a$  em função da concentração do Ni tiveram comportamentos que se complementam. Apresentando a formação preferencialmente de uma solução sólida para teores de Ni com  $x \leq 0.4$  Ni, sendo majoritariamente em 0.1 e 0.2 Ni, com a redução concomitante do número de onda do modo E (1TO) e do fator de tetragonalidade, que influenciam diretamente na temperatura de transição de fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica, temperatura de Curie. Para concentrações superiores a 0.4 Ni, observou-se a formação preferencial de um composto  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{NiTiO}_3$ , denunciada pelo fato de que nessa região, há a recuperação dos valores do fator de tetragonalidade e do número de onda do modo E (1TO). A mudança de comportamento de solução sólida para composto pode ser atribuída principalmente à diferença do raio cristalino entre  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\sim 1.63 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\sim 0.83 \text{ \AA}$ ).

Foi observado que as propriedades físicas de um material sintetizado a partir de outros materiais conhecidos podem ter três comportamentos diferentes dependendo dos materiais precursores e condições de síntese: solução sólida, composto ou simples mistura de fase. Assim, o conhecimento desse comportamento é de primordial importância, pois determina como serão as propriedades físicas finais. A espectroscopia Raman mostrou de um modo direto como testar estas três possibilidades para os materiais à base de PT, devido à existência de um modo mole E (1TO), a sua posição do pico e largura à meia altura são ambos altamente sensíveis a alterações atômicas e pode, portanto, ser utilizado como uma sonda. A posição do pico e/ou a largura à meia altura mostrou ser muito sensível a alterações quando o material forma uma solução sólida, menos sensível quando o comportamento é composto e completamente insensível à mistura de fase.

A espectroscopia Raman mostrou-se também bastante eficiente no controle de síntese de materiais do tipo  $\text{ATiO}_3$ , ao analisar a evolução do número de onda de um pico em  $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ , com algumas medidas em função da temperatura, sendo possível distinguir se o material reagiu completamente, gerando a fase desejada.

Para as medidas de temperatura de transição os resultados mostraram boa coerência, com valores de  $T_c$  muito próximos aos obtidos por três técnicas distintas (espectroscopia Raman, DSC e permissividade dielétrica). A temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica diminuiu com a substituição do Ni até  $x = 0.5$ . Acima de 0.5 Ni a temperatura volta a aumentar até um valor muito próximo da temperatura inicial em  $x = 0.9$  Ni. Foi observado que a temperatura de transição de fase, nas medidas dielétricas, não varia com a mudança de frequência. Neste caso, todas as amostras apresentaram comportamento de um ferroelétrico normal, onde a permissividade máxima não apresenta dispersão com a frequência do campo elétrico aplicado.

As medidas de DSC observando a variação de temperatura,  $\Delta T$ , também corroboram os resultados de desordem estrutural obtidos pelo espectro Raman, tendo um aumento significativo na região de solução sólida, que vai de 0.0 até  $\sim 0.4$ . Acima desta região a variação de temperatura diminui novamente, resultado este esperado devido ao fato de termos um composto em  $x \geq 0.5$  Ni.

As propriedades óticas deste sistema mostraram uma diminuição nos valores do *gap* de energia com o aumento da concentração de níquel, sendo caracterizado como um “filtro” ótico, cuja região de máxima absorção pode ser controlada pelo teor de Ni.

O tamanho médio de partícula (TMP) apresentou um comportamento homogêneo na região com  $x \leq 0.5$  Ni, ou seja, permaneceu praticamente constante enquanto, na região acima de 0.5 (composto) o tamanho médio aumentou significativamente para a fase do  $\text{NiTiO}_3$ , mostrando uma distribuição bastante heterogênea, já para a fase do  $\text{PbTiO}_3$  o TMP permaneceu praticamente constante.

Nas propriedades magnéticas foi observado que o  $\text{PbTiO}_3$  apresenta um comportamento diamagnético. Para as amostras com  $x = 0.1$  e  $0.2$  Ni, observou-se um comportamento paramagnético. Para as amostras com concentrações acima de  $0.3$  Ni, observou-se um aumento no valor de susceptibilidade magnética, proporcional ao aumento da concentração de níquel. Um aumento na magnetização remanente foi observado para  $x > 0.4$ , caracterizando uma resposta ferromagnética fraca, ou seja, antiferromagnética. Não foram observadas alterações significativas na temperatura de transição de Neél, indicando que esta transição está relacionada com  $\text{NiTiO}_3$ , como seria de esperar.

Portanto, a substituição atômica de Pb por Ni em  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  mostrou ser muito rica em termos de mudanças de propriedades físicas: é possível adequar o comportamento do material resultante como uma solução sólida (sendo permitida a substituição dos átomos de Pb por Ni) ou um compósito. Estes resultados são importantes para os dispositivos que utilizam combinações de materiais ferroelétricos-dielétricos, uma vez que as soluções sólidas podem melhorar as perdas dielétricas, enquanto os compósitos permitem reduzir a constante dielétrica, útil para dispositivos que operam na região de micro-ondas. Além disso, observou-se que a temperatura de Curie pode também ser sintonizada entre 763 K e 713 K em ambas as regiões, com um mínimo para  $x \sim 0.5$ .

## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> WANG, J. et al. Mechanochemical Synthesis of 0.9 Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>) O<sub>3-0.1</sub> PbTiO<sub>3</sub> from Mixed Oxides. **Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 210-213, 1999.
- <sup>2</sup> HEZHOU, Y.; LIU, X. Y.; HONG, H. Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding - a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 200, n. 1, p. 12-24, 2008.
- <sup>3</sup> SANTOS, L. P. S. D. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 2002. 57 f., Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- <sup>4</sup> SHIRANE, G.; PEPINSKY, R.; FRAZER, B. X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica**, v. 9, n. 2, p. 131-140, 1956.
- <sup>5</sup> HAUN, M. J. et al. Thermodynamic theory of PbTiO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 8, p. 3331-3338, 1987.
- <sup>6</sup> WRIGHT, J. S.; FRANCIS, L. F. Phase development in Si modified sol-gel-derived lead titanate. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 07, p. 1712-1720, 1993.
- <sup>7</sup> YOURDKHANI, A.; CARUNTU, G. Characterization of the microstructural and piezoelectric properties of PbTiO<sub>3</sub> thin films synthesized by liquid-phase deposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 30, p. 14797-14805, 2011.
- <sup>8</sup> DHARMARAJ, N. et al. Nickel titanate nanofibers by electrospinning. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, n. 1, p. 5-9, 2004.
- <sup>9</sup> PHANI, A. R.; SANTUCCI, S. Structural characterization of nickel titanium oxide synthesized by sol-gel spin coating technique. **Thin Solid Films**, v. 396, n. 1, p. 1-4, 2001.
- <sup>10</sup> WANG, J.-L. et al. Synthesis and characterization of NiTiO<sub>3</sub> yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency. **Powder Technology**, v. 235, p. 303-306, 2013.

- 11 HELLER, G. S. et al. Antiferromagnetism in NiTiO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 4, p. 1033-1034, 1963.
- 12 BELLAM, J. B. et al. Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped NiTiO<sub>3</sub> thin films prepared by a co-sputtering process. **Rsc Advances**, v. 5, n. 14, p. 10551-10559, 2015.
- 13 YUAN, P.-H. et al. Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> powders for degradation of humic acid in water. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 19, n. 4, p. 372-376, 2012.
- 14 FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO<sub>3</sub> structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 4, p. 2074-2085, 1988.
- 15 FABRITCHNYI, P. B. et al. Mössbauer characterization of 119 Sn<sup>4+</sup> Dopant ions in the antiferromagnetic ilmenite NiTiO<sub>3</sub>. **Solid State Communications**, v. 149, n. 37, p. 1535-1538, 2009.
- 16 OSMOND, W. P. Magnetic exchange interactions in ilmenites' MeTiO<sub>3</sub> (Me= Mn, Fe, Co and Ni). **British Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 11, p. 1377-1382, 1964.
- 17 MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Tailored Dielectric Properties and Tunability of Lead Free Relaxor Ba (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>) O<sub>3</sub>: MgO Composites. **Ferroelectrics**, v. 361, n. 1, p. 84-91, 2007.
- 18 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
- 19 DE OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- 20 BLINC, R. Ferroelectrics 1966-2001: an overview. **Ferroelectrics**, v. 267, n. 1, p. 3-22, 2002.
- 21 UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. 2. ed. :CRC press, 2009.
- 22 LUPASCU, D.; RÖDEL, J. Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, n. 10, p. 882-898, 2005.
- 23 LENTE, M. H.; PÓVOA, J. M.; EIRAS, J. A. The process of polarization in PZT ceramics. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 61-66, 2000.



- 24 ZHANG, S.; LI, F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals: Status and perspective. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 3, p. 031301, 2012.
- 25 GUARANY, C. A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**. 2009. 150 f., Tese (Doutorado em Física) - Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- 26 CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 1, p. 241-267, 1987.
- 27 MARQUES, M. I. et al. Redistribution of Random Nanoregions in Polarized Relaxor Ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 369, n. 1, p. 179-184, 2008.
- 28 NAVROTSKY, A.; WEIDNER, D. J. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. **Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series**, v. 45, 1989.
- 29 FREITAS, G. F. G. et al. Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Applied Physics A**, v. 78, n. 3, p. 355-358, 2004.
- 30 PARIS, E. C. **Estudo da Influência do Sm e Er em Cerâmicas de PbTiO<sub>3</sub>**. 2005. 238 f., Tese (Doutorado em Físico-Química) - Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 31 Disponível em: [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/Perovskite.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/Perovskite.JPG)>. Acesso em: 01 fev. 2017.
- 32 GOLDSCHMIDT, V.; VIDENSKAPS-AKAD, S.; OSLO, I. Tolerance factor. **Mat. Nat. K18**, 1926.
- 33 SILVA, E. N. **Propriedades Vibracionais de Perovskitas Complexas Ordenadas**. 2008. 181 f. SILVA, Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- 34 DE LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.
- 35 TICHÝ, J. et al. **Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials**. Springer, 2010.
- 36 PALKAR, V. R.; PURANDARE, S. C.; PINTO, R. Ferroelectric thin films of PbTiO<sub>3</sub> on silicon. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 1, p. R1-R18, 1999.

- 37 LEAL, S. H. et al. Structural and morphological characteristics of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  powders obtained by polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 21-29, 2010.
- 38 DE LAZARO, S. et al. Structural and electronic properties of  $\text{PbTiO}_3$  slabs. **Surface Science**, v. 552, p. 149-159, 2004.
- 39 SAFARI, A.; AKDOGAN, E. K. **Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications**. Springer, 2008.
- 40 Atoms, Version 6.1. Shape Software, Kingsport, USA. 2003.
- 41 RAYMOND, K. N.; WENK, H. R. Lunar ilmenite (refinement of the crystal structure). **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 30, n. 2, p. 135-140, 1971.
- 42 WU, X. et al. Iron oxidation state of  $\text{FeTiO}_3$  under high pressure. **Physical Review B**, v. 79, n. 9, p. 094106, 2009.
- 43 SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. 4. ed. CRC press, 2012.
- 44 Disponível: [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/Ilmenite\\_bond.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/Ilmenite_bond.JPG). Acesso em: 01 fev. 2017.
- 45 TAYLOR, D. J.; FLEIG, P. F.; PAGE, R. A. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing. **Thin Solid Films**, v. 408, n. 1, p. 104-110, 2002.
- 46 BOYSEN, H.; LERCH, M. Order parameter coupling and Debye-Waller factor at the phase transition in  $\text{NiTiO}_3$ . **Phase Transitions: A Multinational Journal**, v. 59, n. 1-3, p. 1-24, 1996.
- 47 MURUGAN, A. V. et al. Phase evolution of  $\text{NiTiO}_3$  prepared by coprecipitation method. **Materials Letters**, v. 60, n. 15, p. 1791-1792, 2006.
- 48 SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923.
- 49 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.

- 50 LANDSBERG, G.; MANDELSTAM, L. A new occurrence in the light diffusion of crystals. **Naturwissenschaften**, v. 16, p. 557-558, 1928.
- 51 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Unesp, 2008.
- 52 KLEMENS, P. G. Anharmonic decay of optical phonons. **Physical Review**, v. 148, n. 2, p. 845-848, 1966.
- 53 BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1928-1934, 1983.
- 54 RAMAN, C. V.; NEDUNGADI, T. M. K. The  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz. **Nature**, v. 145, n. 3665, p. 147-147, 1940.
- 55 LYDDANE, R. H.; SACHS, R. G.; TELLER, E. On the polar vibrations of alkali halides. **Physical Review**, v. 59, n. 8, p. 673-676, 1941.
- 56 COCHRAN, W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. **Physical Review Letters**, v. 3, n. 9, p. 412-414, 1959.
- 57 ANDERSON, P. W. Fizika dielektrikov. **Akad. Nauk SSSR, Moscow**, 1960.
- 58 COCHRAN, W.; COWLEY, R. A. Dielectric constants and lattice vibrations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 5, p. 447-450, 1962.
- 59 GALZERANI, J. C. **Estudo das transições de fase dos cristais de SrTiO<sub>3</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> por espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho**. 1980. 228 p., Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- 60 MACHADO, M. A. C. **Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do PbTiO<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> Induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura**. 2007. 172 f., Tese (Doutorado em Física) - Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 61 VEGARD, L. XV. Die Röntgenstrahlen im dienste der erforschung der materie. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 67, n. 1-6, p. 239-259, 1928.

- 62 MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$  (R= La, Ba)**. 2011. 185 p., Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 63 CHAUDHARI, V. A.; BICHILE, G. K. Synthesis, structural, and electrical properties of pure  $PbTiO_3$  ferroelectric ceramics. **Smart Materials Research**, v. 2013, p. 1-9, 2013.
- 64 LI, T. et al. Conductivity relaxation in  $NiTiO_3$  at high temperatures. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 8, p. 1728-1731, 2013.
- 65 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 66 CRYOSYSTEMS, O. Crystallographica Search-Match. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 379-380, 1999.
- 67 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.
- 68 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico**, 1994.
- 69 MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. D. R. **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Artliber, 2004.
- 70 WENDLANDT, W. W. **Thermal methods of analysis**. New York: Wiley, 1974.
- 71 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fase**. São Paulo; Artliber, 2007.
- 72 WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 73 RUIZ-PRECIADO, M. A. et al. Comparison of nickel titanate ( $NiTiO_3$ ) powders synthesized by sol-gel and solid state reaction. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 37, p. 171-178, 2015.
- 74 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

- 75 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- 76 DA COSTA, R. C.; RODRIGUES, A. D.; PIZANI, P. S. Phase mixture, solid solution or composite: Raman scattering analyses of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $(\text{NiTiO}_3)_x+(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 697, p. 68-71, 2017.
- 77 OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase,  $\text{TiO}_2$ . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 7, n. 6, p. 321-324, 1978.
- 78 BURGIO, L.; CLARK, R. J. H.; FIRTH, S. Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite ( $\text{PbO}_2$ ), of lead pigments and of their degradation products. **Analyst**, v. 126, n. 2, p. 222-227, 2001.
- 79 LUO, C. et al. Preparation of porous micro-nano-structure  $\text{NiO}/\text{ZnO}$  heterojunction and its photocatalytic property. **RSC Advances**, v. 4, n. 6, p. 3090-3095, 2014.
- 80 BURNS, G.; SCOTT, B. A. Raman Studies of Underdamped Soft Modes in  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review Letters**, v. 25, n. 3, p. 167-170, 1970.
- 81 BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites:  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 7, n. 7, p. 3088-3101, 1973.
- 82 LOPES, K. P. et al.  $\text{NiTiO}_3$  powders obtained by polymeric precursor method: synthesis and characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, n. 1, p. 327-332, 2009.
- 83 WANG, C.-H. et al. Assignment of Raman-active vibrational modes of  $\text{MgTiO}_3$ . **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 3, p. 034112, 2008.
- 84 CHEHAIDAR, A. et al. Multiple-order Raman scattering and the density of vibrational states in a-GaAs. **Physical Review B**, v. 50, n. 8, p. 5345-5351, 1994.
- 85 RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625-629, 1981.
- 86 DA COSTA, R. C. et al. Atomic substitution effects on the structural and vibrational properties of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ : X-ray diffraction and Raman scattering investigations. **AIP Advances**, v. 5, n. 7, p. 077113-077113-7, 2015.

- 87 SANJURJO, J. A.; LOPEZ-CRUZ, E.; BURNS, G. High-pressure Raman study of zone-center phonons in  $\text{PbTiO}_3$ . **Physical Review B**, v. 28, n. 12, p. 7260-7268, 1983.
- 88 RODRIGUES, A. M. et al. Structural and dynamic properties of vitreous and crystalline barium disilicate: molecular dynamics simulation and Raman scattering experiments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 43, p. 435301-435301-10, 2016.
- 89 DU, Y. L.; DENG, Y.; ZHANG, M. S. Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 11, p. 2405-2408, 2006.
- 90 DA COSTA, R. C. et al. Raman scattering and phonon anharmonicity as a tool for assisting  $\text{TiO}_2$ -based ceramics synthesis. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 116-120, 2017.
- 91 ZHOU, W. et al. Optical band-gap narrowing in perovskite ferroelectric  $\text{ABO}_3$  ceramics (A= Pb, Ba; B= Ti) by ion substitution technique. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13389-13392, 2015.
- 92 YUVARAJ, S. et al. Investigations on the temperature dependent electrical and magnetic properties of  $\text{NiTiO}_3$  by molten salt synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1110-1116, 2013.

## Apêndice 1 – Trabalhos Publicados Durante o Período de Doutorado

1) DA COSTA, R. C. et al. Atomic substitution effects on the structural and vibrational properties of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ : X-ray diffraction and Raman scattering investigations. **AIP Advances**, v. 5, n. 7, p. 077113-077113-7, 2015.

2) DA COSTA, R. C. et al. Raman scattering and phonon anharmonicity as a tool for assisting  $\text{TiO}_2$ -based ceramics synthesis. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 116-120, 2017.

3) DA COSTA, R. C.; RODRIGUES, A. D.; PIZANI, P. S. Phase mixture, solid solution or composite: Raman scattering analyses of  $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $(\text{NiTiO}_3)_x+(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 697, p. 68-71, 2017.